

呉工業試験場報告

No. 18

August, 1975

目 次

一 輯 文

- | | | |
|---|--|----|
| 1. ステンレス鋼の穴あけ加工における切削温度について | 南良良祐, 平田敏明 | 1 |
| 2. 吸音キャビネットの試作研究 | 新波信雄 | 7 |
| 3. 現場向き簡易弾性荷重計の試作 | 永山博夫 | 10 |
| 4. 高炭素鋼の割れ限界について | 鈴木 寛, 土取 功, 加城正義 | 12 |
| 5. 浸炭硬化層とかたさ測定値の相関性 | 鈴木 寛, 加城 正義 | 15 |
| 6. 構造用鋼の衝撃破面について | 横山宏樹, 新田 明, 鈴木 寛, 土取 功
加城 正義 | 19 |
| 7. オースフォームによるやすり用日立たがねの試作 | 土取 功, 吉岡善一, 加城正義 | 25 |
| 8. やすりの無酸仕上げに関する研究 | 加城正義, 土取 功, 清水達磨, 内藤達也
東正十郎, 石田 節 | 30 |
| 9. 溶液法による金属分析について | 蔵本範雄 | 35 |
| 10. ROによるNiメッキ液回収実験 | 祝岡 秀, 田谷征雄, 酒井隆司, 清水達磨
木原 博 | 40 |
| 11. イオン交換膜によるジンケート浴回収水処理実験 | 酒井隆司, 清水達磨, 田谷征雄, 祝岡 秀
木原 博 | 45 |
| 12. 混合廃プラスチックの熱分解とその生成物 | 高崎宗利, 好満芳邦, 関 守雄, 山根康男 | 52 |
| 13. 塩化ビニール樹脂を含む廃プラスチックの熱分解について | 関 守雄, 好満芳邦, 山根康男, 高崎宗利 | 64 |
| 14. 混合廃プラスチックの熱分解における触媒の開発とそれらの添加効果について | 好満芳邦, 高崎宗利, 山根康男, 関 守雄 | 69 |
| 15. 有害物質としての鉛ヒュームの発生と作業環境に及ぼす影響について | 好満芳邦, 横山宏樹, 山根康男, 永富 精
土取 功, 鈴木 寛, 新田 明, 加城正義 | 77 |
| 16. 交流ポーラログラフ法によるアルミニウム合金中の亜鉛の分析法 | 渡部英雄, 広和 尚, 田谷征雄 | 83 |
| 17. レチノイド砥石用樹脂強化グラスクロスのクロースド化と有効利用に関する研究 (大要) | 東正十郎, 関 守雄, 高崎宗利, 大下 巖 | 87 |
| 18. アルカリ吸収法による窒素酸化物の処理について | 山根康男, 好満芳邦, 山本俊文, 上原 判
抄 録 | 90 |

ステンレス鋼の穴あけ加工における
切削温度について

朝長良治 平田敬明

比較的小径のドリルによる穴あけ作業
では使用する工作機種や作業仕上がりから
一般には乾式切削が多く行われており切
削温度が工具寿命に及ぼす影響は特に大
きい。本報では SUS 304 の穴あけ加
工において切削温度の影響を及ぼすであ
らうと考えられる切削速度、ドリル先端
角および切削液の因子をとりあげ、
これらの因子が切削温度に及ぼす影響
について分散分析を行なう検討を助之に
実験的にして熱電対を試料に埋込みド
リルにより天切削を行なう。チゼルエ
ッジ部およびコージ部での切削温度を測定
し、その結果を得た。

(1) チゼルエッジ部の温度

ドリル先端角、ねじり角、切削速度と
も有意差があり、特に切削速度とねじり角
の影響が大きい。

(2) コージ部の温度

ドリル先端角、ねじり角、切削速度と
も有意差が認められるが特に切削速度の
影響が大きい。

(3) ねじり角と先端角の大きいドリルでは
切削速度を 234 $\frac{m}{min}$ において切削温
度の上昇は比較的中の域であった。

P1~6

ベニヤ板の内側に、グラスウールを貼
り付け、さらに蓄熱を防ぐ為の空気吹排
口を設ける。そこで注意したことは空
気の吹排口が音の発生源とからないこと
である。その対策として吸音ダクトを設け
た。その結果 8~10 曲程度の減音が得ら
れた。キャビネットの使用した吸音
材の寸法などは、ベニヤ板厚 6mm、
グラスウール 25mm 厚、密度 20 $\frac{kg}{m^3}$
グラスウール保温前である。

P7~9

現場向き簡易弾性荷重計の試作

永山博夫

中小企業において荷重を測定する場合
ロードセルを使用すると特別な電気装置
を必要とするが、弾性荷重計の場合力を
変位に変換するフレームとその変位を測
り取る為のダイヤルゲージのみがあれば
よい。このような特長を持つ弾性荷重計
を試作し、17 要素（平面ラメン 2 要素）
を用いた有限要素による解析を行って
果次の事が言える。

(1) 弾性荷重計は、中小企業において製
作が容易で、校正の正しければ高精度
の力測定機として使用できる。

(2) 17 要素を用いた有限要素法による解
析は数値値と比較的によく一致した。

P10~11

吸音キャビネットの試作研究

新渡信雄

NC 旋盤の増圧ユニットに対し、簡易
な吸音キャビネットを試作し、その効果
をまとめたいものである。キャビネットは

高炭素鋼の削削境界について

鈴木寛 土取功

加藤正義

高炭素鋼を冷切加工する場合、加工に
よる変形抵抗と同時切削境界について

を十分検討しをければ守らうまい。セメントの球状化あるいは粗大化、また加工速度、加工温度が割れ限界に与える影響についての実験を行なう。

本実験において、圧延素材の割れ限界が加工度40%であり、その反対に、完全球状化セメント組織では75%に向上することがわかった。加工温度と加工速度との影響は、加工温度300℃以上で割れ限界が急激に向上するが、加工速度10~20mm/sec.の範囲では割れ限界への影響は小さかった。

P12~14

浸炭硬化層とかたさ測定値の相関性

鈴木 寛 加藤正義

浸炭硬化層を測定する方法として、一般にマフロ組織、ピッカーズがたさ分布から浸炭硬化層を測定する方法と、簡便な方法として、スーパーフィニッシュロップセル(Aスケール)がたさ試験機などを用いて浸炭硬化層を測定する場合がある。本実験では浸炭硬化表面をロップセルがたさ試験機で測定し、かたさ測定値と浸炭硬化層の相関を求めた。

つぎにこの相関図から実用部内の浸炭硬化層を求めた。この結果浸炭硬化層組織には色々なタイプがあるが、焼入トルースタイト組織が現れがちで、大場合、相関図から求めた硬化層は浸炭範囲が±0.05mm以内であった。

P15~18

構造用鋼の衝撃破面について

横山定樹 新田 明

鈴木 寛 土取 功

加藤正義

最近の構造用鋼の着しい大型化は、高温焼もどし脆性現象の問題について、我々に再検討をせざるを得ない。

そこで筆者らは構造用鋼(SJ5C, SNC3)の焼もどし温度(450℃~650℃)と焼もどし後の冷却(水冷、炉冷)を変化させ、各試料のがたさ試験、シャルピー衝撃試験および顕微鏡組織のチェックを行ない、最後に衝撃破面を走査電子顕微鏡で観察したところ、下記の結論を得た。

- (1)炭素鋼(SJ5C)においては高温焼もどし脆性の問題は考えなくてよい。
- (2)SNC3の焼もどし硬化の判定は、焼もどしの実用範囲(550~650℃)での条件で、Radial部の縦向き開破面の有無で確認できる。

P19~24

オースフォームによるやすり用目立ながねの製作

土取 功 志岡善一

加藤正義

やすり用目立ながねはかたさを高くすれば脆くて刃先が折潰し、脆くすれば磨耗やへたりが早期に生じて、寿命数が小さい。そこでかたさを制御し、かつ靱性を低下し、オースフォーム処理によるかたさの製作を高速度鋼(SKH4A, SKH9)を用いて行なう。

SKH4Aのかたさは、先研削直のかたさがHRC68~69, SKH9ではHRC67を目標。これは通常の熱処理による最高か

をさよりのHAC之程度がたい。

オースフォーム処理を適用して作ったたがねを實用試験し、その結果は、従来の熱処理したたがねに比較して約1.5〜2.5倍に寿命を特すことができた。またオースフォーム処理により、たがねの製作工程の短縮が期待できる等の顕著な効果を得た。

P25〜27

やすりの無酸仕上げ処理に関する研究

加藤正義 土取 功
清水達彦 内藤達也
東正十郎 石田 節

やすりの製造に於いては、仕上げおよび自立工程前の破頓による電解研磨や酸洗いが従来から行なわれている。

これらの酸による公害を防止するため、破頓も使用しない機械的仕上げ法としてドライ、ブラスト法に転換する計画を立てて、各種仕上げ条件を實用試験を行ない、従来の電解研磨法と品質の面を比較検討した。

250番のアランダム系砥粒を用いるブラスト法は、やすりの表面仕上げ状態や最終品質である切味を示す切削性指数の点で、従来法に比して明らかにことを確認した。

本法の採用により、無酸仕上げ処理が可能となり、すでに工場の外で実施している。これにより公害防止や環境浄化に貢献するところが大きい。

P30〜34

鋼鋼材中の、全元素の分析に於いて(第1報)

溶液法による全元素分析について

藤本 敏佳

蛍光X線装置は、多品種少量試料の鉄鋼定量分析の場合、種種の制約(固体法)があり、あまり用いられない。そこで、それらの欠点のない溶液法即ち試料と酸に溶解する方法の添加法とNi, Mn, Cr分析に應用した。

まず、溶液法の問題となる測定元素のK_α線のバックグラウンドと検計しを設定した。次に、液体試料容器のマイラー箔面状沈着の影響は、K_α線とバックグラウンドのX線強度差と近接バックグラウンドのX線強度との比平らとすることによつて消去された。

又、溶解酸は王水を用いることにより変動係数が小さくなることを知見した。それらのことと実際分析に採用し、鉄鋼試料中のNi, Mn, Cr元素を分析し、化学分析値と近似の値を得ることができ、分析の省力、迅速化が可能となった。

P35〜39

造液法(RO)によるニッケルメッキ液回収実験

梶岡 秀 田谷 敏佳
酒井 隆司 清水 達彦
木原 博

最近ROにより有用金属と水と回収再利用が計られている。メッキ工場のクロード化への適用が期待されニッケルメッキ浴への実験がさかんに行なわれている。本実験でもニッケルメッキ液と対策

抄 録

はROの基礎的性能(透過速度, 脱塩率, 操作圧, 液温, 濃度の影響)を検討した。NaCl, Ca^{++} , SO_4^{--} の脱塩率は90%以上と高く, Cl^- は20~30%と低い。操作圧(最高22kg/cm²), 液温(最高30°C)は高いほど, 濃度は低いほど透過量は増加する。透過速度は約2 l/min (モジュール/本当り)であった。これらはモジュール規格, 文献値とも一致した。実用上の問題点は, 1) 膜が透過しやすい。2) 膜使用温度が最高30°Cと低い。3) 劣化剤, 平滑化剤による膜劣化等が考えられる。

p40~44

イオン交換膜によるシンケート浴田水処理水処理実験

酒井隆司 清水達彦
田谷征雄 橋岡 秀
木原 博

この実験は, シンケート水処理水処理に, イオン交換膜を用い, スラッジ減少, 水, 亜鉛の回収, 有効利用を目的として, 基礎実験を行なった。陽極槽と陰極槽の間に陽イオン交換膜を組み込み, 膜水処理水を陽極槽に入れ, 補助陰極を陽極槽に設けた装置を用いた。補助陰極は, 亜鉛の析出と, 陽極槽のpH低下防止のためのものである。この結果, 実効シンケート浴希釈液による実験では, 水酸化亜鉛の沈殿と生ずることなしに, 膜面積1.8dm², 電流2Aで, 亜鉛, 0.66g/H, ナトリウムイオン, 0.8g/Hの割合で処理できた。膜の耐アルカリ性の実で問題が残っているが, イオン交換膜による処理

は可能であると言える。

p45~51

混合系プラスチックの熱分解とその生成物

高崎宗利 好満芳邦
山縣康男 関 守雄

塩化ビニル樹脂と除いた汎用プラスチックについて, 熱分析および熱分解実験を行なった結果, ポリオレフィン系分解温度の上昇とともに低沸点生成物を多くするが, ポリスチレンは高温域分解においてモノマー解重合を起し, 生成物の沸点範囲はスチレンモノマー分と多く含んでいる。オートクレーブによる熱分解の分解性は, 釜内圧力の分解上昇から判断して, PP>PE>PSであるが, 生成油収率からはPS>PP>PEの順序にある。また, 常圧熱分解においては重合熱の小さい順に解重合の進行LP>PP>PEの分解性と与え, ポリスチレンの良好な分解性は低沸点留油と選択的に回収, 生成油の利用として重質重油への混合はイオウ分を低減に有用である。

p52~63

塩化ビニル樹脂と含む系プラスチックの熱分解について

関 守雄 好満芳邦
山縣康男 高崎宗利

石油化学工業の発展により都市ゴミ中のプラスチック含有率は, 約10%となっている。この系プラスチックの分別収集による有効利用法として熱分解実験を行なった結果, 系プラスチックに含まれ

るPVCよりの塩素の挙動が問題となり、脱塩素率は純PVCに比べ低く、脱塩素の分解生成物への移行と認められた。

塩素分は、回収HClとして62%、分解留し油中に25%、残渣中に4%と分配移行し、分解残渣中の塩素残留率は300℃で14%、500℃で4%と、分解留し油が生成する温度範囲において10%の塩素の遊離が起る。また留し油のカロリーはC重油、残渣は石炭に相当し、S分の代りにCl分と同程度含んでいる。

P64~68

混合廃プラスチックの熱分解における触媒の開発とその追加効果について

好満芳邦 高崎京利
山縣康男 関守雄

対象混合プラスチックとして、汎用四大プラスチックであるPE、PP、PS、PVCと選び、業界の実態と処理条件の差異に着目し、PVCを含むものと含まないものの二者に分けて、触媒としては天然ゼオライトと担体としてフランクヤング触媒として用いられる各種金属と含炭焼成したもの及び合成したシリカ系触媒の中で分解促進の顕著な鉄・シリカ触媒と代表として用いて熱分解実験を行った結果、分解開始温度を低下せしめ、所要時間(分解スピード)を短縮し、生成物の性状と著しく改善させた。又、分解機構の改良に加え、PVCと20%程度含む混合廃プラスチックについて生成油中の塩素を低減させ品質の改良に大きな

効果を奏した。

P69~76

有害物質としての鉛ヒュームの発生と作業環境に及ぼす影響について

好満芳邦 横山宏樹
山縣康男 永富 精
土取 功 鈴木 寛
新田 明 加城正義

鉛の作業環境における挙動及び発生源としての挙動について、各業種別に調査した結果をふまえて、鉛ヒューム発生の詳細な実態と実験室的に検討した結果、発生は温度の変化に伴い、780℃付近をフック臭として800~850℃において急増すること、又、鉛溶解面のカパリングの効果が著しく、ヤスリ製造に用いる鉛浴に木炭を添加することの有効性と改めて実証した。発生するヒュームの大きさは、1μ以下のものが多く、人体への影響と環境への拡散のしやすさを深刻に示唆し、高性能集じんの実施はもたらし、先ず作業環境、発生源についての実態の把握を十分行なうことがレイアウトにもからみ重要である。

P77~82

交流ポーログラフ法によるアルミニウム合金中の亜鉛の分析法

渡部英雄 志和 尚
田谷征雄

アルミニウム合金中の亜鉛と、交流ポーログラフ法(支持電解質、塩酸-硫酸)で定量した。試料1gで40%以上の亜鉛を誤差2%以内で定量することが

できる。共存元素の影響については、試料1g中に共存する元素の最大量まで添加して塗料の液高の变化を調べたところ、アルミニウム1000mg、マグネシウム110mg、ニッケル25mg、鉄10mg、マンガン8mg、チタン25mgの共存は液高に影響がなかった。

83~86

レジンoid 珪石用樹脂強化ガラスクロスクロス化と有効利用に関する研究

東正十郎 関守雄
高崎宗利 文下 巖

レジンoid 珪石工場より50%に近く廃棄するレザー型フェノールレジン含浸ガラスクロスは投票、燃焼すれば公害源ともなる。含浸フェノールレジン是一次元ペーパークロマトによりB-水蒸気であることを確認、メタノール易溶で平均38%以上も含まれている。レジンはクロスより回収し新クロスに塗布、あるいは砥粒との混練に使用し得る。又クロスも解凍後特殊な混合液を採用して砥粒にブレンドすれば強度補強に有効であり、共にクロス化が可能である。又含レジンクロスは細断し加圧加熱成型し園芸用、建材用品を試作し、一部は商品化した。3%の長径カットし砕く脱レジンしたガラスファイバーをナイロン6に15、25%ブレンドしFRTPとしての応用を試みた結果、カップリング処理なしでもよく複合し粘着度の向上を得た。又、吸音材へのファイバーの利用も一部行ない、可成り良い吸音効果を得た。

87~89

アルカリ吸収法による窒素酸化物の処理について

山縣康男 好満芳邦
山本俊文 上原 到

染料製造工場におけるNOxの防除方法として、湿式アルカリ吸収による処理について、テーブルおよび現場実験を行なった。

NaOH溶液によるNO₂の吸収を検討するに、NaOH濃度(0.1~10%)、ガス流速(0.8, 1.6 L/min)、吸収液量(100, 150 ml)と並び、実験計画により行なった。

NaOH濃度は0.5%液が比較的良かったが、その他の要因と水準との間にはとくに有意差は認められなかった。ガス流速、吸収液量はこの条件では影響を及ぼさない。その他の吸収剤として、5% Na₂SO₃・Na₂S₂O₄溶液について、NO₂の吸収を検討した結果、Na₂SO₃は90%以上の効率で液相還元し、Na₂S₂O₄についてもよく吸収するが、H₂Sの排出防止と行なう必要がある。

現場実験に際して、工程改善によるNOxの発生防止を試みれば、操作条件の改善により大巾な抑制効果が得られた。

排ガス処理は吸収剤として尿素、NaOH、アルカリNa₂SO₃を使用し、比較すると、脱硝順位はNa₂SO₃ > NaOH > 尿素で、Na₂SO₃による脱硝率は90%以上であった。

90~94

難削材の被削性に関する研究

ステンレス鋼の穴あけ加工における切削温度について

南 良 良 治, 平 田 敏 明

1. 緒 言

比較的小径ドリルはより容易に作業で使用する工作機械も作業性も一般には乾式切削が行われている。

本般にヒトリ名付のオーステナイト系ステンレス鋼の穴あけ加工の場合、前報に述べた被削材の機械的・物理的性質とドリルの複雑な工具形状、切削機構等とが諸原因により工具寿命は他の被削材に比べて短くなる。特に顕著な工具の磨耗形態として高温摩着現象がしばしば起る。切削温度の影響が大きい。工具寿命が低下する原因と推定している。

切削温度の影響する切削速度、ドリル先端角および逃げ角の3因子をとりあげ、これらの因子が切削温度におよぼす影響について分散分析による検討をおこなった。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験に使用した試料はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (JIS規格品)で、直径100mmの丸棒を切断後、厚さ20mmに端面被削仕上げしたものを使用した。尚試料端面の材質はHRB 78~84であった。

ドリルの中心部およびマージン部の切削温度測定のため試料形状は図1.とし熱電対をそう入るおき測定位置を正確に

する目的で試料両端面にセクタードリルにより穴加工を施した。

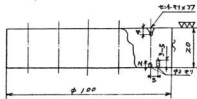


図1 試料形状

2.2 供試ドリルおよび切削条件
ドリルは市販のものでSKH9種で直径10mmの表面処理されたものを使用した。尚切削条件はすべてドリル形状は

表1 ドリル諸元と切削条件

実験項目	切削条件	
	切削速度	ドリル諸元
ドリル諸元	切削速度: C C1: 5.4 %min C2: 7.5 %min C3: 10.2 %min	変動因子
マージン部の切削温度		ドリル先端角: A A1: 100° A2: 112° A3: 140°
切削動力		ドリル逃げ角: B B1: 23° (前側のみ) B2: 27° (両側のみ) B3: 31° (後側のみ)
"	測定因子	測定因子
	送り速度 0.15 mm/rev	外周逃げ角 13° - 定

表1に示す。

2.3 実験方法

直立ボール盤を使用し、チップワロセットした試料に次亜塩素酸水を行き、切削温度の測定については図2に示す方法により各穴にセツトした熱電対（アルミワロセルの2mmガラスール被覆線）より多点レコーダーで同時にドリル中心部およびバースン部の温度を測定し記録を行つた。

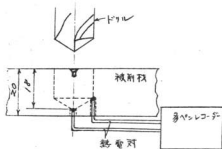


図2. 切削温度測定方法

切削動力ワロセットは直接ボール盤のモータワロワットメータにより測定記録を行つた。実験に際して、くり返り回数の比較のため各条件を4回行ひ、その平均値をとり、各条件の切削速度、ドリル径、および切削温度の影響および効果について検討を行つた。

3. 実験結果と考察

3.1 チゼルエッジ部の切削温度

ドリルの切削機構としてチゼルエッジ部では正磨路切削作用が行われず、シャンングを以て、ドリルでは切削抵抗の50%以上が切削抵抗を分担しているといわれるドリル先端とされている。図2に示すようにチゼルエッジ部が次亜塩素酸水の2mm加工時における切削温度の影響を与える諸因子についての分散分析結果を表2に示す。この結果切削速度、ドリル径が特に大き

く影響し、先端角は特にその有意差が認められた。交互作用については、ドリル径とチゼルエッジ部の切削温度分散分析表

要因	偏差平方和 (S)	自由度 (F)	不偏分散 (E/F)	F値 (F ₀)	F値 (0.05)	F値 (0.01)
先端角 (A)	163.0 ¹⁰	2	81.00	5.27 ^{**}	3.35	5.49
ドリル径 (B)	149.0 ¹⁰	2	74.50	20.4 ^{**}	4	*
切削速度 (C)	52.0 ¹⁰	2	26.00	2.77 ^{**}	*	*
交互作用 (A×B)	20.5 ¹⁰	4	5.125	3.22 [*]	2.73	4.11
(A×C)	53.0 ¹⁰	4	13.25	0.86	*	*
(B×C)	34.7 ¹⁰	4	8.675	5.44 ^{**}	*	*
(A×B×C)	6.9 ¹⁰	8	0.863	0.54	2.31	3.26
誤差 (E)	12.9 ¹⁰	81	15.93			
合計		107				

く切削速度と切削温度の有意差が認められ、先端角とドリル径は特にその有意差が認められた。各因子の影響を図3、4に示す。図中の矢印は有意差が認められる交互作用誤差項にプロットした率5%の母平均の区間推定を行つたものである。図3はドリル形状の切削温度における影響を示したものである。

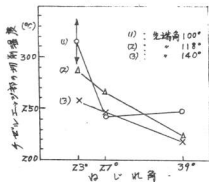


図3 ドリル形状が切削温度におよぼす影響

図より明らかになるようにチゼルエッジ部の切削温度はドリル径が大きくなるほど

に低下する。先端角の大小は、 α が増ると切屑厚が厚くなる傾向があり、 α が小さいほど切屑厚が薄くなる傾向がある。また、 α が小さいほど切屑厚が薄くなる傾向がある。また、 α が小さいほど切屑厚が薄くなる傾向がある。

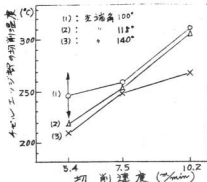


図4 切削温度におよぼす切削速度の影響

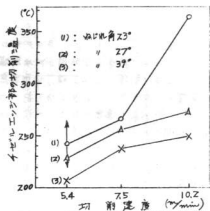


図5 切削温度におよぼす切削速度の影響

図4、5は切削速度の影響を示し、いずれも切削速度の増加とともに切削温度は上昇する。その増加比率は先端角・おじり角の小さいほど高くなっている。

特におじり角23°の場合非常に高温となる。これはおじり角の小さいほど切削温度は高くなる傾向があることと、おじり角の小さいほど切削速度の影響が大きいこととが関係している。

切削速度が高くなるほど当然切削エネルギーは上昇し切削温度は高くなる。もう一方の切削熱の発生原因としてセルエッジ部はドリルの先端のためおじり角は正帯切削作用は行われず、大きな切削熱が発生する。その他切屑の排出時の摩擦熱なども考えられる。切削作用からいって場合、おじり角を大きくするとおじり角が小さくなる傾向があり、せん断抗力の減少、切屑の排出が容易になる。おじり角の減少は切削熱の発生を減少させることにもつながる。おじり角の減少は切削熱の排出面でも効果的である。以上の結果よりセルエッジ部の切削温度を低く抑える条件としては、おじり角ドリルを使用し、先端角を大きく切削速度を低く抑えることにより切削温度は低下傾向を示す。

3.2 ーゼン部の切削温度

ーゼン部の切削温度に与える諸因子の影響を表3に示す。

表3 ーゼン部の切削温度分散分析表

要因	偏差平方和 (S)	自由度 (F)	平均平方和 (MS)	F値 (F0)	F (0.05)	F (0.01)
先端角(A)	27300	2	13650	8.15	3.35	5.49
おじり角(B)	44700	2	22350	12.3	"	"
切削速度(C)	94700	2	47350	28.9	"	"
交互作用(AxB)	4420	4	1105	0.66	2.73	4.11
(AxC)	5720	4	1430	0.76	"	"
(BxC)	15900	4	3975	2.38	"	"
(AxBxC)	11400	8	1425	1.15	2.71	3.26
誤差(E)	76100	81	928			
計		107				

分散分析の結果、ドリル先端角、おじり角、切削速度とも高度の有意差が認められる。この中でも特に切削速度の影響が大きいことがわかる。各因子の影響に

7, 8, 9に示す。図6のドリル先端角とねじれ角の組合せによるマーギン部の切前温度への影響についてはねじれ角が大きくなるほど切前温度は低下する。しかし先端角については一定性がわからなかった。

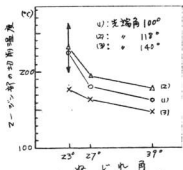


図6 工具形状が切前温度におよぼす影響

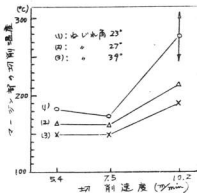


図7 切前速度が切前温度におよぼす影響

図7, 8は工具形状と切前速度の組合せによるマーギン部の切前温度への影響について示す。図7では、ねじれ角と切前速度の相関を示し、必ずしも場合を併せてもねじれ角が大きくなるほど切前温度は低下し、切前速度が7.5 m/min

附近までは図10に示すようにほぼ平行的な傾向を保ち、それ以後は切前速度が増加するほど切前温度も比例して高くなる。増加傾向はねじれ角がドリルが一番高い。

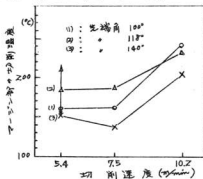


図8 切前速度が切前温度におよぼす影響

図8は先端角と切前速度の組合せによる影響を示し、先端角の影響については一定性がなく、先端角が118°の場合切前温度が一番高くなるという傾向が見られる。以上の結果より各因子の切前温度におよぼす影響については、切前速度の影響が一番大きく、ドリル切刃部ではマーギン部が最大速度と降り、前報の研究でも明らかのように高速化するにしたがってマーギン部の摩耗が増大し切刃は劣化する。そのため切前温度は高くなる切刃の劣化原因となる。ねじれ角の影響については図7に示すようにねじれ角が大きくなるほど切前温度は低下する。

ドリルのねじれ角は切前作用上、工具すくい角に密着し潤滑があり、ドリルすくい角の解析についてはオックスフォード・エグゼクティブの報告があるが、一般的には次式のように降る。

$$\tan \theta = \frac{2\pi r}{L} \quad \dots (1)$$

Y: 任意の点における半径
 L: ドリル切削力
 θ: ドリルすくい角

(1) 式(7)において角が小さく入るとすくい角は増大し、切削抵抗の減少、せん断角は小さく入り切削作用に大きな影響を与える。これははいずれも切削温度の影響をおよぼすことはK. J. Trippier⁽⁹⁾のレポートで実証されている。工具寿命についても前報で報告したように大きな影響を与える。切削速度試験として強ゆいドリルを用いては、切削速度を23.4%まであげたが切削温度の上昇は比較的ゆるやかであった。

3.3 切削動力について

各因子の正味切削動力に与える影響についての分散分析結果を表4に示す。

表4 正味切削動力の分散分析表

要因	偏差平方和(S)	自由度(φ)	平均平方(φ)	分散比(F ₀)	F (0.05)	F (0.01)
先端角(A)	2			2.44	3.35	5.49
すくい角(B)	2			58.4	"	"
切削速度(C)	2			15.4	"	"
交互作用(A×B)	4			2.73	2.73	4.11
(A×C)	4			4.95	"	"
(B×C)	4			4.20	"	"
(A×B×C)	8			1.18	2.31	3.26
誤差(E)	81					
計	107					

この結果、すくい角、切削速度の影響が特に大である。交互作用については、それの組合せにおいても有意差が認められず、各因子の組合せによる正味切削動力への影響については図9, 10, 11に示す。

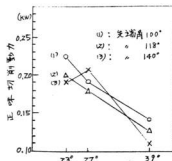


図9 工具形状が切削動力に与える影響

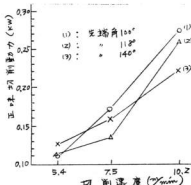


図10 切削動力に与える切削速度の影響

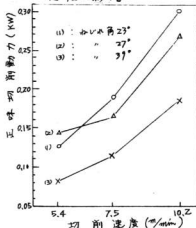


図11 切削動力に与える切削速度の影響

図9では工具形状の影響を示し、ねじれ角が増大するとともに切前動力は減少する。図10、11では切前速度と工具形状による組合せ条件による影響について示す。この結果、先端角については一定性がみられず、切前動力は切前速度の比例して増加する。

ねじれ角の影響は図11に示すように特にねじれ角のドリルの場合、切前動力は他のねじれ角のドリルと比較して相当低く、これは前述した切前機構により切れ味、切屑の排せり性がよいためと思われる。

4. 結 言

各種ドリルによるSU530チタニウム合金加工で工具寿命にもっとも影響が大きいと思われる切前条件で工具形状を変えた場合の切前温度の測定を行い、その結果を得た。

- (1) チゼルエッジ部は穴あけを行う場合、正常な切前作用が行われず切屑部は比較して切前温度は高くなる。
- (2) 切前温度に与える影響は切前速度が一番大きく、チゼルエッジ部では速度の増大に比例して温度は上昇するが、マージン部では、ある一定速度（本実験では7.5mm/min程度）までは切前温度は殆んど変化がみられず、それ以上の速度になると急速に上昇する。
- (3) ドリル形状の影響としては、ねじれ角の影響が大きく、チゼルエッジ部、マージン部ともねじれ角が大きくなるほど切前温度は低下する。

先端角の影響については、チゼルエッジ部では先端角が大きくなるほど切前温度は低下するが、マージン部については一定

- 性が認められなかった。
- (4) 切前動力は切前速度の上昇に比例して増加し、ねじれ角によっても左右される。特にねじれ角が最大値となり、ねじれ角が大きくなるほど切前動力は減少する。
- (5) 本実験における切前温度の傾向は金鋼ラオステンレス鋼におけるドリル寿命の実験傾向とよく一致する。
- (6) ねじれ角で先端角の大きいドリルでは切前速度をあげても切前温度は上昇しやうな傾向がある。

文 献

- 1) 正岡他; 本報告15号(1972) 66
- 2), 5) 山崎他; 本報告17号(1974) 98, 101,
- 3), 4) 佐久間; 穴加工と穴加工用工具の設計, 機械工学全集1030 (1973) 4~24
- 6) 田中; 精密工作誌(上)(1962) 51~52
- 7) 金井; 機械技術研究新報 Vol.28 (1974) 1~7

表
もに
かた
アの
エニ
各種
この
等た
方法
目的
され
防音
NC
つら
とを
ある

試
板の
厚さ
加工
盤駆
力の

吸音キャビネットの試作研究

斯波 信雄

1. 緒言

最近、工作機械の省々化・自動化が進
むにつれて、その駆動源として油圧機器
が多数使用されるようになり、油圧ポン
プの発生騒音が問題になってくる。油圧
ユニット全体の騒音低減をはかろうとす
る場合、油圧機器単体の改良とか油圧タ
ンクあるいは配管系の防振を行うこと
等によりユニット全体の騒音低減を企む
方法と、油圧ユニットとは独立した防音を
目的としたものを使用する方法とが考え
られる。後者の場合の最も簡便な方法が
防音カバーによる防音であり、本報告は
NC機に使用されている油圧ユニットに
ついて防音を目的とした吸音キャビネッ
トを試作し、その効果を検討したもので
ある。

2. 実験方法

試作した吸音キャビネットは、ヤニヤ
板の内側にグラスウールを貼り付けた簡
易なもので、その寸法 構造を図1及び
図2に示す。また騒音源としてはNC旋
盤駆動用の油圧源を使った。油圧ユニ
ットの仕様は次のようである。

タンク容量	40 L
モータ形式	0.75kW 4P
ポンプ形式	HVP-V01 -F26A3

油圧源にはモータが付けられている上、作動

油の温度上昇は好ましくないので完全密
閉にはできず、強制吸・排気が必要とし
。そこで空気の吸・排気口としてヤニヤ
キャビネットの底面をそれぞれ20cm、10cm
ずつ開けておいた。また実験としては
①ヤニヤ箱を作り油圧ユニットを固
まがけのまゝ、②それをグラスウールを
内貼したものを③さらに空気の吸・排
気口に吸音パイプを設けたものを、の3通
りの測定を行った。吸・遮音材は次の
様である。

遮音材：ヤニヤ（板厚6mm）

吸音材：グラスウール

（25mm厚、密度20kg/m³）

吸音パイプ：グラスウール保潔筒
騒音の測定は図3の如くで、NC旋盤の
設置場所でNC機と油圧ユニットを接続
した状態で、行、た。

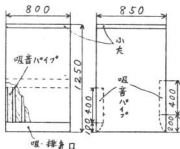


図1 吸音キャビネット全体図

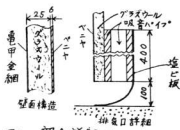


図2. 部分詳細図

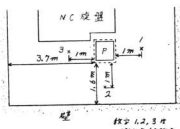


図3 配置図と測定位置

使用した音響測定計器は次のとおりである。

- 精密騒音計 リオン NA-51
- 1/3オクターブ分析計 リオン SA-55A
- 高精度レベルメータ リオン LR-01A

測定距離は吸音キャビネット外壁から1mとし、マイク前を50cmとした。測定の方法は JIS Z-8731 騒音レベル測定方法に準拠した。

3. 測定結果と考察

測定結果は図4～図6に示す。なお測定結果はキャビネットをしのいだ状態と測定④の吸音パイプを設けたものの結果の差を示した。キャビネットをしのいだ状態は—●—、消音ダクト設置の場合を—×—として図示した。図からわかるように油圧ユニットの騒音は 800Hz～2500Hz のバンド周波数成分が主である。吸音キャビネットの効果としては 8～10dB 程度が

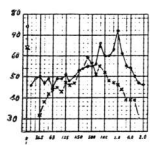


図4 点1における騒音特性

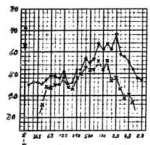


図5 点2における騒音特性

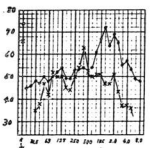


図6 点3における騒音特性

認められる。しかし、塩ビ板がカバーの場合と比べ、グラスウールを内貼した点の場合、即ち吸音パイプを設けなかった場合はキャビネット下部に開けた吸音排気口の音が主で、キャビネットとしての用を足さず。

4. 結 言

以上の実験結果より、簡易な吸音材
ピンネットでの開口部（この場合は空気の
吸・排出口）に穴を明けさえすれば8~
10dB程度の騒音低減が出来ることわか
かった。また壁面に対する配慮として、吸
音材の厚さを増す、吸音バイズを工夫す
る、等によりもう少し効果の上昇が期待
できるものと思われる。

現場向き簡易弾性荷重計の試作

永山博夫

1. 緒言

中小企業において、荷重を測定する場合、ロードセルを使用すると特別な電気装置を必要とし、又市販の環状荷重計を使用すると高価なものとなる。これに対し本実験で試作した弾性荷重計は、力を変位に変換する製作容易なフレームとその変位を読み取る為のダイヤルゲージのみがあればよく、中小企業においても簡単に製作でき、校正を元正しく取れば、高精度の力の測定器として使用できる。

このような利点を持つ弾性荷重計を試作し、有限要素法による解析を行なった結果、比較的良好的結果を得たので報告する。

2. 実験方法及び結果

試作した弾性荷重計（以下「荷重計」と略す）を最大荷重 100kgf で設計し、その各部の寸法を図1に示す。

荷重計の校正は、オートグラフ（島津 IS-5000）により 20, 40, 60, 80kgf と荷重を加え、その読み取るための寸法を 0.001mm 目盛ダイヤルゲージで読み取った。ただし荷重のくり返し数は3回である。その結果を表1に示す。

有限要素法による解析に必要な弾性係数を求める為、荷重計の試作に使用した材料が鋼であるに基き試験片を製作しオ

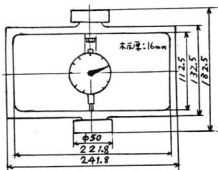


図1 荷重計の形状

表1 荷重計の校正結果

荷重 (kgf)	フレーム中央のたわみ(mm)		
	1	2	3
20	0.148	0.148	0.149
40	0.293	0.293	0.292
60	0.439	0.437	0.436
80	0.586	0.585	0.585

ートグラフにより 20, 40, 60, 100, 1200kgf と荷重を加え、最小二乗法により応力と歪との関係を一次回帰式で求め、その傾きを弾性係数として求めた結果 205kgf/mm² と求めた。ただし荷重のくり返し数は3回である。本実験に使用した 0.01mm 目盛ダイヤルゲージの応答範囲と精度は 4mm、読範囲精度は 2μm であった。

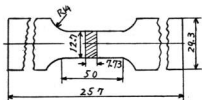


図2 試験片の形状

3. 有限要素法による解析及び
考察

有限要素法で解析を行う場合、どの要素を使用するかが問題となるが、本解析においては、荷重計中央のたわみと横変位を求めたこと及び使用した電算機 (FACOM U-200) の記憶容量による制限がはり要素 (平面ラメン要素) を使用した。

図3に解析条件を示す。解析領域はフレームの柱柱性により全体の1/4である。要素分割数は16である。節点1はy方向と傾き、節点15は傾き、節点16はx方向と傾きをそれぞれ拘束されている。荷重は、本実験の場合等分荷重であるのでそれぞれ等価な節点力 (直方要素を含む) に置きかえて計算を行った。

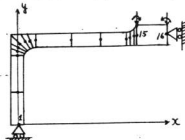


図3 解析条件

各要素の断面二次モーメントは、要素の両端面における断面二次モーメントの平均値とした。

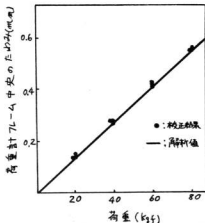


図4 荷重と荷重計フレーム中央のたわみとの関係

解析結果と較正の結果とをともに図4に示す。図4より解析値と較正值は比較的よく一致しており、解析値が較正值と比べわずかに目の値となっている。これはせん断歪の影響、ダイメレージの誤差、縦弾性係数の誤差等によると考えられる。

4. 結 言

本実験の結果を次に要約する。

- (1) 荷重計は比較的容易に製作でき、較正さえ正しければ高精度の力の測定器として使用できる。
- (2) はり要素を用いた有限要素法による解析値は、較正值と比較的良好一致した。
- (3) 本実験では、荷重計フレームの材料としてSS材を使用した。これに代えて高級材料を使用すると、荷重計はより小型化され、高容量のものができる。

文 献

- 1) 戸川; FORTRANによる有限要素法入門
サイエンス社 (1974)

塑性加工に関する研究 (第12報)

高炭素鋼の割れ限界について

鈴木 寛, 土取 功, 加城 正義

1. 結 言

高炭素鋼の冷間成形はヤオリなどのロータリースエージング加工に利用されようとしているが、この場合、加工時の変形抵抗と同時に割れ限界についても十分検討する必要がある。高炭素鋼の割れ限界は加工時の材料組織に大きく影響を受けると考えられるので、高炭素鋼を熱処理して、組織を粗大化パーライト、球状化セメントナイトなどとし、組織差が圧縮加工時の割れ限界に与える影響を求めめるため本研究を行った。また加工速度、加工温度の影響についても調べた。

2. 試料と実験方法

2-1 試料

本実験に使用した試料の化学成分を表1に、熱処理、およびおよび組織を表2に示す。また試料の大きさは6×9.6×7とした。

表1. 試料の化学成分 (SKS8)

C	Si	Mn	P	S	Cr
1.22	0.28	0.24	0.006	0.016	0.10

表2 試料の熱処理、および組織

試料番号	熱 処 理	およ (Hed)	組 織
R	圧延のままで (素材)	108	パーライト + 網状セメントナイト
C-P	940°C × 40min → 炉冷	101	粗大パーライト + 粗大網状セメントナイト
S-S-C	760°C × 30min → 炉冷	96	フェライト + 粗球状化セメントナイト
S-C	760°C × 120min → 炉冷	91	フェライト + 球状化セメントナイト

2-2 実験方法

実験方法は、60万ニュートン試験機とカムフラストメータにより圧縮試験を行ない、割れ限界値を求めた。使用した加工速度と加工温度はそれぞれ0.1~120mm/sec、-78~500°Cの範囲である。また測定はロックウェル硬度試験機のBスケールを使用した。

3. 実験結果と考察

図1に各試料の組織差が割れ限界におよぼす影響を示す。この図から球状化セメントナイト組織は網状化セメントナイト組織よりも割れ限界までの加工度がおよそ20~35%向上している。次に圧延素材では加工度40%付近から割れが暴走しているが、球状化セメントナイト材では75%付近とおよそ倍近く割れ限界が向上し、ロックウェル硬度試験機で加工原状状況を調べると、球状化セメントナイト材はBスケール91~110と大きく硬化しているのに対して、圧延素材はBスケールで2程度硬化しているにすぎない。また割れ

発生後の各試料の加工度はBスケールで
いづれも110附近であった。

図2は加工速度が割れ限界に与える影
響を圧延素材について示しているが、加

工速度が増加すればわかるに割れ発生ま
での加工度が低下している。加工速度
 10 mm/sec と 120 mm/sec と比較すれば、割れ
発生までの加工度が4%低下するので、

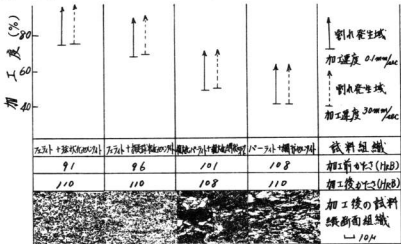


図1. 各組織と加工度(割れ限界)との関係

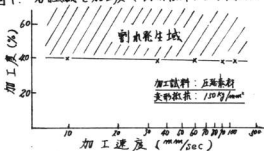


図2. 加工速度と加工度(割れ限界)との関係

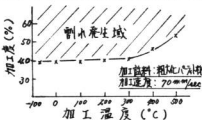


図3. 加工温度と加工度(割れ限界)との関係

このことから加工速度が割れ
限界に与える影響は少ないと
考えられる。

図3は加工速度が割れ限界
に与える影響を粗大化パー
タイト材について示しているが
加工温度が 300°C 以上で、急激
に割れ限界値が向上する。こ
れは加工硬化よりも加熱によ
る試料の再結晶が大きく影響
したためと思われる。また加工温度が
 300°C 以上にたるとは割れ限界は急激に上
昇する。

4. 結 言

高炭素鋼の圧延加工時の割れ限界につ
いて調べた結果、つぎのようなことが明
らかになった。

1. 網状セメントを球状化すれば加工度が向上して割れ限界は75%に達し、かなりの冷間成形が可能となる。
2. 加工前の組織にかかわらず、割れ発生後の欠けはHRB110附近となった。
3. 加工速度が割れ限界におよぼす影響は少ない。
4. 加工温度300℃以上で割れ限界は急激に上昇する。

このことを利用して現在火造で成形しているやすりで冷間加工が可能であれば、ロータリースエージング加工を行ない工程の省力化をせよ。

浸
70
線か
便な
さ試
表面
表面
短時
るが
硬化
があ
助事
かた
果
得ら
て
て本

之
実
化学
(mm
之
試
す。
か
用い
定し
★

浸炭硬化層とたたさ測定値の相関性*

鈴木 寛, 加城 正義

1. 緒言

浸炭硬化層を測定する手段として、マクロ組織検査やビッカースかたさ分布曲線から浸炭硬化層を測定する方法と、簡便な方法としてスーパーフィニッシュ試験機による浸炭硬化層あるいは浸炭表面かたさを求める場合がある。試料表面からの浸炭硬化層測定は非破壊的に短期間で測定できるほど大きな利点があるが、浸炭素材の化学成分ならびに浸炭硬化熱サイクルを明らかにしておく必要がある。昭和44年度、技術開発研究所受補助事業による研究でスーパーフィニッシュかたさ試験機で表面かたさを測定した結果、表面かたさと浸炭硬化層に相関性が得られたので、今回はこのことを利用して、浸炭製品の硬化層測定を行なう目的で本研究を行なった。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

実験に用いた試料はSPCC材で、その化学成分を表1に示し、大きさは15x10x2 (mm)である。

2.2 実験方法

試料の浸炭硬化熱サイクルを図1に示す。

かたさはロッドウェルかたさ試験機を用いて、試験荷重20~150kgの範囲で測定した。

★第18回日本金属学会中国・四国支部講演大会に発表

顕微鏡測定による浸炭硬化層は実験試料の横断面を倍率100倍で測定し、表面からフェライト組織が現われるまでの距離とした。

表1. 試料の化学成分

	C	Si	Mn	P	S
SPCC材	0.04	0.01	0.33	0.016	0.022

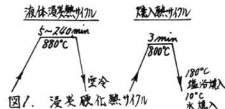


図1. 浸炭硬化熱サイクル

3. 実験結果と考察

図2は液体浸炭後、10°C水焼入れた試料表面を種々の試験荷重で測定したかたさ測定値と浸炭硬化層の相関性について表わしている。図中の各線の水平部は表面かたさが得られる範囲で、この範囲は浸炭硬化していない組織の影響を受けている範囲である。試験荷重が大きいほどこの範囲が広範囲になる。本実験はこの範囲を利用して浸炭硬化層を測定するのだから荷重ほど有利である。

図3は180°C湯浴焼入れた試料表面の測定結果であるが、図2と同様な傾向を持つ曲線である。しかし湯浴焼入れは水焼入れに比べこの範囲が広く、また同荷重で

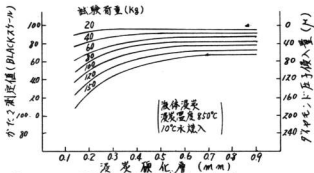


図2. かたさ測定値と浸炭硬化層の関係

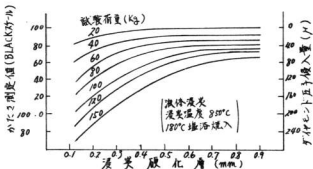


図3. かたさ測定値と浸炭硬化層の関係

はダイヤモンド圧子侵入量が大きくなっている。このことは塩浴投入した場合、浸炭硬化層表面部に残留オーステナイトが水投入に比べ残りごとと、投入性の低下にともなう投入トルースタイトが水投入に比べ残りごとと原因があると思われる。

写真1は浸炭硬化層の組織のタイアと試料表面からのビッカースかたさ分布を示し、同時に顕微鏡による浸炭硬化層とロップウエルかたさ試験機により求めた浸炭硬化層と比較している。

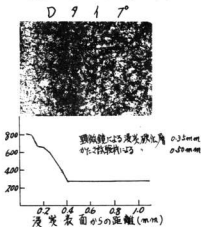
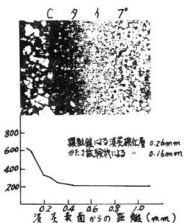
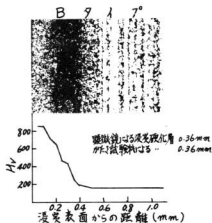
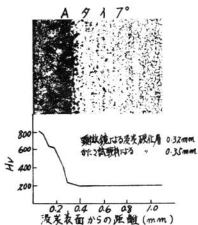
Aタイアは浸炭硬化層と素材組織との境界がはっきりしており、かたさ試験機による測定が顕微鏡測定よりもわずかに

浸炭硬化層を大きく測定する傾向にある。BタイアはAタイアに比べ浸炭硬化層と素材組織との境界面が不明瞭であり、顕微鏡測定も、かたさ測定も同程度の浸炭硬化層の測定値を示した。

Cタイアは浸炭硬化層に黒い組織の投入トルースタイトが析出し、焼入性が悪いと現われる組織である。この場合顕微鏡測定がかたさ測定よりも大きい測定値となる。

Dタイアは素材中心部まで低炭素マルテンサイト組織であり、かたさ測定が顕微鏡測定よりも大きな浸炭硬化層を示している。

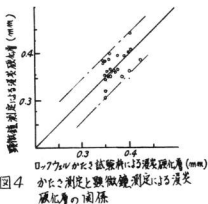
これらの組織の違うタイアは素材の化



写1. 浸炭硬化層の種類

化学成分および浸炭硬化熱サイクルなどの影響を大きく受ける。

図4はロックウェルがたご試験機により浸炭硬化処理した実用部品の表面がたごを測定し、図3の試験荷重150kgのかたご測定値に対応する浸炭硬化層と求めたものと、顕微鏡により求めた浸炭硬化層の関係を示している。この図から、かたご測定による浸炭硬化層の測定誤差範囲が±0.05mm以内であることがわかる。



4. 結 言

浸炭酸化層とから測定値について下記のような結論を得た。

1. 浸炭酸化層を求める場合、高荷重測定が有利である。
2. 試験荷重150kgで水焼入と塩浴焼入とでは、それぞれ0.6mm、0.8mmの浸炭酸化層測定が可能である。
3. 浸炭酸化層0.3~0.4mmの範囲内では、ロックウェルから試験機のかさを測定値から求めた浸炭酸化層と、顕微鏡測定から求めた浸炭酸化層との誤差は±0.05mm以内である。

構造設計さ
あるい
破壊機
ユーザ
発生さ
一方
破壊研
口的に
構造を
なホ
り、展
され、
クロ
つある
に開
もの
き開
係お
面積は
討さ
はマ
るの
標と
プロ
の物
チ
観
定さ

破面解析に関する研究 (第一報)

(構造用鋼の衝撃破面について)

横山 宏樹, 新田 明, 鈴木 寛
土取 功, 加城 正義

1. 結 言

構造物は使用中に破壊を生じないように設計されるが、設計ミス、不注意な施工あるいは不注意な操作によりしばしば破壊損傷をおこし設計者と施工者、またはユーザーとメーカーとの間にトラブルを発生させる。

一方構造物の破壊事故が発生した場合、破壊破面を直接、マクロ的あるいはミクロ的に観察し破壊機構を考究することが構造物の安全ならびに将来の設計上重要なポイントになることは衆知のことであり、破面解析として数多くの文献が紹介され、最近では走査電子顕微鏡の普及でミクロ的な破面解析は急速な進歩をとりつつあるが、従来までのデータは疲労破壊に関するものが多く、衝撃破壊に関するものは少ない。定量的なものとしてはへき開ファセット寸法と脆性遷移温度の関係およびへき開領域とディンプル領域の面積比と衝撃値⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾の関係などが検討され良い相関が得られている。Yoder⁽⁴⁾はマルエージング鋼の衝撃破面に現われる0.1~1mm程度の間隔の重複的な線模痕と破壊靱性の相関性の存在を指摘し、プロセスゾーン寸法の関係において、その物理的意義を論じている。またストレッチゾーン幅と破壊靱性の関係を求めた観念⁽⁵⁾があるが、現状では非常に限定された条件下のみで利用されるデータ

だけである。

そこで筆者らは今回、高温焼もどし脆性現象の問題を取り上げ、これは構造用鋼を焼もどし温度に加熱後急冷すると靱性が著しく低下する現象で、C、Mnを含む鋼に著しく、Niを単独に含むものは影響が少ないがC、Niなどを含むものはこれを助長し、MoとWの添加はこれを防止するといわれている。またこの脆性は脆化したものを再加熱、急冷すれば靱性状態にもどること、靱性のあるものを400℃附近に長時間再加熱するとたとえ急冷しても脆化がおこるまでの特徴をもっている⁽⁶⁾発生原因については統一した見解が確立されていない。常温の引張試験では脆化した方が引張強さ、降伏強さはわずかに高く、伸び、絞りはやすかに低くなる傾向を示す程度でほとんど変りなく、衝撃値のみが低くなる⁽⁷⁾ことが知られている。実用の鋼種としてはJIS規格のSNC相当のものであるが、前記のように焼もどし加熱後急冷すれば問題はない、ところが最近他合金鋼材を使用した構造物の著しい大型化にもなっており、あるいは応力降五域なまし過程での冷却速度が遅くならざるを得なくなり、それほど問題にならなかつた焼もどし脆化が再び表面に浮上した感がある⁽⁸⁾ので2種類の構造用鋼について、熱処理履歴の異なる試料を作製し、衝撃破面から熱処理

(焼もどし)条件の良否の判定方法とか、破壊断面と衝撃値の対応などの関係を究明するため本研究を行った。

2. 試料と実験方法

試料は表1に示すような化学成分をもつJIS規格のS35C, SNC3の2種類の鋼材を使用した。両鋼種とも25mm丸棒から20×10×20mmに荒加工したものを図1に示すような条件で電気マuffle炉を用いた。焼入れにおける急冷はS35Cで水冷、SNC3は油冷を行った。その後電気炉で450~650℃の5水準の焼もどし温度を選定し、各温度に1時間保持した。冷却条件は水冷と油冷である。熱処理の完了した試料を機械加工しJIS Z 2202の金属材料衝撃試験片(2mm Uノッチ付)に準じて作成したが、観察条件等を考慮して10×5×55mmと厚さを正規の試験片の半分にした。

衝撃試験は(株)東京機械製作所製のシャルピー衝撃試験機(質量30kg・m)を使用した。試験時の気温は13.5℃である。

かたさは(株)明石製作所製の電動ロックウェルかたさ計で4試料中、2試料を無作為に抽出し、各試料3点ずつ測定した。

電子顕微鏡による破壊観察は日本電子(株)製の走査電子顕微鏡JSM-U3を使用して、全試料について行ない、一部の破壊面の写真撮影を行った。

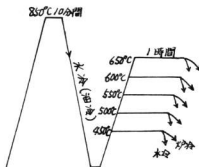


図1 試料のヒートサイクル

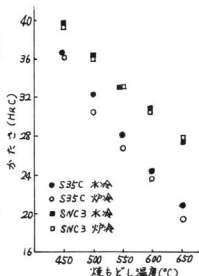


図2 焼もどしによるかたさ変化

表1. 試料の化学成分(%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
S35C	0.35	0.25	0.94	0.013	0.009	—	0.19
SNC3	0.33	0.30	0.69	0.018	0.017	3.24	0.77

3 実験結果と考察

各組処理後の代表的な顕微鏡組織の変化の模様を撮影した結果が写真1でS35C SNC3ともに均一なソルバイト組織であり、焼もどし温度が上昇するに従って炭化物の凝集が進み、炭化物粒がやや大きく成長しており、特にS35Cにおいて著しいのは当然である。しかし焼もどし加熱後の水冷、炉冷の差はS35C、SNC3ともに全く識別が困難であった。

図2は焼もどしによるかたさ変化をプロットしたもので、1葉は2試料で6個の測定値の平均である。この図から焼もどし温度が高い程両鋼種ともにかたさの低下が認められるが、焼もどし温度の大きいSNC3はS35Cに比較して 450°C でHRC3程度高く、 650°C の高温度の焼もどし後はHRC7と顕著な差を生じている。従来高温焼もどし脆性をおこした徐冷材料とそうでない急冷した靱性の高い材料のかたさは前者若干高いといわれており、等温の予備実験においてもSNC3を 550°C 焼もどしでHRC0.3とわずかに徐冷した試料が高かったが、本実験では図2のようにS35Cは逆に水冷の試料がHRC1程度、大まかにここでHRC7程度高くなっており、SNC3では水冷、徐冷の差は全く無いといってよい。

図3は焼もどしによる吸収エネルギーの変化をプロットしたもので、1葉は4試料の平均である。S35Cは水冷、炉冷の差は認められず、SNC3は吸収エネルギーの差は認められ、特に高温度の焼もどしにおいて顕著である。

図4はかたさと吸収エネルギーの関係をプロットしたもので全体としてかたさ

が高い程、吸収エネルギーが低下している。S35Cにおいては水冷、炉冷の差は認めないが、SNC3は水冷、炉冷の吸収エネルギーの差が顕著である。



写真2 衝撃破面のマクロ写真

写真2に代表的なマクロ写真を示した。このような破面写真からマクロ的靱性破面率と吸収エネルギーとの対応を検討したが、相関の程度が低く利用できない。その理由としては走査電子顕微鏡で詳細に観察したところ、脆性面と思われる部分にもDimpleが認められ、マクロ観察での破面判定の精度に問題があることが明確になった。

衝撃破面は破壊起裂部にFibrous(繊維状)を呈し、ついで割が急速に拡大したRadial(放射状)な部分、最後にせん断的に破壊したShear lip部の3つの部分から成立しており、Fibrous部は写真3に示すようにすべての試料において微細なDimpleが構成され、その大きさは鋼種、熱処理によるちがいが認められる。Radial部についてはSNC3の 450°C 、 500°C の水冷、 $450\sim 650^{\circ}\text{C}$ の炉冷の各試料は写真4に示すような擬へき裂の破壊形態を呈した箇所が多く認められ、吸収エネルギーが小さくなるものと思われる。焼もどし温度が高くなるにつれて微細なDimpleの中に大きなDimpleが多く存在するようになる

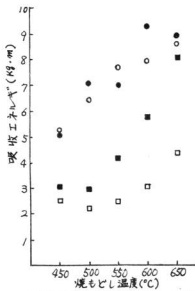
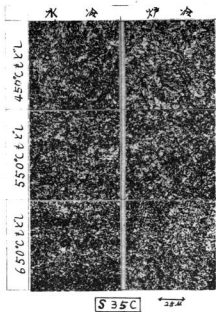


図3 焼もどしによる吸収エネルギーの変化

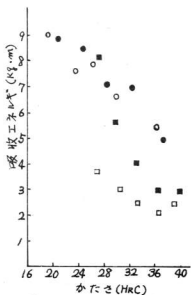
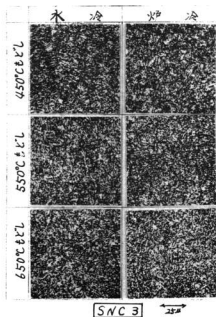
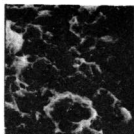


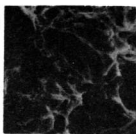
図4 かつさと吸収エネルギーとの関係

写真1 熱処理による組織変化



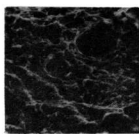
3μ

写真3 Fibrous



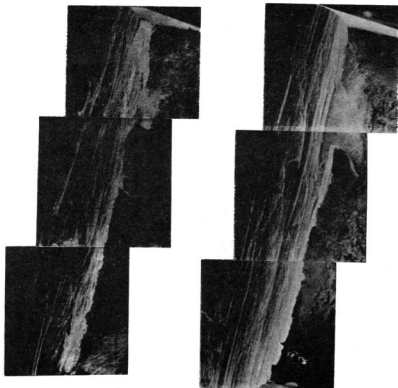
3μ

写真4 Radial



3μ

写真5 Shear lip



(a) SNC3 500°C 水冷

(b) SNC3 500°C 炉冷

写真6 切欠部附近

のが認められ、高温域に在る程度化物の凝集が進み、より大きを核となり Void の大きなものが発生するものと認められる。写真5はそれである。Shear Lip部はすべて Dimple で撥へき開け認められなかった。破壊起真は試料の切欠底付近にあたるが、その部合を入念に観察した結果、脆もどし進展が高く吸収エネルギーも高い場合には破壊起真の近傍にミクロ的あるいはマクロ的に観察できる割れが認められ、吸収エネルギーが低い程破面からの距離も大きく、数も多いうえに割れ寸法も大きくくなっている。吸収エネルギーの低い SNC3 の 500°C 炉冷においては、それはほぼ認められなかった。従ってこの割れが吸収エネルギーと何らかの関連があるものと認められるので、今後引續き検討するつもりである。一例を写真6(a)(b)に示す。

4 結 言

本研究を要約するとつぎのようになる。

- (1) 炭素鋼 (S55C) においては高温域もどし脆性は考慮しなくてよい。
- (2) SNC3 の脆もどし脆性の判定は、焼もどしの实用範囲 (550~650°C) での条件で Radial 部の凝へき開破壊の有無で確認できる。

本研究で求めた結果にはまだ問題があり、データの集積あるいは試料質量の影響など不明な点を解明し、実用化できるデータとして積上げ、採下中小企業より当試験場にもちこまれる衝撃破壊による事故品の原因究明に利用したい。

5 文 献

- 1) 大谷・ほか2名, 鉄と鋼, 48(1972) 434

- 2) 大谷・奇崎, 鉄と鋼, 58(1972), 885
- 3) 奇崎・大谷, 鉄と鋼 58(1972), 1067
- 4) 中島・荻木, 鉄と鋼 48(1972), 1067
- 5) Yoder, GR. Metallurg. Trans 3(1972), 1841
- 6) Brothers, A-J, ほか5名, ASTM STP 493, (1971), 3
- 7) Wolff, V.E. ASTM STP 493(1971), 20
- 8) 鋼の熱処理, 日本鉄鋼協会編。
- 9) 鉄鋼材料便覧, 日本金属学会, 日本鉄鋼協会編。
- 10) 沢田・徳田, 鉄と鋼 61(1975), 331
- 11) 金属材料 13(1972)

オースフォームによるやすり用

日立たがねの試作*

土取 功, 吉岡 善一,** 加城 正義

1. 緒言

やすり用目立たがねは高速炭素鋼4種、又は一部超硬合金で作られている。超硬合金は堅く、刃先光澤が鋭角で使えないという欠点があり、又高速炭素鋼は刃先の鋭くすれば刃先が折損しやすくなり、刃先の鋭くすれば刃先が折損しやすくなり、刃先の鋭くすれば刃先が折損しやすくなるので、現在HRC 62~64に調整しているが、いずれも耐用命数が十分でない。

これらのやすり用目立たがねの耐用性を向上させるために、刃先が上昇し、1ガも靱性が低下しないオースフォーム処理によるたがねの試作を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2. オースフォームについて

鋼を準安定オーステナイト範囲で加工（成形）したのち、マルテンサイト変態をおこさせ、適当に焼戻すと、強さの増加が著しく、1ガも靱性がほとんど低下しない（むしろ上昇）点で大きな特長がある。この処理法がオースフォームと呼ばれるものである。

図1のように、高速炭素鋼、アイズ鋼あるいは高合金鋼のように、TTT曲線の湾が大きい鋼で、準安定オーステナイト範囲から550~650°Cの温度に1分冷却し、準安定オーステナイトの状態を成形加工を加えたのち、焼入れしてマルテンサイト変態させるものである。またオース

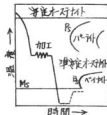


図1 オースフォーム処理

フォーム処理は(1)炭化物形成元素を含有鋼 (2)準安定オーステナイト領域の深い鋼に有効であることがわかってきている。

この鋼の強化法は1951年、R.F. Hawleyが初めて実施し、その後、E.M. Lipsitzが圧延により鋼を準安定オーステナイト域で加工して、焼入れた材料がよいため高い強度を持つことと発表し、1958年頃からFord Motor Co. のZakayが詳細な研究を行ない、国ではその強化機構について田村²⁾が研究を行っている。

3. 試料と実験方法

3.1 試料

実験に用いたたがね用素材の寸法はφ38×50でその鋼種と化学成分を表1に示す。

表1 試料の化学成分(%)

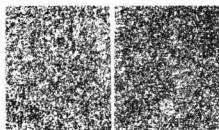
鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cr
SKH4A	0.81	0.29	0.30	0.25	0.03	3.98
SKH9	0.82	0.34	0.26	0.02	0.025	4.12

W	V	Co	Mo
18.20	1.19	10.12	—
5.18	1.78	—	4.58

* 砥処理技術協会「砥処理」に投稿中

** 重厚鍛製株式会社 日立工場長

写真1は試料の顕微鏡組織写真で、炭化物は両方とも良好に球状化している。



SKH4A 試料 SKH9 試料
写真1 実験試料の素材顕微鏡組織

3.2 実験方法

大がねのオーステナムによる試作工程は図2に示す通りである。80×38×50に切断した素材をコープス状で、目測により900°Cに予熱後、20kWソルトバスで、1000~1100°Cに加熱して、先端を3mmの厚さにベルトハンマーで成形した。その後、適宜にコープス状に戻して5~10分保持後、ソルトバスでSKH4Aは1300°Cで、SKH9は1220°Cでそれぞれ2分間加熱した。ついで600°C鉛浴に急冷して4分間保持したのち、ハンマーで先端厚を1mmまで成形してから焼入れを行った。なお、ニッケルの成形では加工中大がねの温度がMs点以下にはならないようにした。

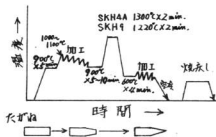


図2 大がねの試作工程

試作した大がねは、かたさ分布をマイクロビッカースかたさ試験機で測定し、

電子顕微鏡での組織を視察した。また目測による温度550~700°Cの準安定オーステナイト域における変形抵抗をカムアラストメーターで測定して検討した。

4. 実験結果と考察

4.1 オーステナムによる大がね刃先のかたさ分布と焼入れかたさ

オーステナムした大がねのかたさ分布は図3に示す。①②とも大がね先端部附近が最もかたさで、以後徐々に軟化をたどって、通常の熱処理の焼入れかたさに近くなって落ちている。これは実質的にオーステナムを行なったのは刃先付近であり、先端へいくほど、加工度が高くなるので、先端部附近のかたさが最も高くなると思われる。図中③は従来より使用されている大がねのかたさ分布で、これはSKH4Aを通常の熱処理で、HeC 63~64程度に鋼製したものである。

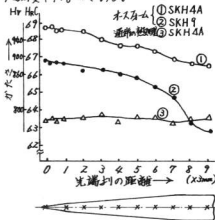


図3. 大がねのかたさ分布(焼入れ時)

一般にオーステナムによる強化に最も影響のある因子は準安定オーステナイト域での加工度であり、加工度の増加と、

引張り強さやガタの増加は直線的な関係にあることがわかっていて⁵⁾

SKH4Aでは先端部近くでHRC68.5近くで、これは通常の熱処理でも最高ガタはHRC67~68程度は可能なので、HRCで+1程度の増加となっている。1ガシながら通常の熱処理で最高ガタにしたりするのは耐えて使用に耐えない。SKH9ではHRC67近くで通常の熱処理したものでHRCで+2程度の増加となっているが、一般にSKH9の方がSKH4Aよりもオースタム効果があると云われている種々の報告においても明かにされている⁶⁾⁷⁾

図4はオースタムしたものの焼戻し温度とガタとの関係を示すもので、通常の熱処理の焼戻し二次硬化耐直(450~550℃)で行った。

SKH9は525℃耐直で、ガタのピークを示し、SKH4Aでは焼戻し温度によるガタの顕著な差は認められない。

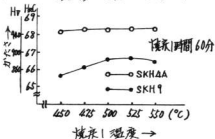


図4 オースタム後の刃先先端部の焼戻し温度とガタとの関係

一般にオースタムしたものは焼戻し硬化抵抗が増大するとともに、二次硬化が明瞭でなくなるなどの特徴がある⁸⁾

1ガシオースタム処理の焼戻しに関する報告は多く、ガタ(強度)-靱性-焼戻し温度(時間)等の関係についても一貫した明確なパターンがない。

4.2 準オーステナイト域における変形抵抗

高速鋼は合金鋼で、準オーステナイト域において、かなり高い変形抵抗を有すると考えられている。ハンマー、プレス等の衝撃等からも変形抵抗を知っておくことは必要である。そこでSKH9を焼入れ温度まで加熱し、準オーステナイト域(目測で500~700℃)でカムフラストメーターを用いて表2のような変形抵抗を求めた。

表2. SKH9の準オーステナイト域での変形抵抗
歪速度 $\dot{\epsilon} = 1$ (500~700℃)

試料径(mm)	対数(n)	最大荷重(kN)	変形抵抗(kg/mm ²)
4.3x4.5x2.0 ⁹⁾	0.378	3.8	140.7
4.4x4.6x2.0 ⁹⁾	0.553	5.0	142.2
5.5x5.6x2.7 ⁹⁾	0.518	6.5	152.2
5.6x5.6x2.0 ⁹⁾	0.593	8.0	140.3

表2より対数nのみが0.4~0.6で $K \approx 150 \text{ kg/mm}^2$ である。SKS8(球状化処理)が荷重で 110 kg/mm^2 程度¹⁰⁾ であるから、表2の変形抵抗値がかなり高いものであることがわかる。

Raymond¹⁰⁾ はオーステナイトの加工硬化のしやすさが近似的に下記のK・nの値を示す。この値が大きければオースタムマルテンサイトの強化が著しいことを示している。

オーステナイトを引張り加工したときの加工硬化曲線は $\sigma = K \cdot \epsilon^n$ σ : 真応力
加工硬化度は $\frac{\sigma}{E} = K \cdot n \cdot \epsilon^{n-1}$ K : 強化係数
 $(\%) \epsilon_{n=0.05} \approx K \cdot n$ E : 真歪
 n : 加工硬化指数

K・nの値は合金元素によって大きく変化する。NiやMnなどにはあまり影響を受けませんが炭素化物形成元素のVやMoが入ると

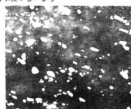
著しく増大するようである。

また炭素化合物形成元素を含有する鋼をオーステナイト域で引張ると、のこギリ状の応力-歪線図 (Portevin-Le Chatelier 効果) が現われる²⁰⁾ようであるが、本実験の圧縮では、歪速度が速いため確認できなかった。

4.3 顕微鏡組織

写真2はSKH4A, SKH9をオースフェム後、焼戻した組織およびSKH4Aの通常の熱処理組織である。オースフェムしたSKH4A, SKH9はそれぞれ結晶粒が歪んでいるのがわかる。またSKH4Aの方がSKH9に比べ炭素化合物が幾分か多い。

オースフェミンアの強化機構としてマルテンサイト葉の微細化、残留オーステナイトの減少、双晶欠陥が多量にできる、およびたしな方位が生成される、この方位線上に微細炭素化合物が分散析出しているなど、通常の焼戻水にはみられない特徴がある^{20, 22, 23)}



(a) SKH4A 普通の熱処理 (b) SKH4A オースフェム530°C焼戻 (c) SKH9 オースフェム530°C焼戻 (写真2)

写真2. たがねの刃先部の電子顕微鏡写真

表3. オースフェムしたたがねの実用試験結果

たがねの種類	焼戻	やりの種類	目打ち数	研削材の目打ち数	増加率	研削数
SKH4A (オースフェム)	530°C, 1h	4in. 両刃, 細目	24~25本	17~18本	約1.5倍	2本
	450°C, 1h	10in. 両, 中目	26~27本	9~11本	2.5~	4本
	1300°C	151 " " "	23~25本	9~11本	2.4	4本
SKH9 (オースフェム)	530°C, 1h	12in. 丸, 細目	20~21筋	11~13本	1.7	2本
	300°C, 1h	センター用やり	7~8本	4~5本	1.7	2本

SKH9等、炭素化合物形成元素Moを含有したオースフェム処理したものは、20%程度の炭素化合物が、1μm程度の間隔で析出しているといわれる²⁰⁾

5. たがねの実用試験結果

5.1 目打ち数の比較

オースフェム処理を行なったたがねの実用試験結果を表3に示す。目打ちした刃の種類、球状化の程度(たがね)あるいはたがねのセッティング等に影響されると考えられるが、表3をみると、平均して従来のたがねより1.5~2.5倍の耐用命数を示しておりオースフェム処理が有効であることが判明した。

5.2 工程の短縮

図5のようにオースフェム処理を行うことにより、通常の熱処理に比較して製作工程の短縮が期待される。



図5. 打たねの製作工程

才火造り後の焼入れが不要となり、この焼入れを省くことにより、大幅な時間短縮が可能となる。火造りエソルト加熱を先行することにより焼入れ前の異常層削除が不要となる。才火焼戻し回数と減らすことも期待できる。

6 結 言

ヤすり用日立打たねの寿命改善のためオースファム処理による試作を行った。結果を要約すると次のようになる。

- (1) ヤすり用日立打たねにオースファムを適用することにより、寿命数1.5~2.5倍に増加できることが実証された。
- (2) オースファムにより、製作工程の短縮が期待できる。
- (3) 素材としては、SKH4AよりもSKH9がその効果も大きく、才火素材価格がSKH9はSKH4Aの1/2であるから、SKH9を採用することが有利である。
- (4) SKH9の摩耗度オーステナイト域での変形抵抗は、対数ひずみ0.4~0.6の加工で140~150 kg/mm²とかなり高いこ

とがわかった。

なお、ヤすり用打たねとしての加工法および焼入れ条件等と強度-靱性の基本的な事項を今後の研究課題としたい。

文 献

- 1) E.M.H.Lips, H.Van Zuilen : Metal Progress, 66 (1954) Aug. 103
- 2) 田村, 志村: 大阪大学産研報, 19 (1962), 27, Trans. JIM, 5 (1914) 47, 日本金属学会誌 28 (1964) 794, 28 (1964) 47
- 3) 田村: 日本金属学会セミナーテキスト「鋼の加工熱処理」(1964) 135
- 4) 田村: 日本金属学会報 2 (1963), 426, 鉄と鋼 52 (1960), 40
- 5) 田村: 鉄と鋼 52 (1966), 146
- 6) 田村: 日本金属学会誌 29 (1965), 67
- 7) 武士: 熱処理 9 (1969), 373, 374
- 8) 田村: 日本金属学会誌 29 (1965), 608
- 9) 鈴木: 本報 17 (1974), 55
- 10) L. Raymond: High-Strength Materials (1965), John Wiley 297
- 11) 西岡: 鉄と鋼 44 (1958), 151
- 12) 西岡: 金属学会報 19 (1955) 571, 20 (1956) 181
- 13) 田村: 鉄と鋼 52 (1966), 148, 149
- 14) 田村: 鉄と鋼 52 (1966), 147

やすりの無酸仕上げ処理に関する研究

加 城 正義, 土 取 功
 清 水 達磨, 内 藤 達也
 東 正十郎, 石 田 節

1. 緒言

やすりの生産は、最近国産産上の進
 い上げ等々、集積を許さぬ状態にあ
 る。コストダウン対策や新たな市場開拓
 などに迫られている。さらに税公室
 について、深刻な問題として早急に対処
 せねばならぬ状態にある。

筆者等は、これらうち、公害防止対
 策について、プロジェクト研究を計画実施
 した。

やすりの製造においては、最終仕上げ
 工程で硫酸による電解研磨や酸洗いのた
 りが従来から行われていたが、これは河
 川を汚染する危険性が大きい。

筆者等は、硫酸を使用しない機械的な
 研磨方式に転換する方針を立てて、種々
 の調査検討を行ない、ドライプラスト仕
 上げをとりあげて、各種の条件下で実験を
 行ない、従来の電解研磨に劣り得ることを
 明らかにしたので報告する。

2. 試料と実験方法

2.1 試料

試料として、鉄工やすりの平、中目、
 300mm 厚が 75mm の両刃やすりを使用
 した。鉄工やすり用の素材は、同一ロットか
 ら、焼成予熱 760°C × 1 時間で、焼成
 予熱の中心部より採取して、その
 状態よりばうフエと顕微鏡組織を
 検討して、試料の均一化を図った。

焼成予熱は、その状態が Hrb91 ~
 92 の範囲のものを選択した。これらの
 顕微鏡組織を観察した結果は、異常
 なかった。

これらの試料をドライプラスト → 研
 磨 → 切り取りを行ない、ピストン角度 70°
 / タガネ角度下目 67° と上目 29.5° で
 目立てを行ない、ついで焼入れは、骨粉
 と、硝石 1、食塩 6 の割合のものに
 塗布剤として、780°C × 30 秒で水冷
 した。

この焼入れ予熱の試料について、かた
 まを測定し、Hrc 65.5 ~ 66.5 の試料
 を最終試料とした。

2.2 実験方法

焼入れ予熱の試料について、従来
 から行われていた電解研磨法とド
 ライプラスト法によって表面仕上げを
 行ない、やすりの刃先の形状や切削
 性能について調べた。

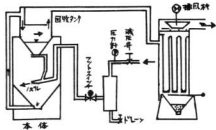


図1. ニューマプラスチック系統図

ドライブラスト法による仕上げは、80[#]から250[#]のアランダム砥粒を、1/2寸V 3-2φ/mm × 7mm、圧縮空気圧4.5 kg/cm²、距離100~150mmでヤリの表面に噴射するもので、本実験では、ニーマブラスターといわれる洗染機を使用した。この機械の系統を図1に示した。さらにダストについても分析し、再利用の検討も行われた。

3. 結果と考察

3.1 砥粒粒度が刃先形状及び切削性能におよぼす影響について
砥粒粒度、80[#]と250[#]を使用して、ブラスト仕上げを行ったヤリ中央部の刃先断面図のスケッチを図2に示す。

砥粒粒度250[#]でブラストしたものは80[#]のそれよりも、当然刃先の磨耗が小さい。この場合は、250[#]のほうが多い結果を示す。

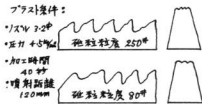
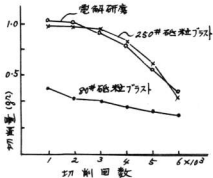


図2. 砥粒粒度と刃先形状

次に同様の砥粒粒度とヤリの切削性能との関係を図3に示す。

切削性能試験は、被切削試験片にSK5を用い、HRC 41.5 ± 0.5に調整し、圧力2.0kg、切削行程長2100mm条件下で、ヤリ切削性能試験機で行った。

この結果は、図3の刃先形状の観察とよく一致しており、250[#]砥粒でのブラスト仕上げは従来の電解研磨仕上げと大差がないことがわかったが、80[#]砥粒は250[#]砥粒に比較して著しく劣っている。



3.2 ドライブラスト条件と研削範囲
砥粒粒度400[#]を使用したヤリ表面に種々の条件下でブラストした場合の研削範囲とブラスト時間との関係を図4に示す。

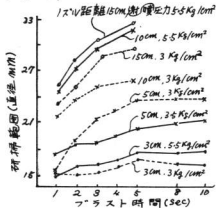


図4. ブラスト条件と研削範囲

ノズル距離が試料試料と違いほど、スプラスト圧力が大きいほど研削範囲が大きくなる。ノズルとヤリの距離が近い30cmでは、プラスト時間5秒以上で、直径17mm中に一層に成り、ノズル距離が遠い10~15cmに比較して白色度が大きいニセが観察される。このニセは、プラストによる表面の粗親度と研削直径は反比例の関係があり、あり近い距離でのプラストは、ヤリの切れ刃を極端に摩耗させニセが容易に推進定まる。この実験はノズルを固定して、試料を平に持つての実験であるが、これらのデータに於て、ニューマグラスタのノズルに多方向性を付与せ、サークル自動回転装置はノズルの上下運動と試料距離差等について、セミオート機構の試作を併せて進めた。

3.3 電解研磨仕上げヤリとプラスト仕上げヤリの切削性能試験

焼入したヤリとプラスト仕上げヤリ

従来の電解研磨仕上げヤリについて、切削性能試験を行なつた結果を図5に示す。

試料には、焼入材のHRC 65.5~66.5のものを選び、これを電解仕上げとプラスト仕上げ(RS50^特)して切削試験を行なつたが、3者の切削性能の差は、明確には判定が困難であるはあるが、電解研磨したヤリは、始めの切削量は、いくぶん多いが、切削回数が進むにつれて急激に減少する。焼入ヤリの試料は、最初の切削量は低い。約4000回での切削量の低下は、他の試料に比べてゆるやかである。

プラスト仕上げしたヤリは、3者の20秒間研削後例外を除き、電解研磨とほぼ同等の切削性能を示した。

3.4 焼入後のプラストによる脱炭層の除去について
従来から、焼入後の工程として、シャットプラスト→研削→仕上げ

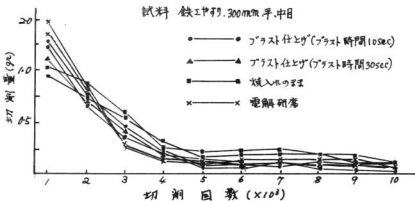
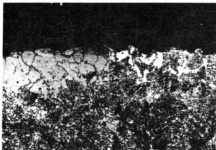


図5. 切削性能曲線

硫酸に83加工硬化層の除去)という工程で行われているが、焼付後、タンブラー型のドライブラスタを行なうことにより脱炭層を除去できるかどうかと、両作業利について検討した。

磁粒60#の人造研削用エメー(90%アラシダム)を用いて、研削を40分行った。ニヤヤリの断面の顕微鏡組織を写真1に示す。約50%の脱炭層が除去されている。焼付後の脱炭層は、約0.1~0.5mmあり、これをタンブラー型ブラスタで完全に除



(1) 焼付後の様子 (2) ブラスタ40分
写真1 脱炭層のブラスタ研削除去

去するには、長時間かけるか又は巻入量を下げる等の改善が必要である。

3.5 ドライブラスタのタストの分析について

現場で使用している250#の新磁粒及び使用済みの磁粒成分を分析したのが表1である。

表1 磁粒成分の分析値(%)

	Fe	Fe ₃ O ₄	Al ₂ O ₃
新磁粒	0.16	0.22	—
試料1	3.60	4.98	87.2
試料2	20.2	27.8	63.9

新磁粒に対して、使用済みの磁粒は酸化スーパールの剥離のため、黒皮Fe₃O₄がかなり増加していることがわかる。試料1と試料2は、使用時間が異なり、試料1は約1日間、試料2は約5日間の使用後に測定したのである。

この廃棄磁粒を磁力Fe分とAl₂O₃を分離することを試みたが、超微粒であるために不可能であった。

しかし、筆者の一人は、これをフェール樹脂をマトリックスとして、成形焼成し、初期用磁石の試作を行ない、好結果を得たので、今後の廃棄物の有効利用が期待される。

3.6 ニューマブラスタの使用上の問題点と現状

ヤヤリ用としてセミオート化されるニューマブラスタの実用上の問題点としては、第一にヤヤリを投入した状態が、ごさるだけ水に焼とるような工夫が必要である。第二に投入した後、長時間放置して錆を表面に発生させないようにすれば、それだけブラスタ時間が短縮される。このためは、塗布剤の検討や生産工程の再検討が、今後の課題である。

脱炭層除去用タンブラー型ブラスタについては、磁粒60#の90%アラシダムで6~8"型ヤヤリ400本/40~50分で行なっているが、脱炭層は完全にはとれず、巻入量や磁粒あるいは加工時間を各ヤヤリについて検討が必要があり、大きな問題を残している。

現時点では、本ニューマブラスタは鉛筆界に10社がすでに採用して、稼働している。

能率面からは、平均300max、中目の鉄
 エヤリで、20~25秒、100mm両刃
 エヤリは、14~15秒間のブラスト時間
 で、1人500本/時間の生産が可能
 で、従来の電解研磨の3人1200本/
 時間に比較して、能率面の差はない。
 スコスト的に電解研磨とブラスト機
 に于ける仕上がり単価は、互に同程度
 とされている。

4. 結 言

エヤリの亜酸化仕上がり法、すなわ
 ち電解研磨法によらない仕上がり法
 は、エヤリの刃先が微小な鋭い刃
 先を持つ工具であり、従来から官
 民一体で種々の技術調査が行
 なわれていたが、難点が多く実現
 されなかった。

ドライブラスト法による仕上りの
 可能性について、プロジェクト研究を
 行った結果、粒径250 μ mで実用
 上可能であることがわかった。

エヤリの最終品質である切れ味、切削
 性能試験や刃先形状、表面状態の検査
 は、従来の電解研磨法に比して劣ら
 ないことが確認できた。

本法の採用により、亜酸化仕上り処
 理が可能となる結果を得たことは、公害
 防止や環境浄化に寄与するところが
 大きいと確信する。

本プロジェクト研究を進めるに当り、仁
 方社業界の多大の協力並びにブラ
 スト機による予備実験やセミオート化への
 努力を惜みずおこなって下さる製作所に深
 謝します。

蛍光
 を示す
 られた
 ている。
 は、試
 られず、
 時間の
 少量の
 られた
 による
 要素は
 でき、
 果と減
 銅分析
 して仕
 られ、
 なので

普通
 Sの5
 級が為
 軽元素
 は、P
 行った
 添加法
 加法と

蛍光X線による金属分析法の研究 (第1報)

溶液法による金属分析について

蔵本 範雄

1. 緒言

蛍光X線装置は定性分析に非常な威力を示すのに対し、定量分析には余り用いられず殆んど従来の化学分析法で行われている。それは通常の固体試料分析法では、試料と同種の標準試料がなければならず、あるいは研磨等の試料調整に長時間の労力を必要とするとともに試料が少量の場合あるいは一定の照射面積の得られない場合は測定出来ないという理由による。そこでこれらの短所が無く、純元素などをを用いて容易に標準試料が作成でき、また試料が均質でマトリクス効果を減少させることが出来る溶液法を鉄鋼分析のNi, Mn, Cr元素に適用した。そして化学分析値とはほぼ一致した結果が得られ、分析の省力、簡易化が可能となったので報告する。

2. 実験方法ならびに結果と考察

普通、鉄鋼分析にはC, Mn, Si, P, Sの5元素からOはNi, Cr元素の分析依頼が多い。今回は測定不能のCはらびに軽元素で溶液法の場合種種の制約があるSi, P, Sと異なるNi, Mn, Crの分析を行った。また、溶液法は通常、検量線法、添加法が採用されるが、操作の簡便は添加法を試みた。

2.1. 実験: バックグラウンドの処理
溶液法においては常にバックグラウンドが問題になるので、それを設定するため次の実験を行った。

(実験方法)

常法¹⁾により、例えばNiの場合、精製水、酸調整液(各プラスチックに入っている同濃度、同濃度の酸調整液)、Niと含まない種類の金属溶液を液体試料容器に入れ $2\theta = 48.66$, $2\theta = 48.00$ の散乱X線強度の関係を調べた。

なお、X線測定は次の条件で行った。

分析装置	理研電機製造X線分析装置KQ型
X線管電圧	75 kV
管電流	50 mA
分光結晶	LiF
固有X線	Ni, Mn, Cr各K α
検出器	SC
窓材	空室中
計数時間(sec)	40分至20

(結果)

結果は表1に示す通りである。図1は同様にMoと含まない種類の溶液における $2\theta = 20.32$ と $2\theta = 22.00$ バックグラウンド強度の関係である。

表1, 図1より精製水、酸調整液ならびに対象元素を除く金属元素は、バックグラウンドと近接バックグラウンドのX線強度比が一致することが理解せられた。

表1. 各種の溶液(Niを含む溶液)における
2θ=4866, 2θ=4800のバックグランド強度の測定

品名	X線強度(cps) 2θ=4866	X線強度(cps) 2θ=4800	強度比
精製水	18807	19123	0.983
酸調整液	15602	15832	0.986
Fe(10mg/cc)	14213	14425	0.985
Mn(10mg/cc)	13506	13782	0.980
Cr(10mg/cc)	14178	14372	0.987

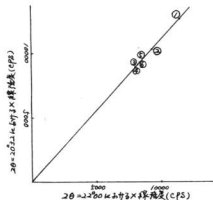


図1. 各種の溶液(Moを含む溶液)における
2θ=20.22, 2θ=20.20のバックグランド強度の測定
① 精製水 ② 酸調整液 ③ Fe(10mg/cc)
④ Mn(10mg/cc) ⑤ Ni(10mg/cc) ⑥ Cr(10mg/cc)

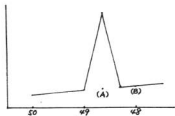


図2. Ni Kα線とバックグランドの測定位置

従って、Ni Kα線におけるバックグランドは、図2(A)のように推定せられる。
即ち、次の式のごとく精製水(又は酸調整液)のバックグランド強度と近接バックグランド強度の比率に、近接バックグランド強度(B)と同じ値にてバックグランド(A)を設定することが可能である。

$$\text{K}\alpha \text{線のバックグランド(A)(cps)} = \frac{\text{精製水のX線強度(cps)} \times \text{X線の強度(B)(cps)}}{\text{精製水のX線強度(cps)} \times \text{X線の強度(C)(cps)}}$$

これはMn, Cr等 他元素の場合も同様である。

2.2. 実験: マイラー 箔面の状況による影響

試料容器は同一社製、同型液体試料容器を用いたのでX線強度差はないと思われるが、マイラー箔面状況の差が考慮されるので、その影響を調べた。

(実験方法)

ステンレス鋼と玉氷を溶解し、水で希釈して100mlとし、それより各20mlを4個の50mlメスフラスコに入れ、正確に希釈して、それと液体試料容器に入れ、前記のX線測定条件に準じてNi, Cr元素のKα線、近接バックグランドのX線強度を測定し、表2の結果を得た。

表2よりNi, Cr元素ともにKα線と近接バックグランドの強度差には違いがあるが、強度差と近接バックグランドの強度比は、一致していることが判った。
これよりマイラー箔面状況の差は強度比をとることにより消去出来ること²⁾が理解出来た。

2.3. 実験: 酸による影響

試料を溶解する各種酸のX線強度に及ぼす影響を調べるため、次の実験を行っ

た。

表2. マイラー一面の状況によるX線強度の影響(%)

(1)

試料 NO.	Ni-(H ₂ SO ₄ (1+1))		強度差 (CPS)	強度比
	X線強度 (CPS) 20-4826	X線強度 (CPS) 20-4800		
NO. 1	25462	8630	16832	1.950
" 2	26022	8844	17178	1.942
" 3	26157	8896	17261	1.940
" 4	25549	8654	16905	1.953
変動係数				0.28%

(2)

試料 NO.	Cr-(H ₂ SO ₄ (1+1))		強度差 (CPS)	強度比
	X線強度 (CPS) 20-6938	X線強度 (CPS) 20-7160		
NO. 1	5513	2948	2565	0.870
" 2	5497	2999	2598	0.866
" 3	5610	2998	2612	0.871
" 4	5494	2944	2570	0.879
変動係数				0.68%

(実験方法)

2.2 実験に用いたステンレス鋼の同一量を HCl (1+1), H₂SO₄ (1+5) に溶解し, 2.2 実験に準じて X線強度を測定した。結果は表3の通りである。

表3. 酸によるX線強度の影響(Ni, Cr)

(1)

試料 NO.	Ni-(HCl(1+1))		強度差 (CPS)	強度比
	X線強度 (CPS) 20-4826	X線強度 (CPS) 20-4800		
NO. 1	35760	7665	28095	2.665
" 2	35517	7574	27943	3.690
" 3	35270	7630	27740	3.684
" 4	35251	7506	27745	3.697
変動係数				0.32%

(2)

試料 NO.	Cr-(HCl(1+1))		強度差 (CPS)	強度比
	X線強度 (CPS) 20-6938	X線強度 (CPS) 20-7160		
NO. 1	6644	2552	4092	1.603
" 2	6584	2560	4024	1.572
" 3	6555	2524	4031	1.597
" 4	6586	2550	4036	1.583
変動係数				0.77%

(3)

試料 NO.	Ni-(H ₂ SO ₄ (1+1))		強度差 (CPS)	強度比
	X線強度 (CPS) 20-4826	X線強度 (CPS) 20-4800		
NO. 1	37033	8088	28945	3.579
" 2	37456	8165	29138	3.569
" 3	37718	8318	29400	3.555
" 4	37607	8187	29420	3.594
変動係数				0.61%

(4)

試料 NO.	Cr-(H ₂ SO ₄ (1+1))		強度差 (CPS)	強度比
	X線強度 (CPS) 20-6938	X線強度 (CPS) 20-7160		
NO. 1	6906	2766	4140	1.697
" 2	7049	2749	4300	1.584
" 3	7153	2817	4336	1.539
" 4	7121	2769	4352	1.572
変動係数				1.89%

(結果)

この実験は、酸の濃度差のらびにマイラー一面の状況の影響も加味されるので、変動係数は絶対的15%の中にはないが、表2の王水の変動係数が少ないことが判る。又王水は試料と迅速に溶解するので実験には比較的好都合である。

尚、この後、分析実験では、各試料各巻とも同一酸が一定量は入り、適当に希釈される関係で、酸濃度差による不都合は起らなかつた。

2.4 実験：添加標準液のX線強度に及ぼす影響

添加標準液のX線強度に及ぼす影響を圧延鋼板中のMnを定量することにより調べた。

(実験方法)

原試料と王水に溶解し、水で100mlとし、それを原液とした。その20mlを50mlメスフラスコに入れ、次の溶液を調整した。又、別は精製水、酢調整液(各フラスコに入っている同量、同濃度の酸溶液)も調整した。

- ① 原液 + 精製水 + 酸液 (標準液 4mg を含む) = 50ml
- ② 原液 + 標準液 (1mg) + 酸液 + 精製水 = 50ml
- ③ 原液 + 標準液 (2mg) + 酸液 + 精製水 = 50ml
- ④ 原液 + 標準液 (4mg) + 酸液 + 精製水 = 50ml
- ⑤ 精製水
- ⑥ 酸調整液

結果は表5の通りである。

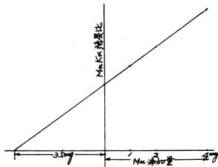


図3. 添加Mn標準液量とX線強度比の関係

それと前記のX線測定条件に基づいてMn K α 線ならびに近接バックグラウンドのX線強度を測定し表4の結果を得た。

表4 標準液のX線強度に及ぼす影響

Mn 試料	X線強度 (CPS)	X線強度 (CPS)	バックグランド (CPS)	強度差 (CPS)	強度比
①	4562	3697	3627	935	0.2560
②	4803	3722	3651	1192	0.3264
③	5100	3710	3640	1460	0.4010
④	5620	3701	3601	1989	0.5477
⑤ 精製水	4314	4453	バックグラウンド		
⑥ 酸調整液	3374	3456	バックグラウンド		

これより即ち、精製水、酸調整液のMn K α 線強度/近接バックグラウンドX線強度より、バックグラウンドを減定し、それとK α 線のX線強度差とバックグラウンド値(近接バックグラウンドでも同様)との強度比を求めた。

この比を縦軸に、横軸に添加標準量を示し、図3と画くと直線となり、比例していることが理解された。尚、この直線を延長し、横軸との交点と原点との絶対量3.5mgが求めるMn量である。

2.5. 実験: 添加法による実際鉄鋼試料の分析

無作為の試料としてSUS, SCSを採り、2.4.実験に基づいて分析を行った。

表5 鉄鋼試料のNi分析値

試料	X線分析値 %	化学分析値 %	差	試料	X線分析値 %	化学分析値 %	差
SUS	9.21	9.29	-0.08	SUS	0.41	0.46	-0.05
SCS	21.70	21.10	+0.60	SUS	0.54	0.50	+0.04
SCS	10.60	10.80	-0.20	SUS	0.71	0.80	-0.09
SCS	9.50	9.20	+0.30	SUS	0.66	0.63	+0.01
SCS	9.22	9.03	+0.19	SUS	0.75	0.76	-0.01
SCS	9.00	8.86	+0.14				

表5より低ニッケル含有鋼、高ニッケル含有鋼とも、蛍光X線溶液法分析値は化学分析値とほぼ一致していることがわかる。

尚、試料の量は実際分析の結果に影響を与えなかった。

2.5.2. Mn元素分析

一般構造用圧延鋼材SCS, SCMを試料として採り、2.5.1.に基づいて分析を行った。結果は表6の通りである。

表よりX線分析値は化学分析値とほぼ一致した結果を得ることと知見した。

Mn分析においては、Crを含む試料の場合には殆ど問題はないが、Crを少量に

含むSCS, SUS等では、時に分析値が異常な結果を生ずることがある。

表6 鉄鋼試料のMn分析値

試料	X線分析値		差	試料	化学分析値		差
	%	%			%	%	
SCS	0.77	0.79	-0.02	SCS	0.67	0.72	-0.05
SCS	1.69	1.67	+0.02	SCS	0.73	0.74	-0.01
SCS	0.78	0.75	+0.03	SCS	1.01	0.98	+0.03
SCS	1.00	0.99	+0.01	SCS	1.00	0.99	+0.01
SCS	1.25	1.25	0	SCS	1.14	1.15	-0.01
SCM	0.79	0.82	-0.03	SCM	0.80	0.77	+0.03

それはMn α 線とCr β 線との重複によると考えられるので、よく注意し、近接バックグラウンドを設定する際は定性曲線を描き検討すること、ならびに液量分析器を活用することを忘れてはならない。

2.5.3 Cr元素分析

SCS, SCMを試料として、前記実験に準じて試験を行った。結果は表7の通りである。

表7 鉄鋼試料のCr分析値

試料	X線分析値		差	試料	化学分析値		差
	%	%			%	%	
SCS	18.40	18.80	-0.40	SCS	18.70	18.70	0.00
SCS	18.20	18.60	-0.40	SCS	18.80	18.90	-0.10
SCS	18.60	18.70	-0.20	SCS	18.20	18.70	+0.50
SCS	18.90	18.60	+0.40	SCS	18.70	18.60	+0.10
SCS	18.20	18.50	-0.30	SCM	1.01	1.11	-0.10
SCM	1.11	1.16	-0.05	SCM	1.01	1.07	-0.06

Cr含有量が大なるにもかかわらずX線分析値は化学分析値とはほぼ一致した。

3. 結 言

場場で行われる鉄鋼分析の省力化、簡易化、迅速化のため、蛍光X線によるNi,

Mn, Cr元素分析に、溶液法による添加法を応用した。即ち、試料と王水に溶解し添加標準液を加え、K α 線とバックグラウンドと α X線強度差を測定し、それとバックグラウンドとの強度比より算出する方法である。結果はNi, Mn, Cr元素とも化学分析値とはほぼ一致した結果が得られた。

尚、この方法は、分析が良好に行われたか否かを添加標準量、X線強度比の図が直線、もしくはそれに準ずる線と描くか否かによってある程度判定出来る利点もあつた。

なおこの方法は計算機や長時間を要するので、データ迅速処理が今後の課題となるものと思われる。

文 献

- 1) 浅田他:「X線分析」共立出版(1972)189
- 2) 根岸他:「神奈川県工業報告」(1973)27

電気メッキ工場排水のクロズドシステムに関する研究 (第1報)

RO (逆浸透法) によるNiメッキ液回収実験

梶岡 透, 田谷 征雄, 酒井 隆司
清水 達磨, 木原 博

1. 緒言

逆浸透法は自然界でみられる浸透現象の逆転プロセスを応用した膜法の一つで、半透膜を用いて処理水を加圧ろ過し水と溶存物とを分離する技術である。

塩水の淡水化を目的として開発されたが、今では都市下水や工業廃水の高度処理に利用されようとしている。水の再利用と有用物回収の可能性があるため、

メッキ工場排水のクロズドシステム化への応用が期待されている。そしてニッケルメッキ水洗水を処理対象としてROの実験はさかんに行なわれ、クロズド化への試みがなされている。

ここではそのニッケルメッキ水洗水を用いた実験を行なうと共にROの基本的性能—透過速度、脱塩率、とこれらへの操作圧、処理液濃度、液温の影響—を明らかにし、実用化への可能性および問題を検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験はすべて図1に示すHLU-2A (新美フィルトレーション製) を用い、ROモジュールはスパイラル型のMK-90A (イーストマン社製) も用いた。表1にその仕様を示す。

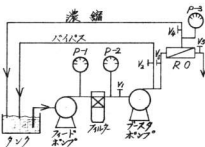


図1. RO装置 超ろ過ラボユニット

表1. MK-90Aの使用条件と性能

脱塩率	最大使用圧	最大流量	PH	液温
88%	4.2kg/cm ²	184/min	5~7	5~30°C

2.2 試料溶液

試料液はニッケルワット基本浴の組成に準じて表2に示すメッキ液を調整し、水道水で1%、5%、10%に希釈した液300Lを用いた。使用薬品には硫酸ニッケルかNi+Co 22.0% 他はJIS 1級品を用いた。光沢剤等添加剤は加えなかった。またRO使用液はすべてPH5.0~7.0の範囲にあった。試験液等の分析方法を表3に示す。

表2. ニッケルワット基本浴の組成

NiSO ₄ ·7H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	H ₃ BO ₃
300g/l	60g/l	40g/l

表3. 分析方法及び測定

項目	分析方法及び測定
PH	PHメーター
NaCl	電気伝導度から換算
Ni ²⁺	JIS K 0102 原子吸光度法 及びEDTA滴定法
SO ₄ ²⁻	JIS K 0102に準じ、塩化バリウムによる比濁法
Cl ⁻	JIS K 0102に準じ、硝酸 水銀法で測定
BO ₃ ³⁻	マンニットを加え、NaOH標 準液で中和滴定

3. 結果と考察

3.1 塩化ナトリウム標準液によるROの基本性能

Ni液の処理に先立ち基本性能を調べると共に膜劣化チェックを目的に、1000 ppmの塩化ナトリウム液を用いてRO膜(MK-90A)の透過速度、脱塩率の測定を行なった。結果は図2に示す。表4にはROの操作条件を示す。

表4. ROの操作条件(操作圧30kg/cm²)

液温	透過速度	濃縮水量	回収水量	全量
15.6℃	1.39 l/m	24.5 l/m	18.0 l/m	43.9 l/m

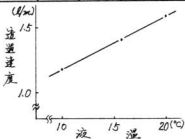


図2. 液温の透過速度への影響

液温と透過速度の関係は15℃付近では1℃上昇ごとに約3%の透過速度の増加がみられ、これは文献値¹⁾と一致した。

また、脱塩率は次式から求めた

$$R = (1 - K_i / K_o) \times 100 (\%)$$

K_o: 透過水伝導度

K_i: NaCl標準溶液伝導度

NaCl溶液の伝導度は0~1000 ppmの範囲では充分な直線性があつた。脱塩率は88.4%で表1の値とほぼ一致した。

3.2 模擬ニッケルメッキ水洗水の連続処理

3.2.1 操作圧、液温、濃度の透過速度に及ぼす影響

操作圧と透過速度の関係を図3に示す。実際使用する操作圧として20kg/cm²~38kg/cm²を選んだ。この範囲では1%、5%希釈液ともに透過速度は操作圧に比例して増加し、30kg/cm²で1kg/cm²当り約2.7%増加する。

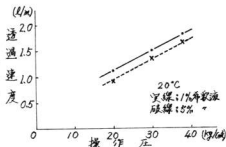


図3 操作圧の透過速度への影響

液温と透過速度の関係を図4に示す。温度範囲はRO膜の規格条件から10℃~30℃とし、この範囲では1%、5%ニッケルメッキ液とも、透過速度は直線

的に増加し、20℃で1℃当り平均約2.7%増加した。この増加率は操作圧1kg/cm²の増加率とほぼ等しい。

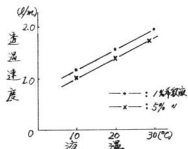


図4 液温の透過速度への影響

濃度と透過速度の関係を図5に示す。濃度範囲(1%~10%ニッケルメツス希釈液)ではほぼ直線的に変化する。1%濃度増加当り平均透過速度は約3.0%低下する。

3. 2. 2 各イオンの脱塩率

表5は脱塩率の測定結果を示す。SO₄²⁻、Ni²⁺は97~98%と高いが、BO₃⁻は23~30%と低い。また、ここで行った実験条件では、これらの値は文献値とほぼ近い。

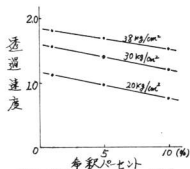


図5 濃度の透過速度の影響

表5. 各イオンの脱塩率(操作圧30kg/cm²/5%希釈液)

イオン	SO ₄ ²⁻	Ni ²⁺	Cl ⁻	BO ₃ ⁻
脱塩率(%)	98~99	97	90~92	23~30

操作圧、液温の脱塩率への影響はみられなかった。原液濃度が各イオンの脱塩率に及ぼす影響は図6に示す。

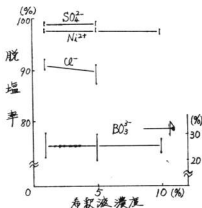


図6. 濃度の脱塩率の影響

各イオンと共に10%希釈液でも脱塩率の著しい低下はないが、高濃度液の場合にはRO膜面上では非常に濃度が高くなり、膜の劣化を促進するといわれている。

3. 3 模擬ニッケルメツス水洗水の四分処理

図1で透過水だけを系外に取り出すと処理原液は減少してくる。300l原液を100lまで濃縮した時の各イオンの濃度変化を図7に示す。濃縮液量が100lになったとき、すなわち透過水が200l

放出された時に Ni^{2+} 濃度は初期濃度の約2.6倍になり、高い回収率約87%を得た。

一方 BO_3^{3-} はほとんど濃縮されていない。回収率は約40%である。 Cl^- は約1.5倍に濃縮され回収率は約55%である。

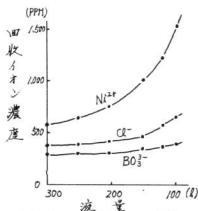


図7 ROの回分濃縮による回収

以上のことから回分濃縮を行っても各イオン量の比が変化するため、これをすぐメッキ液回収に利用することはできない。

3.4 膜の劣化について

一連の実験が終了した後、NaCl標準液を使って膜の劣化チェックを行なった。表4に示した操作条件で測定をした結果透過速度、脱塩率とも実験誤差内で、3.1の測定値と一致した。このことよりRO膜の劣化はないと考えられる。

3.5 ニッケルメッキ第1水洗水へのRO適用への問題点と対策 ROのニッケルメッキクローズド化へ

の適用としては図8のパターンが考えられている。ニッケルメッキ水洗水と沙過濾器でSSなどを取除きROを通し透過液は水洗槽に返す。濃縮液は真空蒸留メッキ浴へ返す。

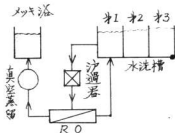


図8. ROの実用化モデル

しかしクローズド化に際し次の問題解決が必要である。

- 1) 水回収率の増大化(モジュールを多段とする場合何段まで可能か?)
- 2) 各イオンの脱塩率に差がある。とくに BO_3^{3-} のリーク対策。
- 3) RO膜の使用温度範囲が狭くかつ上限が $30^{\circ}C$ と低い。RO処理により液温上昇が激しいため処理水の冷却が必要となる。
- 4) クローズド化にともなうメッキ液の不純物対策が必要。補給水は純水としメッキ液の不純物管理徹底。
- 5) 光沢剤、平滑剤およびこれらの分解劣化物等の有機化合物によるRO膜劣化。

以上の諸実験の結果次の結論をえた。

4. ま と め

1) ROの透過量は操作圧が高く、低濃度で液温が高いほど大きい。しかし、RO膜には操作圧、液温とも限界があるので注意が必要である。

2) モデルニッケルメッキ液によるRO膜の脱塩率は Ni^{2+} 、 SO_4^{2-} で高く、 BO^+ で低い。

3) 使用モジュール1本当たり水透過量は1~2L/分であり水回収率は10%以下と低い。

筆者らはさらにROにつき、モジュールの選抜等実験を行ない、実用化への研究を進めたい。

文 献

- 1) 岡崎 稔：逆浸透膜法による塩類除去と実例
- 2) R.G. Donnelly R.L. Goldsmith
K.J. McNulty M. Tam PLATING 5.
(1974) 432
- 3) 西村正人：電気鍍金研究会講演資料、P6

電気めっき工場排水のクローズドシステムに関する研究 (第2報)

イオン交換膜によるジンケート浴回収水洗水処理実験

酒井 隆司, 清水 達磨, 田谷 征雄
梶岡 透, 木原 博

1. 緒言

電気めっき工場排水の根本対策は、めっき液の汲出しを減少させるとともに、水洗水に排出されためっき液成分を濃縮し、めっき液あるいは有価物として回収することが重要である。具体策として、前者には、めっきデザインの改善とともに槽上スプレー、生回収、回収水洗、多使用流水洗方式等があり、後者には、真空蒸発、大気濃縮法、イオン交換樹脂法などがある。最近では、イオン交換膜による拡散あるいは電気透析法、逆浸透法等が実用化されている。また、濃厚電液と直接電解し、有価金属を金属薄板として回収する装置も市販されつつある。

ここでは、広島県下で多く採用されている、非シアン亜鉛めっき液(ジンケート浴)の回収水洗水とイオン交換膜による電気透析法で処理し、亜鉛を金属として回収除去し、水を循環再使用し、省資源、スラッジ対策と水回収を目的に行った。

ZnイオンおよびNiイオンの選択透過性、膜の耐久性について検討したが、電気透析の進行とともに、処理液のpHが低下して水酸化亜鉛が生成した。この対策として陽イオン交換膜と補助陰極を用いる方法(以下、補助陰極法という)を採用し、電解条件を検討した結果、水酸化亜鉛を生成させることなく、処理液

中のZnイオンを50mg/l以下に処理することができたので、その結果の概要を次に報告する。

2. 実験装置及び方法

2.1 装置

陰陽両イオン交換膜を用いた実験(以下、電気透析法)の四一式実験装置と同1. 補助電解法の装置概要図を図2に示す。

電解槽はいずれも硬質PVC製で、イオン交換膜は、旭硝子製CMV及uAM V(有効面積1.8dm²)を用い、陽極は黒鉛、陰極はSUS 304を用いた。(いずれも表面積1.75dm²)

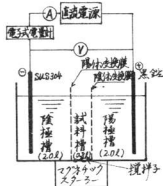


図2. 電気透析実験装置概要図

補助陰極は、 $0.5t \times 100 \times 175 \text{ mm}$ SUS304 は直径 8.5 mm の穴を 40 個あけたものを使用した。

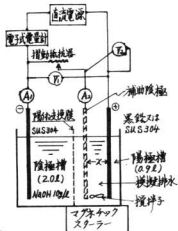


図2. 補助陰極法実験装置

直流電源は、単相全波セレン整流器と電子式電量計は日計器製 N-CR4 型を使用した。

攪拌は、マグネチックスターラーを用い、試料槽のみ攪拌した。

2.2 試料溶液

模擬回収水洗水として、シビケート浴 ($\text{ZnO } 10\text{g/L}$, $\text{NaOH } 100\text{g/L}$, 添加剤なし) 152.6 ml を水で 1 L に希釈した液 ($\text{Zn}^{2+} 1225 \text{ ppm}$, $\text{Na } 8775 \text{ ppm}$) を用いた。なお、この溶液は、長時間放置しておくと、水酸化亜鉛の白色沈殿物を生じるので、実験の都度調製した。

補助陰極法による実験めつ子液回収水洗水処理実験では、バレルめつ子浴を水で 10 倍に希釈したものを用いた。

2.3 実験方法

2.3.1 電気透析法

陽極槽、陰極槽、試料槽の各槽に同じ模擬回収水洗水を入れ、初期電流 0.5 A、1.0 A、2.5 A、電気透析時間 0~900 分間の所定時間毎に各槽溶液の pH、導電率、Na イオン、Zn イオン等を測定、分析し、計算により電流効率、選択透過性と求めた。

膜の耐久性は、試料液と模擬回収水洗水に連続で浸漬し、同一膜を一定時間毎に電気透析実験と行ない、膜の外観、電流効率、選択透過性と比較し、劣化の程度を検討した。

なお、pH 計は東亜電波工業株式会社製 HM-6A、電気伝導度計はメトローム社製 E365B を使用した。

Na イオンの定量は、錫製分光光度計、Zn は日本ジャーナルアッシュ製原子吸光光度計 A8500 型で分析した。

2.3.2 補助陰極法

図2に示す実験装置を用い、陽極槽に試料溶液、陰極槽に水酸化ナトリウムの 10g/L 水溶液を入れ、直流電源装置及び補助抵抗器で陰極及び補助陰極の電流を制御しながら電解し、電気透析法と同様に電流効率等を測定した。

なお、補助陰極の電流効率は、模擬排水中の Zn^{2+} 減量から求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 電気透析法における電流効率と選択透過性について

膜を通してのイオンの移動は電位差の他に濃度差および水圧差による移動など

がある。その理論的電流効果 η_I は(1)式で表される。

$$\eta_I = \frac{\Delta m_e + \Delta m_c}{I/F} \quad \text{---(1)}$$

Δm_e : 電気的に移動する量

Δm_c : 濃度拡散により移動する量

F : ファラデー定数

I : 電流量

この実験では、 $\Delta m_e + m_c$ は分析値で代用した。

同符号のイオンの選択透過性 T_A^B は、

(2)式で表される。

$$T_A^B = \frac{(N_B/N_A)}{(C_B/C_A)} \quad \text{---(2)}$$

N_A, N_B : A, Bイオン透過量

C_A, C_B : A, Bイオンの脱塩液中濃度

換算し収水洗水を用いて、電解電流、

0.5A、1.0A、2.5Aで300~900分間電

気透析したときの試料槽中の、Naイオン、

Znイオンの濃度変化を図3、図4、

図5に示す。また、電気透析時間0~120

分までの各イオン透過の電流効率及び

選択透過性の計算値を表1に示す。

表1 電気透析法における電流効率及び選択透過性 (0~120分間、電極175dm²)

初期電解電流	η_{Zn} (%)	η_{Na} (%)	η_I (%)	T_{Zn}^{Na}
0.5A	9.2	96.2	105.4	0.80
1.0A	7.4	94.3	101.7	0.85
2.5A	5.2	95.8	101.0	1.99

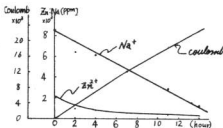


図3. 0.5A通電しときの濃度変化(電気透析法)

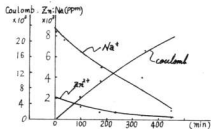


図4. 1.0A通電しときの濃度変化(電気透析法)

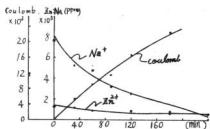
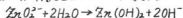


図5. 2.5A通電しときの濃度変化(電気透析法)

供試シソケート浴は、基本浴組成であり、光沢剤等の添加剤、炭酸ナトリウム等を含みます。Zn²⁺、Na⁺、OH⁻からなり、問題のZn²⁺は、Na⁺の電流効率に比べ小さく、電流が大なるほど効率も低下し1/10~1/20である。この結果は選択透過性 T_{Zn}^{Na} にも明らかに示われており、2.5Aで1.99と0.5A及び1.0Aの2倍の値を示している。これは、低電流では、Zn²⁺の交換基に対する吸着力が大きく、Zn²⁺の膜内濃度が高くなり透過しやすく、高電流においては、イオンの膜内移動度が律速段階にあり、したがって結合力が弱く、移動しやすいNa⁺の透過量の増大したものと考えられる。

なお、電気透析開始後60分前後で、

試料溶液が白濁しはじめる。沈殿物を沙別、洗浄し、乾燥したものを又線析装置で測定したところ $Zn(OH)_2$ であった。これは、ジソケート浴が Na_2ZnO_2 、 Na_2ZnO_3 、 $NaHZnO_2$ 等からなっており、高濃度の OH^- 中では安定であるが、水中で存在あるいは電気透析で OH^- 濃度が低下した場合、沈殿のふりに、 $Zn(OH)_2$ が生成、白沈を生じたものである。



白沈を生じると、電気透析の対象外になるとともに、 $Zn(OH)_2$ の膜内沈着等を生じ、膜劣化の原因となるので好しくない。

処理水水质の一例を表2に示す。残存 Zn^{2+} の97%以上は $Zn(OH)_2$ であり、この沈殿物対策が必要である。

表2. 電気透析法による処理水質 (電気透析時間 245分)

	電解条件		水温	pH	電率 m/s	Na^+	Zn^{2+}
	V	A					
原水	78	2.5	0	18°C	13.5	68.7	7830
処理水	8.5	0.3	25.3	23°C	73	2.0	100

3. 2 イオン交換膜の耐久性について
 従来イオン交換膜は、ステレンージビニルベンゼン重合体に補助材を加えたもので、陽イオン交換膜はスルホン基、陰イオン交換膜は第四級アンモニウム塩基活性基とし、耐酸、耐アルカリ性も良好とされているが、一般に陽イオン交換膜に比べ陰イオン交換膜は耐アルカリ性に劣るといわれている。

ジソケート浴回収水洗水は、pH 13以上の強アルカリ性であり、膜の耐アルカリ性を検討した。

実験は、従来膜と模擬回収水洗水に空

温で最長39日間浸漬し、0、4日、10日、39日の4回にわたり、模擬回収水洗水の透析実験を行ない試料槽の Zn^{2+} 、 Na^+ を分析し、その透過量を比較した結果を図6、図7に示す。

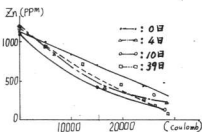


図6. 付交換膜耐アルカリ性変化 (Zn)

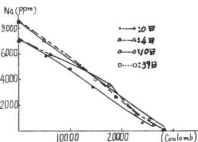


図7. 付交換膜の浸漬日数とNaの濃度変化

Na^+ 及び Zn^{2+} とは、浸漬日数による明らか影響は認められなかった。しかし陰イオン交換膜は試料溶液に浸漬後約30分から白→黄→褐色と変色した。一方陽イオン交換膜は顕著な変化はみられなかったが、39日後には濃茶色→茶色に退色していた。膜の破裂強度は測定できなかったが、39日後には両膜とも膜が数分硬化し、明らかな脆化が認められた。

3.3 補助陰極法による換液回収水 洗水の処理

前述のように通常の電気透析法による
シンケート回収水洗水処理は、 $Zn(OH)_2$
の沈殿生成、膜内沈着等の現象が生じ、
 Zn を金属として回収することが困難な
あり、かつ陰イオン交換膜の耐久性等を
考慮して、図2に示すように、陽イオン
交換膜のみを用い、処理水を陽極槽に入
れ、補助陰極を陽極槽に設けて、 Zn^{2+} を
電解析出させるとともに、 Na^+ を陰極槽
に透析除去することをほかったものであ
る。

3.3.1 陰極及び補助陰極の適正 電流

両者の適正電流を求めため、表3の
組合せによって実験を行った。その結
果を図8に示す。

表3. 初期電流の組合せ

実験番号	陰極電流 I ₁ (A)	補助陰極電流 I ₂ (A)
No.1	2.50	1.25
No.2	2.00	1.00
No.3	1.80	1.80
No.4	1.00	1.00
No.5	0.50	0.50

I₁/I₂ = 2 で、電流値が大きい No.1
及び No.2 では、60~90分後に $Zn(OH)_2$
の白沈を生じ、不適当であった。

I₁ = I₂ の No.3~No.5のうち電流が
1.8A と比較的大きな No.3 のみ $Zn(OH)_2$
の白沈を生じた。図8にみられるように
、 Zn^{2+} の析出速度に大差はないが Na^+ の

減少が著しく、 Zn^{2+} が不安定になった
もので、 Na^+ の透過速度と Zn^{2+} の補助陰
極に析出する速度のバランスが重要と考
えらる。

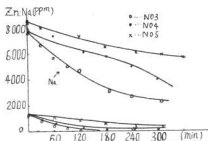


図8. 電流が濃度変化に及ぼす影響

3.3.2 補助陰極の位置の影響

陽極槽中の補助陰極と陽極の極間距離の
影響をみるため、12、20、38 mmの3
英を測定し、I₁ = I₂ = 1A で電気透析し
た結果を図9に示す。また、各距離にお
ける Zn 析出量とその回収率を表4に示
す。

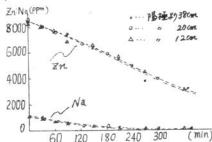


図9. 補助陰極の位置が濃度変化に及ぼす影響

表4. 補助陰極の極間距離と回収率

極間距離	Zn 析出量(g)	Zn 回収率(%)
12 mm	0.96	87.0
20 mm	1.10	99.7
38 mm	1.08	98.4

以上の結果から、補助陰極と陽極の距離の影響は小さく、20mm 以上であれば十分と考えられる。

3. 4 補助陰極法による実働めっき液回収水洗水の処理

表5に示す実働中のバレルメッキ液を10倍に希釈して陽極槽に0.9L、陰極槽にNaOH/0g/L、水溶液2.0Lを入れ、電解処理した。なお、処理条件は極間距離20mm $I_1 = I_2 = 1A$ 両極ともSUS304を使用した。

表5. 実働めっき液の分析値

	Zn	NaOH	Na ₂ CO ₃
分析値/g/l	21.6	133	5.8

Zn²⁺は白沈を生じることなく十分に処理できた。補助陰極に析出したZnは1.89gでメッキ液分析値からみて98%が析出し、120分間のZn析出の補助陰極電流効率は48%であった。

3. 5 補助陰極法による処理水質

模擬回収水洗水および実働めっき液回収水洗水の処理水質を表6に示す。

表6. 補助陰極法による処理水質 (電気透析時間300分)

供試溶液	電 解 条 件						水温 °C	導電率 mS	Na ⁺ mg/L	Zn ²⁺ mg/L
	V ₁	V ₂	A ₁	A ₂	COUL ₁	COUL ₂				
模擬回収水	5.70	4.05	1.80	1.80	0	0	54.7	7600	1178	
			0.45	1.40	57030	32562	9.1	2250	55	
実働めっき液回収水	3.85	3.02	1.00	1.00	0	0	23.5	50.0	8500	202.9
	4.30	3.45	0.82	0.05	35130	19903	30.0	26.3	3400	42

Zn²⁺は通常の電気透析法で500mg/L残存するのに比べ、ほとんどが補助陰極に金属として析出し、10分の1の50mg/L前後まで処理できている。補助陰極の効果が大きいことを示している。

Na⁺は、電気透析法で100mg/Lと低い。補助陰極法は、2000~3000mg/Lと残留量が多い。

4. 結 言

省資源、スラッジ対策および水の循環再利用等の一部のクローズド化を目的にイオン交換膜によるジソケート回収水洗水の電気透析法および補助陰極法で処理を試み、次の結果を得た。

(1) 電気透析法におけるZnの効率は、5.2~9.2%であり低電流密度の方がよい。Naの効率は95%程度で、電流密度の影響は小さい。選択透過性T数は、0.34/dm²で0.8、1.44/dm²で1.79であった。

(2) 膜の耐久性は、模擬水39日間浸漬の結果、透析値に変化はないが、若干脆化し、陰イオン交換膜の変色が著しい。

(3) 電気透析法では、Zn(OH)₂の白沈

を生じ、金属回収に難があるが、補助陰極法では、98%以上の電着回収が可能であった。

(4) 処理水質は、電気透析法ではZn(OH)₂を沈澱することによりPH7導電率1.6mS、Na100mg/l、Zn13mg/l程度に処理できる。補助陰極法では導電率9.0mS、Na2000mg/l、Zn50mg/l前後に処理できた。

文 献

- 1) 浦野：水処理技術，14. No.10 (1973), 1004
- 2) 浦野：同上，14. No.11 (1973), 1135
- 3) 西村：同上，14. No.11 (1973), 1181
- 4) 西村：同上，14. No.12 (1973), 1303
- 5) 香月：PPM，4. No.8 (1973), 36
- 6) 香月他：産業防止技術，19 (昭和47年度版)

産業廃棄物の有効利用に関する研究 (第3報)

混合廃プラスチックの熱分解とその生成物

高崎 宗利, 好満 芳邦,
山県 康男, 関 守雄

1 緒言

年々増大するプラスチック廃棄物は都市系廃棄物と産業系廃棄物に大別され、前者は使用済みになったものが一般の都市ゴミの中に混入焼出され、後者は原料メーカー、加工メーカーから不良品などとして焼出されるもので、これらの処理は地方自治体、メーカーの責任によって処理することが義務づけられている。

これらのプラスチック廃棄物の処理はほとんど投棄(埋設)あるいは焼却処分によって行なわれているが、これらにおいても廃棄場所の不足、または法律規制¹⁾、あるいは焼却による大気汚染などの二次公害および焼却炉の早期廃傷を来して社会問題化している。^{2,3)}

プラスチックは石油化学工業からの生産物であり、原料の石油と外国に依存する我が国において廃プラスチックといえども有限資源の節約、有効利用として各所で研究、開発が進められている。⁴⁻⁹⁾

プラスチック廃棄物の熱分解は、低分子量のガス、または燃料油として有効利用しようという試みの一環であり、筆者らはプラスチックの熱分解における熱分解性状とは極するとともに、効果的な分解方法の探求と熱分解生成物の燃料化について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試料と熱分析装置

実験試料としては高密度ポリエチレン(以下略記PE)、ポリプロピレン(同PP)、ポリスチレン(同PS)を使用し、これらの単体あるいは混合したものについて熱天秤およびガスクロマトグラフを用いて熱的特性の試験を行なった。

熱天秤は理学電機製のサーモフレックスにより、各試料を約10mg 精秤し昇温速度5℃/minで550℃まで空気中雰囲気で行なった。ガスクロマトグラフは島津製GC-5Aおよび熱分解装置により分解温度を300℃から800℃まで段階的に上げて、それぞれの温度域におけるプラスチックの熱分解ガスクロマトグラムを求めた。

2.2 オートフレイブによる熱分解

単体および混合プラスチックの熱分解挙動の検討として、図1に示すような温度特性をもつオートフレイブを使用して熱分解実験を行なった。

熱分解に使用する試料量はいずれのプラスチックにおいても100gを使用した。

オートフレイブによるプラスチックの熱分解は分解の進行により、反応槽内の圧力上昇があり、この分解圧力から各種プラスチックの熱分解特性を検討した。

本研究(3報)および4報、5報は、昭和48年度技術開発研究費補助事業に係るもので、昭和49年10月、長野市および福岡市における成果普及講習会にて発表

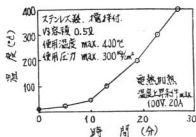


図1. 熱分解オートクレーブの温度上昇曲線

2.3 常圧熱分解

アラスチックの常圧熱分解として混合アラスチック、単体およびその分解油添加について、フラスコおよび試作釜による実験を行なった。

2.3.1 フラスコによる熱分解

試料は混合アラスチックとし混合比率は、PVCを除いた廃アラスチック組成比および生産比率を対象として、図2に示す実験装置

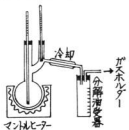


図2. フライビンフラスコによる混合アラスチックの実験装置概略
分解を行なった。

表1. 混合アラスチックの熱分解条件

試料 No	試料内容(%)	分解開始温度 (℃)	備 考
1	PE 50, PP 21, PS 29	常 温	—
2	—		—
3	PE 50		Mn 融媒 1g 添加
4	PP 25		Fe ₂ O ₃ 粉末
5	PS 25		100g 添加
6	—		Mn 融媒 50g

2.3.2 試作釜による熱分解

図3に示すような構造の熱分解釜を製作したが、その加熱は外部からの電熱によるものと内部から過熱蒸気加熱の併用

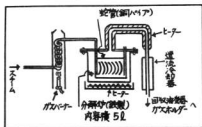


図3. 試作熱分解釜の概略

表2. 試作釜の実験試料

試料 No	試 料	試料量 (kg)
1	PE	1.0
2	PE, 1分解油	10.04
3	PP	1.0
4	PP, 3分解油	10.04
5	PS	1.0
6	PS, 5分解油	10.04
7	PE, PP, PS	8.03
8	PE, PP	8.05
9	PE, PS	8.05
10	PP, PS	8.05

によるもの。実験は表2に示すアラスチック単体および混合のものについて熱分解を行ない、常圧熱分解時の温度特性、分解時間および熱分解生成物など熱分解

挙動について検討した。

2.4 熱分解生成物の燃料化

アラスチックの熱分解において、ポリメタクリレートは熱分解によって解重合し易い物質で、モノマーであるメタクリル酸メチルとしての約90%が回収可能といわれているが¹²⁾、その他のアラスチックはモノマーの回収率が低く、混合アラスチックからそれぞれモノマーの回収は、最適温度が異なるため不可能に近いといわれている¹³⁾。

アラスチックの熱分解によって生成す

る分解油と重油とブレンドすることにより、重質重油の広範な応用を期待するものである。重油としてはBおよびC重油を使用し熱分解油とそれぞれ1:1の割合で混合したのち、メスシリンダー中に持ち、0°Cにて一昼夜放置したのち50°Cにて5分間保温した。メスシリンダー中に放置したブレンド重油は層を三等分にして、それぞれの層のイオウ分を測定した。イオウ分の測定は、理学電機製オートリッパSメーターを使用した。

3 実験結果と考察

3.1 プラスチックの熱分析

3.1.1 熱天秤による熱分析

各種プラスチックの空気中における熱特性を表3に示したが、不活性ガスである

表3. 各種プラスチックの示差熱分析

材料名	軟化温度 (°C)	分解開始温度 (°C)	50%分解温度 (°C)	分解終了温度 (°C)
PE	98	250	435	488
PP	136	310	355	425
PS	85	380	392	433
PP (低沸)	116, 157	257	408	472
PVC (低沸)	166	294	282	422

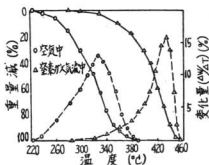


図4 PPの熱減量曲線における窒素気体の違いによる変化

る窒素ガス中では、PVCは変化が顕著でないが、その他のプラスチックでは、図4に示すように空気中よりも100°C以上の分解遅延を示す傾向にあり、分解条件が異なれば分解生成物も変化することから、PVCを除く本実験に使用するプラスチックは空気存在下において分解し易いことを認めた。

空気中の熱特性として、PEは軟化温度、分解開始温度とも他のプラスチックに比較して低温領域を示す分解挙動を呈しているが、分解の50%および分解終了温度は逆に高温を必要として難分解性を示している。また、混合プラスチックの軟化温度はPEおよびPSのそれより高く、これはそれぞれのプラスチックの熱伝導率および熱容量の変化に影響され、また、分解開始温度はPEのそれに依存して分解が開始されるが、分解の過程においてはPPおよびPSの分解が進行して、分解の終了時にはPEはPPおよびPSの分解に促進されて分解終了温度が若干低くなる傾向にある。

3.1.2 ガスフロマトグラフによる熱分析

(1) PE 500°C付近にて低沸炭物を多くする挙動を開始する。液相的に分解温度を高めると分解生成物の沸長分布は低沸炭側に傾斜するが、PEの密度差を表わす高、中および低密度のものについては顕著な分解差が認められない。

(2) PP 約450°Cにおいて低沸炭物を多くする挙動を開始し、PEの分解挙動と若干内容を異にし、PEに比較して易分解性であることが推測された。

(3) PS PSの熱分解はPEおよびPPに比較して、低沸炭物を多くする分

解温度が高く、約600℃においてその挙動を開始し、さらに分解温度を上げた場合、ステレンモノマーのピークは分解温度の上昇につれて次第に減少の傾向が認められるが、800℃においてもステレンモノマーのピークは依然として認められるが、PEおよびPPは熱による解重合反応では熱切断と連鎖移動の寄与が圧倒的に大きく¹⁵⁾、ラジカルが活性なためにモノマーの生成が低い。

ガスクロマトグラフによるPSの熱分解において、高温域分解でステレンモノマーがかなり存在することは、PSの連鎖移動によるランダム切断が少ないことを意味する事実¹⁶⁾に一致している。

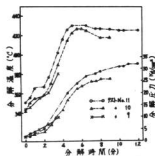
(4) 混合プラスチック

PE、PPおよびPSの混合として、これらの均等混合、PE 2に対してPP、PSをそれぞれの割合の混合およびPE 4に対してPP、PSをそれぞれの割合の混合のものについて熱分解ガスクロマトグラムを求めた結果、単体におけるそれぞれの熱分解ガスクロマトグラムを重ねたものとして認められ、混合および混合比率の変化による熱分解生成物の変化は認められなかった。

3.2 オートクレーブによる熱分解

3.2.1 熱分解時間および分解圧力

図5はPSの分解温度と時間および分解の進行によって上昇するオートクレーブ内の分解圧力を示したものであるが、分解圧力の上昇はオートクレーブ内の圧力が2 kg/cm²を示した時点を分解時間の開始として実験を行ない、その他のプラスチックについても同じ条件にて実験を行なった結果、表4に示すオートクレーブによる熱分解実験の分解特性を述べた。



分解圧力の上昇が時間的に比較的比列して上昇していることから判断して、ポリオレフィ

ンの熱分解はどれが分解に必要な温度範囲であれば、分解は進行し低圧域初を多くするラジカルの活性は時間の影響が大きく作用することから、分解圧力がプラスチックの熱分解に寄与するとすれば、PPはPEに比較して分解性が良好で易分解性であると考えられる。また、PEおよびPPともに分解温度の賦与が、加

表4. オートクレーブによる熱分解実験結果

実験No.	混合	種類	分解条件			熱分解生成物				
			時間(分)	分解圧力(kg/cm ²)	温度(°C)	時間(分)	割合(%)	割合(%)	割合(%)	
1	PE		550	35	336	917	0.7950	50	50	
2			80	43	422	903	0.7873	62	38	
3			34.15	63	713	848	0.7263	74	26	
4			80.0	71	800	840	0.7808	73	27	
5	PP		80	37	—	—	—	72	28	
6			11.0	49	286	920	0.7638	74	26	
7			21.30	58	302	915	0.7594	84	16	
8			31.0	83	—	—	0.7450	98	2	
9	PS		330	10	測定不能	—	—	12	88	
10			90	26	測定不能	980	0.7638	50	50	
11			120	32	027	979	0.7794	56	44	
12	混合	PE:PP	9.0	33	140	944	0.8493	54	46	
13			(1:1)	14.0	50	278	932	0.8347	63	37
14			PE:PP(1:1)	11.0	51	448	901	0.7823	60	40
15	混合	PE:PS(1:1)	11.0	36	129	962	0.8789	51	49	
16			PP:PS(1:1)	11.0	45	197	940	0.8589	70	30
17	混合	PE:PP:PS	8.30	35	138	—	—	62	38	
18			(1:1:1)	11.30	49	294	—	—	65	35
19			(1:1)	8.30	50	436	—	—	—	—

熱開始以後同一条件であるにもかかわらずPPの分解温度は低くなる傾向にあるが、これはPPの熱分解時の吸熱反応がPEのそれより大きいこと起因し、熱分解生の良好なことを示している。

PSは、図5および6にみられるように、分解圧力の増加がPEおよびPPに

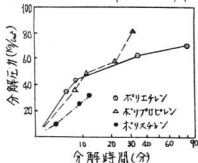


図6. アラスチック単味の分解圧力

比較して低く、表4に示すように分解がスの生成が非常に少ないことが認められたが、PSはPEおよびPPに比較して熱分解によって分子内の結合が連鎖移動でなく、切断や化学変化をより多くするため気体になり得ないという説⁽⁴⁾からも、これはPS熱分解油の沸騰範囲の狭いこと⁽⁴⁾から判断することができる。

また、PSの分解温度はPP同様に低くなる傾向にあるが、これは吸熱反応に依存するものと考えられる。

アラスチック単味のオートフレーブによる熱分解性は、図6の分解圧力から判断すれば、PP>PE>PSの順序であり、それぞれのアラスチックの熱分解の結果において、分解生成物を常温に放置して粘性に大きな変化を生じることなくゲル化あるいはワックス状にならない熱分解油を得る条件は、PE 35、pp 49

およびPS 26 kg/cm²以上の分解圧力が必要である。

しかし、熱分解油の収率から判断した熱分解性は、PS>PP>PEの関係にあり、低沸炭物の指向を示すポリオレフィンとモノマー生成を示すPSとは、その分解過程が異なっており、オートフレーブによる熱分解においてPSについては、分解圧力で比較することは妥当でないと考えられる。

また、それぞれのアラスチックの熱分解性の判断は、熱分解油の性状、すなわち、重質および軽質など沸騰からみた利用メリット、さらに生成速度など経済性を加味することが必要である。

図7は、PEの分解圧力と分解生成物の関係を示したが、分解圧力の上昇は分

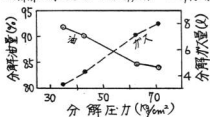


図7 PEの分解圧力と熱分解生成物

解の促進によって、低沸炭物の生成を多くしてガス生成量の増加を示し、特にPEにおいては、他のアラスチックに比較してガス生成量が多いことから、熱分解生成物の利用上、分解条件の選択が重要と考えられる。

つぎに、混合アラスチックの熱分解について検討した結果、アラスチックを混合することにより単味のものと異なった熱分解挙動として、図8に示す二種類のアラスチック混合分解油線が得られ、その熱分解は単味のものにおいて分解し易

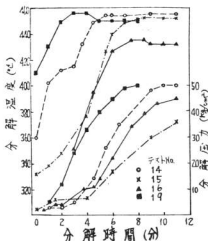


図8. 二種混合プラスチックの分解特性

いものが当然のこと高い分解性を与えているが、単味プラスチックの特性が相乗効果を発揮している。すなわち、PSは単味の場合、図5および表4から分解時間12分のNo.11に対して、PPと混合した分解時間11分のNo.16と比較した結果、熱分解性はかなり良好で、これはPPの熱分解によりその熱分解生成物がPSの溶媒的な効果をもたらし挙動とも判断するが、これに反してPEとPSの混合物の熱分解は全く対照的である。

混合プラスチックにおいては、プラスチックの熱伝導率、熱容量および解重合の相違から温度上昇にも大きく影響を与えている。2種混合において1試料ではあるが、MnOと触媒とする調整触媒(添加触媒の詳細については本報告同課題第5報参照)を樹脂100gに対してMnOとして0.1%添加した結果、図8に示すNo.14およびNo.19において、分解時間の短縮という触媒効果が得られた。PEとPPの混合は熱分解性が良好

であり、それは熱分解温度および分解圧力の時間に対する割合から顕著であるが、さらに、MnO添加による酸化触媒元素の活性化と金属添加による熱伝導率、熱容量に影響されるものと差えられる。

また、三種類の混合による熱分解は、

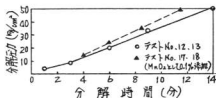


図9. 三種混合プラスチックの分解特性

図9に示すような熱分解性を与えており、このことから、本研究の目的とする混合プラスチックの熱分解は、表4の結果から低圧発熱を指向する場合、PSの熱分解性の向上と相溶性の大きいPPが分担するが、PEとPSの相溶性のないことから三者の混合は単味と平均化した熱分解性を与え、ガスフロマトグラフによる熱分析と一致した結果を示している。

三者の混合物に二種混合同様MnOとして0.1%と添加した結果、図9に示すように若干ではあるが分解時間の短縮という触媒効果が認められた。

3.2.2 熱分解油の性状

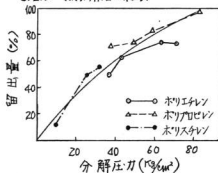


図10. 熱分解油の分解条件と分留性状

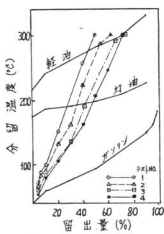


図11. PE熱分解油の分留性状

ても分解時間の長いものが、残油量(常圧蒸留において留出可能な温度限界にてカットしたもの)を少なくして留出量を多くするが、それらはいずれも低沸点炭物を多くする傾向にある。

熱分解油の分留性状曲線として、PEのものについて図11に示すとともに、ガソリン、灯油および軽油のそれぞれの分留曲線を付記したが、これによれば分解油の温度範囲は分解条件によって約20%の影響を受けており、この油分の有効利用としては、低および高沸点炭物がいずれも多くする用途によって判断は異なるが、本研究の燃料化、さらに重油とのブレンド効果を期待することにおいては、灯油以上の高沸点炭物を多くする考え方が得策と考えられる。

3.3 フラスコによる熱分解

3.3.1 混合比率の変化と触媒の効果

No.1およびNo.2はPPおよびPSの混合比を変化させたもので、図2に示す7ライゼンフラスコを表1に示した混合比

熱分解生成物のほとんどである油分は、図10に示すように分解条件によって分留性状を異にして

おり、いずれの

プラスチック

においても

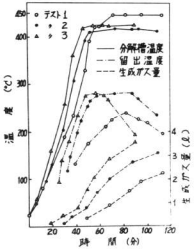


図12. 混合プラスチックの分解特性

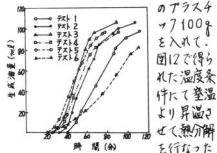


図13. 混合プラスチックの留出時間

No.3はNo.2の比率のものにMnO₂含浸の担体触媒(含浸濃度1mol/担体kg)E12g添加したものである。

PPとPSの比率に対してPPが増加するNo.2は、図12の分解槽温度がNo.1に比較してむしろ低い傾向にあるにもかかわらず、分解性は良好で表5および図12ならびに図13の結果から、ガスの生成速度において約47%、生成量にして約37%大きく、また、熱分解油の留出速度において約24%、生成量にして約10%高いことを認めた。

表5. 混合プラスチックの生成物

試料内容 (g)	分析結果		熱分解生成物				残残渣	
	炭素 (%)	酸素 (%)	炭素 (%)	酸素 (%)	水素 (%)	窒素 (%)	重量 (%)	炭素 (%)
1 PE50 PP25 PS25	20.0	0.89	0.822	10.630	0.40	54	476	
2	29.4	1.11	0.815	10.630	0.32	43	385	
3 PE 50	36.4	1.33	0.820	—	—	42	365	
4 PP 25	92.1	1.18	0.835	—	—	49	393	
5 PS 25	98.6	1.27	0.824	—	—	43	413	
6	62.5	0.73	0.818	—	—	50	336	

また、No.3の融媒添加による熱分解特性としては、No.2の無融媒に対してガス生成速度、ガス生成量はそれぞれ24%、13%高く、熱分解生成油は生成量に変化はないが約20%の生成速度の大きいことを認めた。なお、No.1およびNo.2の熱分解において、生成ガスおよび留出し得る分解残油は、それぞれ13.5および9.0wt%であった。

3.2.2 Fe₂O₃粉末層による熱伝導および熱容量の向上

図2のフライゼンプラスチックにFe₂O₃粉末を100g入れて、プラスチックの熱分

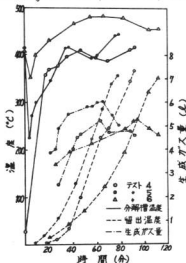


図14 Fe₂O₃粉末層における混合プラスチックの熱分解

解時の熱効率の向上を期待して、つぎの実験を行なった。

No.4はFe₂O₃粉末層にNo.2の比率による混合プラスチックを100g入れて、図14に示すように常温より昇温させて熱分解したもので、表5および図14にみられるようにガス化率の大きいことを認めた。

つぎに、約400℃に加熱したFe₂O₃粉末層にプラスチックを添加したものが、No.5で、また、No.6はFe₂O₃粉末100gおよびMn 含浸融媒(1mol/固体Kg)50gをフライゼンプラスチックに入れて、約400℃に加熱した状態にプラスチックを添加したが、No.5およびNo.6は図14によってガス生成量に大差はないが、ガスおよび生成油の生成速度に差異がある。

No.4およびNo.5はFe₂O₃が熱分解において、熱効率向上のための融媒効果を發揮することが認められたが、No.6においては熱伝導効果として分解槽温度が高いにもかかわらず、ガスの生成速度および熱分解油の留出温度が低く、プラスチックの熱分解速度が時間的にみて大きい傾向にあった。

また、Fe₂O₃粉末層の加熱温度としてNo.5およびNo.6の約400℃よりも高い約600℃におけるプラスチックの添加実験も併せて行なったが、ガスの発生および留出油の留出時間は早い、留出油は十分な分解が行なわれないうちに留出する傾向にあり、それは留出後冷却により半固化することが認められ、プラスチックの熱分解はラジカルの活性化および連鎖移動のための温度とそれに接触する適切な時間保持が必要である。

3.3.3 熱分解生成物としての利用メリット

本研究の有効利用としての重質原油と
のブレンドを考慮した場合、分解物は汚
染 200 以上の灯油グレードのものが増
量が望ましく、図 13 の熱分解油の分留性
状は表 5 に示すように、No.1 にて 200 以
下のものが 54% で、No.2 および No.3
は 42~43% である。しかし、熱分解
の結果、留出し得ない残油(分解はしてい
るが高沸点物)を熱分解油に加えるな
らば、No.3 は汚染 200 以上のものが 63.5
% を示し、Mx 融媒の実効性の大きいこ
とから有用に考えられる。

3.4 試作釜による熱分解

オートクレーブによる熱分解におい
ては、分解の促進によってオートクレーブ
釜内の圧力上昇によってプラスチックの
分解性と判断することが可能であったが
常圧熱分解においては熱分解生成物が直
接系外に留出することによって、その分
解性と判断するが、表 2 の実験試料によ
り、図 3 に示す試作釜を使用して常圧熱

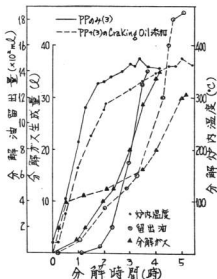


図 16 PP の分解曲線

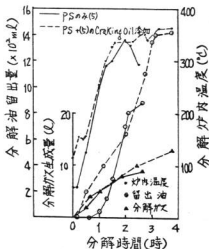


図 17 PS の分解曲線

分解のスケールアップを図ったもので、
図 15、16 および 17 に単体プラスチックの
熱分解曲線を示したが、加圧熱分解と顕
著な相違は常圧熱分解において、低汚染

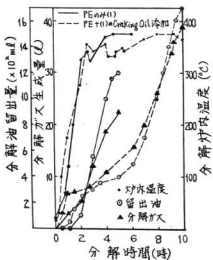


図 15 PE の分解曲線

表6. 常圧熱分解実験におけるプラスチックの分解性

実験 番号	分解所 要時間 (h)	留 出 油					ガ ス				
		留出開始 温度 ($^{\circ}$ C)	生成量 (Δ)	生成率 (kg/kg)	平均生成 速度 ($\text{kg}/\text{kg}\cdot$ h)	定常状態 における 生成速度 (kg/h)	比 重 ($15/4^{\circ}$)	生成量 (Δ)	生成率 (Δ/kg)	平均生成 速度 ($\Delta/\text{kg}\cdot$ h)	定常状態 における 生成速度 (Δ/h)
1	4.9	130	1.20	0.93	0.19	0.33	0.772	3.06	3.06	9.0	6.9
2	9.7	80	1.70	0.93	0.10	0.28	0.765	2.1	1.50	1.5	7.0
3	2.0	260	1.40	—	0.53	0.90	0.754	2.48	2.48	12.8	11.0
4	4.3	30	1.60	0.86	0.20	0.71	0.751	1.60	1.14	2.6	7.0
5	2.0	168	0.88	0.80	0.40	0.72	0.904	5.6	5.6	2.8	2.0
6	3.7	125	1.40	0.90	0.24	0.54	0.901	11.0	7.9	2.1	2.0
7	6.2	185	0.77	0.70	0.11	0.16	0.817	41.2	45.8	7.4	9.0
8	5.6	175	1.00	0.75	0.13	0.30	0.752	44.6	44.6	7.9	7.0
9	4.5	225	0.73	0.62	0.14	0.25	0.846	18.0	18.0	4.0	3.7
10	4.6	258	1.40	—	0.25	0.29	0.805	25.0	25.0	5.4	14.0

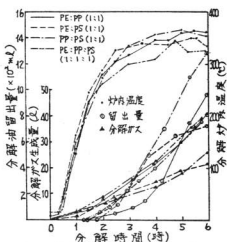


図18. 混合プラスチックの分解曲線

物を多くするPSの熱分解性の良好なことであり、図18に示す混合プラスチックにおいても挙動の変化が認められた。

常圧熱分解における試作釜の熱分解は表6および図19に示すように、熱分解の時間的順序としてはPS>PP>PEであり、これはプラスチックが添加量

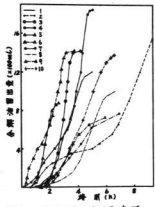


図19. 留出油と分解時間
Eの分解遅延を補っているが、PPに対しては分解遅延の傾向が認められた。

また、プラスチックにフラッキング油を添加することにより、流動層的な効果を試みたが、図15、16および17にみられるようにフラッキング油の添加量の増加分を越える分解時間の延長がみられ、この方法は本実験の範囲においては得策ではないようであった。

三種種のプラスチックの混合はPPの

反応によって製造されるときのモノマーの重合熱の小さい順序に一致している。混合においてはPSがP

相溶性の不良なことに、単体のそれぞれ平均的なものすら得られず、約50%程度の分解遅延を招いている。

分解ガスの生成は、オートクレーブによる実験同様PE>PP>PSの間係にあり、留出油の生成率はPEが最も効率がよいが、分解に長時間を要した。

なお、常圧熱分解によって生成した留出油の介留性は、表7に示すように津島範囲はPEおよびPP単体の場合、200℃以上のもが40~50%であるが、PSの76%は200℃以下であり、三種混合に

表7. 常圧熱分解留出油の介留性

実験 No	No									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
留出開始温度(℃)	30	35	40	40	137	125	50	35	45	50
200℃以下介留率(%)	58	36	48	55	76	80	74	54	80	66
200℃以上介留率(%)	42	64	52	45	24	20	26	48	20	34
原料中の水分(%)	100	250	200	150	140	140	100	200	100	100
	50	300	250	200	150	150	150	250	50	50
昇上効率(%)	25	28	28	26	48	40	40	24	54	35

おいてはPSの良好な分解性が大きく奪取して100℃~150℃の温度範囲における分解油をかなり選択的に回収することが可能と考えられる。

3.5 熱分解生成物の燃料化

プラスチックの熱分解実験の結果、生成物の利用価値の大きいものは生成量からみて分解油である。熱分解油の有効利用実験として、B重油およびC重油とブレンドすることにより重油中のイオウ分の低減を図り、重質重油の広範な応用を期待するものである。

重油としてはB重油およびC重油を使用し、熱分解油をそれぞれ1:1の割合で混合したが、重油への熱分解油の混合によって生成する可能性のあるスラッジ成分およびワックス分は、50℃の温度賦与に

よる前処理を施したのち、低温賦与においても凝固等の異常は認められなかった。

ブレンド重油は、層を三等分してそれぞれ層のイオウ分を測定した。

実験に供したB重油およびC重油のイオウ分は、それぞれ2.02および2.35%であり、また、ブレンドに使用した熱分解油は表2に示すものである。

表8. ブレンド重油のイオウ分 (単位%)

重油	No	分解油	ブレンド層		
			上	中	下
B	1	PE	1.19	1.18	1.04
	2	PP	1.08	1.18	1.23
重油	3	PS	1.16	1.16	1.17
	4	PE, PP, PS	1.21	1.26	1.22
C	5	PE	1.50	1.51	1.51
	6	PP	1.48	1.48	1.51
重油	7	PS	1.45	1.47	1.43
	8	PE, PP, PS	1.46	1.49	1.49

各種プラスチックの熱分解油と重油のブレンドによるイオウ分の測定結果は、表8に示すもので、ブレンドの結果B重油およびC重油のもつイオウ分に対して、算術的には50%の低減であるべきであるが、總体的にみて1/2を上まわるイオウ分となった。これはブレンドした熱分解油の揮散によるものと考えられる。

重油のもつイオウ分の揮散から判断した熱分解油の相溶性は、B重油よりむしろ粘性の大きいC重油が良好であった。

4 結 言

混合廃プラスチックの熱分解とその有効利用について実験を行ない、つぎの結果を得た。

(1) 空室中における熱分解は、不活性

ガス中に比較して分解は活発である。
 (2) ポリオレフィン熱分解によりかなり低沸炭物を多くする分解特性を示すが、ポリスチレンはモノマーの生成があり、分解生成物の沸発範囲は狭い温度域にある。

(3) オートフレータによる熱分解の分解性は、オートフレータ炉内の圧力上昇から判断すれば、 $PP > PE > PS$ であるが、熱分解油の収率から考慮すれば $PS > PP > PE$ の関係にある。

また、混合においては PP と PS の相溶性は良好であるが、 PE と PS の混合物の熱分解は対照的である。

(4) 常圧熱分解におけるアラスチック類の混合アラスチックにおいて、 PP の分解性が良好で、 PP の添加量の増加は分解の活性化が大である。

(5) 試作釜による常圧分解は、熱分解の時間的な順序として $PS > PP > PE$ であり、アラスチックの製法におけるモノマーの重合熱の小さい順序に解重合が一致した。

また、三種のアラスチックの混合は、 PS の良好な分解性により低沸炭留油を優先的に回収することが有用と考えられる。

本実験において、フラッキング油の添加は分解促進効果が得られず、本法はあまり得策でない。

(6) 融媒の添加はアラスチックの熱分解のための熱容量を高め、分解時間の短縮および分解性の向上に実効が認められた。

また、 Fe_2O_3 粉末の使用は、 MnO_2 融媒同様に融媒効果を与え、熱伝導の

向上に有効であった。

(7) 熱分解油の有効利用としての重油へのブレンドは、混合による大きな降着は認められないため、単純な混合により重質重油のイオウ分の低減が可能であり、その他、粘性調整、灰分および残留炭素分等の減少による品質改良に有用である。

本研究の終りにあたり、多大なる御指導をいただいた工業技術院公害資源研究所の安藤宏課長に深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) 廃棄物の処理及び清掃に関する法律 昭46.9.23
- 2) 菱田: PPM, 21 (1971) 44
- 3) 栗原: 包装アラン, 11 5 (1972) 104
- 4) 石油と石油化学: 16 2 (1972) 16
- 5) 梶: 工業材料, 20 2 (1972) 55
- 6) 経済新聞: 昭47.1.12. 昭47.1.28
- 7) 日刊工業新聞: 昭47.1.10. 昭47.1.23 昭47.2.16
- 8) 朝日新聞: 昭46.7.3
- 9) 化学工業日報: 昭46.9.23 昭46.10.11
- 10) 通産省廃アラスチック有効利用委員会: 再循环利用報告(昭47)
- 11) 通産省: 化学工業統計年報
- 12) 安藤他: 公害資源研究所報, 4 1 (1974.5)
- 13) 大沢: 第2回高付分解有効利用シンポジウム報告書(昭47)
- 14) 神原他: アラスチック/廃棄物, (1972) 142 (理学院)
- 15) L. A. Waller: J. Phys. Chem., 70 53 (1966)
- 16) 土屋他: J. Polymer. Sci., A-1 (1969) 1599
- 17) 神戸: 高付分解と耐熱性, (1974) 218 (塩産)

産業廃棄物の有効利用に関する研究 (第4報)

塩化ビニール樹脂を含む廃プラスチックの熱分解について

関 守 雄, 好 満 芳 邦
山 県 康 男, 高 崎 宗 利

1 緒 言

石油化学工業の隆盛は、日常生活に密着してプラスチックの消費面を多様化させ、商品のワンウエイ化ほか簡易包装など大きく寄与している。しかし使用されたその大部分は都市ゴミとして廃出されており、その中におけるプラスチックは12.6%¹⁾であり、従来の紙、布類および木、竹類と主体として都市ゴミの形態を異にして結果、自治体の迅速処理において、種々のトラブルの原因となっている。

省エネルギーの叫ばれる今日において都市ゴミとして廃出されるプラスチックの量は大きく、筆者らは、都市ゴミを分別収集された廃プラスチックの有効利用を考慮して熱分解実験を行ない、若干の知見を得るため報告する。

2 実験方法

2.1 試料

本実験に使用した廃プラスチックは、昭和45年度、千葉県船橋市一般家庭より分別収集されたものを入手し、その分析結果は表1および図1に示すものである。

2.2 熱分解実験

熱分解は図2に示すように、300ml 枝付プラスチックに試料100gを取り、昇

表1 廃プラスチックの性状

	測定値
発熱量	9400 ~ 9900
塩素量	5.8 ~ 6.8
硫酸灰分	1.3 ~ 1.5
灰分中の金属元素	Ti, Ca, Zn, Fe, Pb

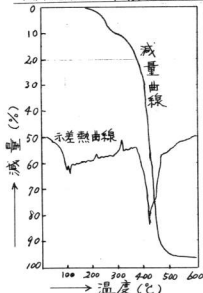


図1. 廃プラスチックの熱分析

温速度20°C/分で分解を行なった。

熱分解生成物は、一次および二次冷却管を通して液化物と捕集し、ガス分は、最初ガス流路を通してPVCの分解によって生成するHCl分を蒸留水に吸収し4/0を点でガス流路を2に切替えてその他のガス分を捕集した。

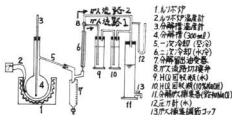


図2 廃プラスチック熱分解装置略図

3 実験結果と考察

3.1 熱分解生成物の性状

熱分解により生成する油およびガスの生成率は、表2、図3に示す結果が得られた。

表2 廃プラスチックの熱分解生成物

分解生成物	生成比率(%)
留出油	78.0
残渣	10.5
回収HCl	3.9
ガス分	7.6

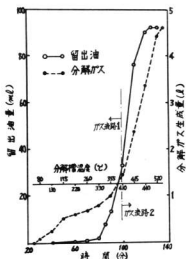


図3 廃プラスチックの熱分解時間、熱分解温度と生成物の関係

表3 分解留出油の性状

留出油量	wt%	78.0
比重	15°C	0.8364
発熱量	cal/g	10420
塩素分	wt%	1.95
水溶性塩素分	wt%	0.58
水分	wt%	3.5
全酸価	mg/kg	13.0
銅板腐食(重量減少%)		4

分解留出油の生成は、図3に示す結果から、330℃より急激に分解生成し、その性状は表3より見て、発熱量は比重油相当で、イオン分は存在せず、塩素分は約2%含まれている。留出油中の塩素分の約25%は水溶性で、遊離HClとして存在し、全酸価も高い、銅板腐食の原因となり、残り塩素分は、生成レフィン分と反応し有機塩素化したものと考えられる。図3による分解生成ガスの生成として175℃までのガスは分解プラスチック中の空気が押し出されたもので、175℃350℃までのガス生成速度の増慢は、図1.3から判断して廃プラスチック中のPVCの脱HCl反応によるHClガスの生成成分となって巨額と考えられる。分解生成ガス中のHClの蒸留水への溶解捕集は容易で、その溶解状況をほつき肉眼観察でき、380℃付近より、HClの溶解現象は殆ど認められず、ガス発生が急激となるまでの、ガス流路を、410℃まで可視した。

分解生成ガスの成分は、図4に示すように、ガス成分中CO、CO₂を合すると約20%を占めており、これは廃プラスチック中の酸素分と起因すると考えられる。

表4 分解生成ガスの成分組成

捕集ガス量 (ml, 23°C)	3580
空気 (vol%)	255
H ₂	172
CO	92
CH ₄	192
CO ₂	113
I ₂ ン I ₂ レン	34
アロパン	81
アピレン	11.7
n-アタン	36
イソブテン	52
その他のC ₄	26
n-ペンタン	29
n-ペンタン以上	55

表5 分解残渣の性状

残渣率 wt%	10.5
発熱量 cal/g	7250
塩素分 wt%	2.44
灰分 wt%	13.9
灰分中の塩素分 wt%	4.74

分解残渣は表5に示す性状を与えており、その発熱量および灰分値は、石灰と同程度である。残渣中の塩素分の2.7%は熱焼死化によっても灰分中に塩化物として固定されているが、73%は塩化物HClとして揮発している。(2, 2)

表6 回収HCl溶液中の炭化水素量

分析法	炭化水素量(抽出HCl)(wt%)
紫外分光分析法	3.5
n-ヘキサン抽出法	0.3

回収HClは、試料含有塩素量の62%で、この回収HCl溶液中の炭化水素量をTIS K 0102 n-ヘキサン抽出法および紫外分光分析法で測定した結果表6に示すように、含有炭化水素量は、0.3および3.5%であった。このことよ

り回収HCl中の炭化水素の大部分は、揮発性であると考えられる。

3.2 塩素の挙動

廃プラスチックの熱分解における問題は、含有PVCの廃HCl及びそれによる、HCl量と、その発生に伴う発泡現象である。PVCの熱特性の把握として示差熱量天秤を使用して熱分析を行い、その分解生成ガスの成分は自中ガスサンプラーに分取した後、ガスクロマトグラフを用い分析した結果、図4に見られるように

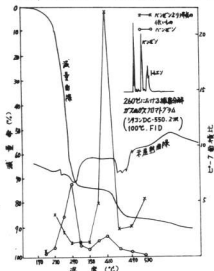


図4 PVCの熱分析と分解生成物

C₄以下の低炭化水素分の発生は、一次(180~300°C)より二次(420~470°C)分解域で顕著であった。環化反応によるベンゼンの生成は、二次より一次分解域で大であった。

3種類のPVCについてその分解性を測定した結果は、図5に示すように硬質より軟質PVCの方が分解開始温度が低

く発泡材である。

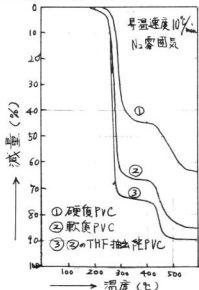


図5 PVCの減量曲線

表7 軟質PVCの分解生成物

分解ガス		留出油 揮発物 (70°C以上)		
HCl	モノマー	(%)	(wt%)	(wt%)
33wt%	5.6wt%	28.0	18.8	14.0
(97%)	(92%)			

この軟質PVCについて図2の実験装置で熱分解すると、表7に示すように、HClの捕集率は97%と理論量に近いPVC単体も熱分解した場合は、HCl等の回収は比較的容易で理論量とほぼ分解が進むことが認められた。

しかし、PVCを含む廃プラスチックにおいて塩素分の挙動は、表8のように留出油および残渣中にも移行し、HClの回収率は62%と低い。

表8 廃プラスチックの熱分解による塩素の挙動

回収HClとHClのCl	wt%	wt%
留出油中のCl	62.1	24.7
残渣中のCl	4.2	

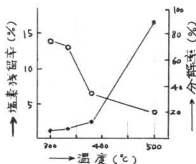


図6 廃プラスチックの分解率と塩素残留率の関係

廃プラスチックの分解率と塩素残留率の関係は、図6に示すように350°Cで塩素残留率10%、500°Cにおいても、約4%が残留する傾向を示し、分解率の急上昇する380°Cまでの留出油分は、スチレン分に富み、比較的低温成分を主とし、その生成率は図3の結果より、約20%と考えられる。

以上のことより、PVCを含む廃プラスチックは、その熱分解と図1に示した熱分解特性と応用し、第一次分解温度を350~380°Cで脱HClを充分行なえるよう滞留させ、HClを回収し、次いで420°C以上で留出油の回収を目的とし熱分解を行う。二段分解方式の採用により、低塩素分の留出油および残渣が得られると考えられる。

4 結 言

廃プラスチックとして、都市ゴミより分別収集されたものを使用して、その熱分解性およびその生成物について検討した結果、PVCを含む廃プラスチックにおいては、その熱分解によって発生するHCl分の挙動が重要な課題であった。

1) PVCを含む廃プラスチックの熱分解は、PVC単体のそれに似て二段階に進行する。この事より廃プラスチックの熱分解は二段分解方式（一段：HCl回収、二段：分解油の回収）により分解生成物への塩素残留を低減しうる。

2) 廃プラスチックの熱分解によって生成する分解留生油および残渣は遊離のHClを含む。

3) 回収HClは揮発性氯化水素を含むため、回収HClの利用においては、その除去等の処理を要する。

文 献

- 1) 二見：燃料協会誌 54, 577 (1975) 286
- 2) 深谷, 坂部, 加藤：愛知工業指導所報告 第10号 (1974) 76
- 3) 松沢, 阿部, 安藤, 猪俣, 清水：公害資源研究所彙報 2, 2 (1972)

産業廃棄物の有効利用に関する研究 (第5報)

混合廃プラスチックの熱分解における触媒の開発と
それらの添加効果について

好満 芳 邦, 高 崎 宗 利
山 県 康 男, 関 守 雄

1. 緒 言

廃プラスチックの再資源化利用技術は既に中実実験プラントが稼働し、かなりの成果が発表されている。今後、広域都市を中心に住民、業界、並びに自治体が協力し合う形の処理システムが出現すると予想されるし、現在最も普及している再生利用の終点もやはり廃プラスチックである。(もはや再生利用するだけの物理的メリットが消失したもの)

一方で、省資源、省エネルギーが益々叫ばれることから、将来再資源化技術、とりわけ分解利用技術が不可欠の要素となるであろう。

広島県における産業廃棄物排出量の昭和50年1年間の推定値は約1,100万tであり、その中にプラスチック・ゴム等が0.8%含まれている²⁾。従って分解利用技術の導入はあながち夢ではない。県下において、三菱重工(三原)ではすでに中実実験プラントが稼働を始めており、2. 廃油の熱分解技術については一部実用化されている現状より、廃プラスチックと廃油あるいは廃ゴムを混合させた分解センターを設置することは十分可能と認められる。

筆者らはテーブルテストにおいて種々の障壁にぶつかったが、スケールアップするにつれ分解挙動が有利であることを情報及び経験から学び、テーブルにお

ける今後の検討は触媒の開発による省エネルギーと熱分解挙動の制御であろうと判断し、広汎な触媒群の内炭化水素の分解触媒である固体酸としての硫酸塩類に着目し、これらを天然鉱物より調製、あるいは合成して実験に供し、従前より行なってきた実験を更に一歩進めて、良好な成果を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 触媒の調製及び合成

熱分解触媒に関しては、南らがゼオライト系鉱物について既報しており³⁾、応用として各種金属塩を吸着させたもの、更に水ガラス等から合成したもの等を分解実験に供した。調製及び合成の概略を次に示す。

2.1.1 天然産ゼオライト系触媒
ゼオライト鉱石(ジークライト工業産、300°Cに焼成したもの)を200メッシュ程度に粉砕し、表1に示す金属塩溶液を溶液吸着させ、乾燥後600°Cに焼成し触媒として供した。

表.1 使用試薬及び金属塩溶液濃率一覧

No.	試 薬 名	濃 率 (%)	No.	試 薬 名	濃 率 (%)
1	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂	1.0	5	K ₂ Cr ₂ O ₇	1.8
2	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	1.7	6	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂	1.8
3	Co(CH ₃ CO ₂) ₂	1.7	7	3,4,5 混合	1.7
4	Mn(CH ₃ CO ₂) ₂	1.6	8	1,2,6 混合	1.5

2.1.2 合成触媒

水ガラス (SiO_2 : 32.9%, Na_2O : 14.9%) 120g を水に溶かし全量を 500 ml とする。別に、表. 2 に示す全塩量の 0.043 モル相当を水に溶解させ、濃硫酸 8 ml (あるいは当量の塩酸) を添加し、水より 550 ml とする。次に両液を pH 7 付近に調整しながら反応させゲル化させる。ゲルは十分水洗後で過脱水し、 130°C 付近で乾燥させ、粉砕を行ない試料とす。

表. 2 反応試薬名一覧

No.	試薬名	No.	試薬名
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	5	FeSO_4
2	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	CaCl_2	7	MnSO_4
4	CuSO_4	8	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

2.2 触媒性能比較実験

図. 1 に示すミニスケールでの分解実験装置を用い触媒の性能を検討し、良好なものについてフラスコによる熱分解実験用に供した。尚、試料とし、PE: 2, PP: 1, PS: 1 の混合比を採用し、ばらつきを補正する目的で 3 回繰返し行ない、分散分析を導入した。触媒添加量については対試料比 0.5 とし、炉内温度は図. 2 に示すように比較的均一であった。

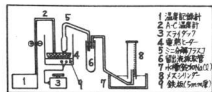


図. 1 触媒性能比較用分解実験装置

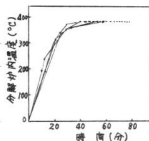


図. 2 分解炉内温度上昇曲線

2.3 熱分解実験

広島県内において、廃プラスチックの再生業界を若干はああるが調査したところ、ポリ塩化ビニルを含む混合廃プラスチックを取扱う業者とこれを含まない業者とがあり、それらは専門の収集業者からそれぞれ入手していた。熱分解においてポリ塩化ビニルの存否は分解コストに大きく影響するため、ポリ塩化ビニルを含むものと含まないものを区分し検討を試みた。

2.3.1 ポリ塩化ビニルを含まない混合プラスチックの熱分解実験

対象として、PE, PP, PS を汎用プラスチックという理由で選び、図. 3 に示す実験装置を組み立て、プラスチック単体及び混合について触媒効果を中心に、分解パターン、留出油性状、ガス組成等について検討を行なった。

2.3.2 ポリ塩化ビニルを含む混合プラスチックの熱分解実験

PE, PP, PS, 並びに PVC の混合について、図. 4 及び図. 5 に示す実験装置を組み立て、分解方式、触媒効果、脱塩素率、留出油性状等について検討を

行なった。

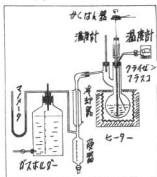


図.3 熱分解実験装置(I)

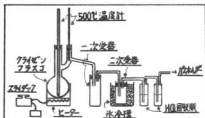


図.4 熱分解実験装置(II)

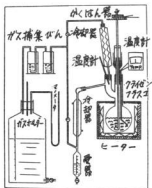


図.5 熱分解実験装置(III)

3. 結果と考察

3.1 触媒の性能比較

触媒としての性能は概ねその活性度と表面積に支配され、熱分解のような接触分解においては、ともあれ被分解物と接触をしなければならない。従って、分解方式も一つの要因である。こうした意味において、ミニスケールでの比較実験を行う前に、触媒の添加量を変動させた予備実験を行なったところ、 $2 \cdot 2$ で述べたように対試料比 0.5 の添加が適当であった。(試料 1 に対して 0.5 重量部以上添加しないと添加量の変動、接触状況等によりばらつきが生じ因子として無視できない。)

天然ゼオライト系、合成品の全てについて検討したが、代表的なものについて、結果を表.3に示す。とくに、合成品についてはそれらの全てを載せたが、これは金属元素における比較を示す意図による。表中に示した8種類の元素群においては、 $Fe > Ni > Cu > Ca, Mn$ の順で性能序列がなされ、とりわけ Fe については分解率が良好であり、合成原料として用いた硫酸鉄を同様に試験に供した結果も含めて、鉄シリカ系触媒が一応良好と認められた。(一応という表現は、実験誤差に伴うばらつきがかなり大きく、大略、信頼率 80% 程度である理由による。)

珪酸塩系の触媒については、炭化水素のクラッキングにおける説に示れば、その反応機構を次のように要約出来る。

珪酸塩系触媒による分解反応はカルボニウムイオン様で説明されているが、珪酸塩類は一般に固体酸性で、その酸性度が活性度の目安となる。又、これは

触媒の構造の中心である硅素原子に隣接したプロトンが存在することを意味し、これがオレフィン等に付加してカルボニウムイオンを生成させ陽荷電炭素が周囲の電子を引きつける結果β位の結合が最も弱くなり、連鎖的に分解が進行する。又、電子対受容体がHを引き抜くという説もある。

反応機構の特徴として、

1) 反応性順位

オレフィン ≡ 長鎖芳香族 > ナフテン ≡ イソパラフィン > 正パラフィン

2) 生成ガスは C₃, C₄ が主で、C₁, C₂ は少ない。

3) オゾ線炭素をもつ炭化水素は反応性良好である。

以上のことからプラスチックに適用すると、ポリエチレンは正パラフィン、ポリプロピレンはイソパラフィンに對比すれば、オゾ線炭素をもつポリプロピレンがポリエチレンより反応性が大きいと推察される。とりわけ触媒を添加しない常圧熱分解において、ポリエチレンの分解所需エネルギーが他に比しかなり高く、又分解生成物中C₂フックスが多いためその分解の難しさが判断出来るが、これに対し、触媒の効果は顕著に表われていることを示唆する結果を得た。

表. 3 触媒性能比較実験結果

項目	分解率 (g/g)					分解油生成率 (g/g)				
	X ₁	X ₂	X ₃	T	\bar{X}	X' ₁	X' ₂	X' ₃	T'	\bar{X}'
無添加	0.54	0.65	0.54	1.73	0.58	0.34	0.55	0.42	1.31	0.44
Al ₂ O ₃ (SiO ₂) _x	0.56	0.83	0.58	1.97	0.66	0.44	0.58	0.44	1.46	0.49
BaO(SiO ₂) _x	0.68	0.70	0.62	2.00	0.67	0.53	0.50	0.41	1.44	0.48
CaO(SiO ₂) _x	0.56	0.81	0.77	2.14	0.71	0.41	0.60	0.54	1.55	0.52
CuO(SiO ₂) _x	0.64	0.79	0.72	2.15	0.72	0.50	0.65	0.57	1.72	0.57
Fe ₂ O ₃ (SiO ₂) _x	0.87	0.87	0.87	2.61	0.87	0.73	0.68	0.62	2.03	0.68
MgO(SiO ₂) _x	0.80	0.63	0.58	2.01	0.67	0.53	0.51	0.27	1.31	0.44
MnO(SiO ₂) _x	0.65	0.78	0.70	2.13	0.71	0.51	0.65	0.46	1.62	0.54
NiO(SiO ₂) _x	0.79	0.84	0.63	2.26	0.75	0.65	0.66	0.47	1.78	0.59
Zeolite(Na ₂ O)	0.78	0.65	0.71	2.14	0.71	0.63	0.56	0.55	1.74	0.58
Zeolite(CaO)	0.67	0.52	0.64	1.83	0.61	0.51	0.40	0.48	1.39	0.46
Zeolite(MnO)	0.63	0.67	0.68	1.98	0.66	0.54	0.51	0.50	1.55	0.52
FeSO ₄ ·nH ₂ O	0.72	0.58	0.54	1.84	0.61	-	-	-	-	-

3.2 熱分解実験の結果と考察

3.2.1 PVCを含まない混合プラスチックの熱分解挙動

混合による分解挙動については各単体プラスチックのパターンを重視したものと見て現れ、相乗効果は認められなかった。分解パターンを図.6に示したが、この分解パターンについて、分解開始時期を早め同時に温度(エネルギー)を低下せしめること、更には分解反応の速度勾配を工夫させて単位時間当りの処理量を増大させること、それらと並行して留出油の性状を改良(改質)すること等が、触媒及び有効な分解炉の配置から得られる期待効果であろう。触媒として鉄・シリカ系を用い、分解装置(図.3を参照)としては主接管(交互の部分)をクーリングエリアとし留出をコントロールするに留出温度が一応以上上昇しないが、保温に比し反応が著しく遅延する。保温触媒をもたせると、反応は早く完了するがワックス状物が凝結して性状の悪化はもちろん、その後の工程に大きく響くため好ましくない。これらの改善において、触媒の添加は著しい効果を示した。尚、合成触媒についてはX線回折により構造解析を試みたが、その結果いずれも不定形構造と認められた。

プラスチック単体及び混合品についての結果を表.4に示したが、これによると触媒の効果はPEにおいて著しく、PP、PSにおいてはそれら自身が易分解性であるため分解速度に効果を認めなかったが、PPにおいては200°C以上の留出物が若干増し、PSについては逆に減少(モノマー収率は増大している。)し、それぞれにおいて分解率が上昇し

ている。触媒を3度再使用した結果、分解開始温度が更に低下し、触媒中に残存するカルボニウムイオンの効果と推測される現象を認めた。

これらの検討に加え、分解ガスについての分析結果を表.5に示す。これによると、使用した触媒の特徴として水素引き抜き反応が著しく活発化していることがうかがえ、ガスクロマトグラムからも留出油の化学的組成に影響を及ぼしていることが認められたが、詳細については検討は次の機会に報告したい。水素引き抜き反応の影響としてガス組成におけるC₂以上の成分の著しい減少を来とし、今後の検討課題として興味ある現象である。

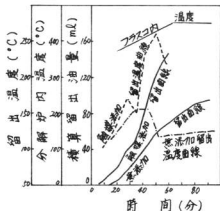


図.6 触媒添加及び無添加における混合プラスチック(PE:2, PP:1, PS:1)の熱分解挙動

表.4 プラスチック単味及び混合における熱分解実験結果

No.	試料	炉内温度 (°C)	分解開始温度 (°C)	分解終了温度 (°C)	分解時間 (分)	分解率 (%)	灰回収率 (%)	油回収率 (g/Kg)	200°C以上留分 (%)	200°C以上留分の性状
1	PE 100g	450	250	450	76	92	35	890	68	W
2	PE 100g + 触媒30g	435	150	360	56	98	60	950	74	W
3	PP 100g +	450	300	405	37	83	20	800	60	L
4	PP 100g + 触媒30g	445	170	390	45	95	45	940	67	L
5	PS 100g	450	280	355	42	93	3	920	73	L
6	PS 90g + 触媒26g	450	250	310	34	96	4	960	36	L
7	MIX.*(M) 150g	445	225	350	153	95	27	920	67	W・L
8	M 150g + 触媒50g	430	150	170	58	95	33	890	60	L
9	M 150g + 触媒15g	445	270	330	76	94	27	890	62	W・L

*: MIX (W・L) は PE 2, PP 1, PS 1 の混合を意味する。

3.2.2 PVCを含む混合プラスチックの熱分解挙動
ポリ塩化ビニルについては、軟質品及び硬質品について検討したが、より肉題の多い軟質品が、一方で市場にショートライフで出廻るといふ理由もあり、主たる検討対象とした。それ自身の分解挙動については本報(その2)に述べられているので割愛するが、とりわけフタル酸系物質の昇華による副管の閉塞が著しく、又突湧現象を誘発するため、留出油中に中間分解物等が混入し性状を悪化させる。更に、図.4に示すよう、高温側のスタイルでは脱酸素反応が一般に言われているような挙動を果たけなく分解装置の仕様についても示さない。従って、本実験では触媒効

表.5 熱分解ガスの組成分析結果

No.	試料 (150g)	分解ガス生成率 (1/Kg, 20°C)	ガス組成				
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
1	PE 2	19.0	7.3	1.1	1.3	15.0	75.3
2	混合 PP 1	22.5	7.9	1.0	0.4	20.8	69.9
3	PS 1	22.3	8.1	1.2	1.3	18.3	71.1
4	+触媒30%	29.7	30.2	0.1	1.3	11.4	57.0
5	+触媒25%	25.6	29.0	0.3	3.3	13.9	53.5
6	+触媒10%	24.0	22.9	0.3	1.9	12.1	62.8
7	P E	30.4	9.0	0.5	0.2	12.0	78.3
8	PE+触媒30%	51.8	30.5	0.2	0.1	13.0	56.2
9	P P	23.0	4.6	0.4	0.4	14.5	80.1

果だけでなく分解装置の仕様についても同様に検討した。結果を表.6に記載し

たが、これらのうち、No. 14、15については図. 5 に示す装置を用い、その他のものは図. 4 に示す装置を用いた結果であるが、No. 14、15の結果より、これに用いた装置の仕様から生じる効果として、脱塩素率90%以上を認め、他と比較して向上した点、更に留出油の性状において、外觀的にはフタル酸系物質の結晶が著しく減少し粘度は若干高いが

常温で液状のものを得られ、油中に残存する塩素もほとんど無視しうる程に減少している。とりわけ、No. 15の都市ゴミより回収した混合廃プラスチックの熱分解においては、脱塩素99%、油中塩素0.4%と良好な結果を示した。また、ろんポリ塩化ビニルの混入率が10%前後であることも影響するが、主たる要因として、繰返し加熱を受け、環境劣化と熱

表. 6 PVCを含む混合プラスチックの熱分解実験結果

No.	試料 (100g)				予備処理		脱塩素率 (%)		分解条件		塩素回収率 (%)		残渣 (%)	ガス生成率 (%)	留出油性状			
	PE (%)	PP (%)	PS (%)	PVC (%)	触媒 (g)	温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (分)	温度 (°C)	時間 (分)	脱塩素率 (%)			脱塩素率 (%)	留出率 (%)	潜熱量 (KCAL/g)	全塩素 (%)
1	-	-	-	100	-	250	30	6.2	410	150	27.6	33.8	16.2	-	31.0	8580	8.46	0.61
2	-	-	-	100	-	250	60	19.7	300	150	21.1	40.8	16.8	40.2	29.8	-	-	-
3	-	-	-	100	-	250	60	6.2		150	27.6	33.8	16.2	42.9	30.0	-	-	-
4	-	-	-	100	20	250	60	30.0		150	12.9	42.9	-	-	-	-	-	-
5	50	20	20	10	-	260	30	5.8	450	120	27.5	33.3	13.8	7.2	-	-	-	-
6	50	20	20	10	-	250	30	5.9		410	150	28.0	33.9	13.8	-	78.1	10560	0.90
7	50	20	20	10	-	-	-	-	300	-	-	-	6.5	6.4*	82.5	10530	1.84	0.10
8	50	20	20	10	50	-	-	-		70	13.6	13.6	1.0	6.2	92.4	-	-	-
9*	50	20	20	10	50	-	-	-	450	70	18.2	18.2	2.0	8.4	89.0	-	-	-
10*	50	20	20	10	50	-	-	-		410	90	13.3	13.3	5.7	-	92.4	10650	0.77
11*	50	20	20	10	50	-	-	-	410	80	17.7	17.7	6.0	-	89.0	10630	0.70	0.21
12	40	20	20	20	-	-	-	-	300	-	-	-	8.5	5.3*	82.5	9910	2.90	0.63
13	35	15	20	30	-	-	-	-		-	-	-	11.0	4.7*	75.0	10320	2.38	0.10
14	40	20	20	20	30	-	-	-		450	80	90.6	90.6	9.2	15.2	73.7	10820	0.54
15	船橋市産プラスチック				30	-	-	-	80		99.0	99.0	7.0	20.5	64.0	10580	0.38	-

但し、No. 列の・印は触媒の連続再使用を、ガス生成率の列の*印は%表示でなく100g当りの発生ガス容量(L)で表示した。又、船橋市産プラスチック (No. 15) の組成等についてはオ4報の表1を参照していただく。

劣化が並行して進行している廃プラスチックの混合品において脱塩素反応及び分解反応がスムーズに進むことは容易に推察されるところである。その反面で留油生成率は劣化を受けたもの程低下し、塩化水素を除いたガス成分については逆にその生成が促進されることを認められた。

4. 結 言

以上の実験において混合廃プラスチックの熱分解に関して下記のように結論できる。

1) 合成した鉄・シリカ系触媒が比較的安価に提供しうるのと同時に、プラスチックの分解のパターン及び分解により生成する油及びガス成分にかなりの効果と改善をもたらし結果を認めた。

2) ポリ塩化ビニルを含む混合プラスチックについても上記触媒の添加により良質油の回収が十分可能であり、その際分解装置の仕様として、脱塩素反応を還流加熱により行ない、炉頂部より塩化水素ガス及び低沸点ガスを回収分離し、脱塩素反応の済後留油を側管より留出させる。この場合、クーリングエリアを適当な温度に設定すれば定常的に沸点範囲のそろった良質油を回収出来るので、このような仕様を特に要求される。又、連続炉に応用する場合には前述した脱塩素仕様と分解仕様を分離し、場合により中間にストレージタンクを設ける必要がある。

3) 分解所要温度は内容物の劣化による熱伝導の低下あるいは炉修理の問題等

より極力低い程良いが、逆に分解性が低下する。これについては触媒の使用によりその改善に著しい効果を得たので特筆したい。

4) 炉内を攪拌する場合、遠心力により触媒は炉壁に集まり接触分解における熱効率を高めるとともに炉壁へのカーボンの付着あるいは固着を抑制する効果がある。

5) 以上の諸効果とともに、触媒による有効かつ高効率な資源型の再資源化技術の実施が可能となるであろう。

合成触媒についてはそれらの本項に関する検討とそれから更によりよい触媒を合成してゆくことにおいて、今後更に研究を重ねる必要があるが、分解の促進において一応初期の効果を達成したと言える。

文 献

- 1) 高分子学会編：1974年度高分子前壊利用討論会講演要旨集
- 2) 昭和49年版 広島県公営白書
- 3) 関、菊原、東：本報告，No.16(1973)
- 4) 新渡忠夫外：触媒化学概論

有害物質としての鉛ヒュームの発生と 作業環境に及ぼす影響について

好満 芳 邦, 横山 宏 樹
山 県 康 男, 永 富 精
土 取 功, 鈴 木 寛
新 田 明, 加 城 正 義

1. 緒 言

広島県公害防止条例に規定される有害物質(ものの燃焼に伴う場合を除く。)は16種あり、鉛及び鉛化合物については排出基準として、 1.5 mg/m^3 を二酸化鉛とされている。ものの燃焼に伴う場合においては、国の大気汚染防止法をそのまま適用している。

一方、作業場における許容濃度は 0.15 mg/m^3 であり、設備内の濃度がこれを二倍する場合において、除じん装置等の設置を義務づけられている²⁾。更に、浮遊粉じんについての作業場許容濃度は、遊離矽 90% 以上のもの及び、アルミニウム、アルミナ、ケイソー土、石綿等を含むものにおいては、 2 mg/m^3 、遊離矽 30% 未満のもの及び、酸化鉄、グラファイト、カーボンブラック、石炭等を含むものにおいては、 5 mg/m^3 、その他のものにおいては、 10 mg/m^3 を二酸化鉛とされている。又、水中に移行した場合については、排水基準として、 1 ppm 、飲料水基準として、 0.1 ppm をそれぞれ二酸化鉛と規定されている。

このような法規制の下で企業活動を行なう際、外部的にも、又、内部的にも、企業責任の所在もとに総力を挙げ対応してゆくことはもちろん、基準があるための対策といった形だけでなく、その発生と排出を最小限に食い止める努力が重要であ

る。こうした観点から、鉛及びその化合物の熱的挙動についての実際の情報が不足している現状において、中小企業者が対策を立てる際の基礎的資料を提供すると共に、広島県下において、筆者らが調査及び指導した結果について概略を紹介し、全般的な検討を試みた。

実験においては、広島県の特産品としての鉛製造業を対象とし、熱処理用溶浴からの鉛ヒュームの発生と防止を検討するための小規模実験装置を組み立て、種々の検討を試み興味深い知見を得た。

2. 実験方法

2-1 鉛浴からの鉛ヒュームの発生
内径 67 mm ×深さ 189 mm の溶解炉(試作品、鉄製で外周に電熱ヒーターを巻いたもの。)に約 6 kg の鉛地金を投入し、サーモカップルで浴表面の温度を測定しつつヒーター制御を行ない、浴温を上昇させ、所定の温度(750 、 780 、 800 、 820 、並びに 850°C の各温度)において所定時間中保持し、浴表面より発生するヒュームを 500 L/分 の吸引速度で、フード、ダクトによりハイポリウムエアサンアレーク導き、これを捕集し、JIS K 0097の方法により分析を行なった。ハイポリウムエアサンアレークについては、沖紙としてセルロース系1号の(東洋沖紙 No. 5A 相当品)を 260

mm X 210mm の寸法に調整して供し、補正用として、東洋濾紙 No.5c (110mmφ) を吸引プロアーの手前 K セットレーズ側を通過したものを捕集し補正した。

尚、浴の条件としては温度条件の他に鉛の酸化スケール防止の目的で木炭を添加したもの（鉛製造業者が従来実施している手法である）を主体とし、別に無添加状態についても参考として

800°C 及び 850°C において実験を行なった。木炭添加の方法は写真 1 実験装置最大径 10mm 以下 K 粉砕したものを炉表面全体を方角うすく浮かせた。実験装置の概略を写真 1 K 示す。



2.2 フード効果の検討

2.1 の実験の延長として、フード位置が炉表面より浴内径の 1 倍、3 倍、並びに 4 倍の距離について移動させ、フードの効果を検討した。実験に用いたフードの構造及び寸法は、図 1 K 示す通りである。

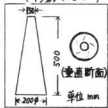


図 1-7-d の形状即寸法

2.3 室内作業環境

上記の実験を行なった実験室における室内環境の汚染度合をチェックするため、ハンディ・ハイボリウムエアサンプラーを用いて、密閉室内、約 30 m³/分の

速度で採集扇を動作させた場合、並びに開放した場合のそれぞれにおける室内空気を吸引採取し分析した。尚、室容積は大略 65 m³であった。

2.4 水への溶解性の検討

単体鉛の水道水への溶解度をチェックする目的で表面にヤスリ掛けを施した鉛地金を 2 週間水道水に浸漬し、浴別浴液について溶解性鉛の分析を原子吸光度法により行なった。

2.5 ヒュームの状態観察

ヒューム捕集濾紙の一部を真空蒸着法によりホルダー上に蒸着し、走査型電子顕微鏡により状態及び形状を観察、撮影した。

3. 実験結果と考察

3.1 浴温度の変化による鉛ヒュームの発生状況について

現場に役立つように、数値は (mg/h-cm²) を採用し、炉の断面積に定じた発生量を換算出来る形とした。結果を表 1 及び図 2 K 示す。傾向として、

800 ± 20°C の範囲において鉛ヒュームの発生量が温度上昇に伴い急増し、この際木炭の添加が塵散（拡散）の抑制において顕著な効果を示した。鉛の熱処理温度は各社まちまちであるが、大略 780 ~ 820°C であり、鉛ヒュームの発生において浴温度依存性の大きい範囲である。

従って、製品面への影響の検討を十分行ない、必要以上の過熱を避け、かつ管理を十分に行なうことが望まれる。木炭の添加効果は顕著であるが、炭じん及び灰の飛散と酸化炭素等のガスを発生

し、作業環境を悪化させる。尚、鉛製造業者が従来より鉛浴を用いた理由は、均一な焼入れが出来ることと比重の肉係で鉛材が沈まないため焼入れ作業がスムーズに行なえる等の利点によるものである。

表.1 浴温度の変化と鉛ヒューム発生量
(浴表面に木炭添加)

浴温度 (°C)	採取時間 (min.)	鉛ヒューム濃度 (mgPb/m ³)	鉛ヒューム発生率 (mgPb/h-cm)
750	20	0.028	0.024
780	20	0.032	0.027
800	20	0.072	0.062
	15	0.156*	0.134*
820	20	0.084	0.072
850	15	0.084	0.072
	5	0.624*	0.535*

* mark: 木炭無添加における測定値

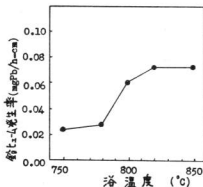


図.2 浴温度-鉛ヒューム発生率曲線

3.2 フード効果について

ニルについては800°Cにおいて、木炭添加及び無添加について行ったが、発生量そのものが浴温度の小さな変動や

表面状態等の因子により微妙に変動するため、空気流等の影響も加わり同一条件での測定値にかなりのばらつきが認められた。従って、結果は図.3に上下限の幅をもたせて示した。この結果については所定の炉条件及び吸引条件の場合の一例として参考に供した。

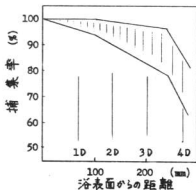


図.3 フード効果の減衰曲線

3.3 室内環境の挙動について

室内における鉛ヒュームの挙動を作業場濃度という形で追及した結果を表.2に示す。採取位置は発生源から水平及び垂直方向にそれぞれ1mの点を選り、サンダーを固定して行った。結果は予想した傾向を示したが、換気係数が若干大きいことが推測される。

表.2 室内における鉛ヒュームの挙動

室内条件	採取時間 (min.)	鉛ヒューム濃度 (mgPb/m ³)
密閉	50	0.025
換気扇作動	53	0.014
開放	97	0.001

3.4 鉛の水中移行について

ニルについては溶存鉛として0.60ppmなる検出値を認めた。ニルは水のpHにより変動する値であるが、中性では排水基準を下回る。しかし、溶存鉛の他に水中に懸濁鉛が生じ、流動時微細なフロックとして浮遊するため、全鉛としてとらえる必要がある。

3.5 鉛ヒュームの状態の観察

走査型電子顕微鏡写真を写真2及び3に示したが、主に捕集用セルロースファイバーの間隙に1μ前後あるいはそれ以下のものが集積しており、鉛ヒュームの微小さを如実に示している。形状は球状にはばば近く、菱相析出型の典型と言えらる。これらのことから、鉛ヒュームが呼吸器に入った場合肺胞近くまで浸入する（肺胞に到達するものも一部あり）、又、集じんの際にはヒュームを凝集させた後高性能集じんを行わなければならない。同時に、0.1μ付近のものも観察され、濾過式集じん材様の高効率を裏支すると共に、たとえ液中濃度が低いとしてもその危険性を過感するところである。



写真2. 電顕写真
(低倍率)



写真3. 電顕写真
(高倍率)

4. 鉛使用施設の実態

このことについては結果を列記し、終

りに継続する。

表3 鉛焼入工程(鉛浴)の実態

区分	項目	浮遊粉じん	鉛の濃度
	温度(℃)	(mg/m ³)	(mgPb/m ³)
養生場	780	1.0	0.64
	界面	800	4.7
直上部	820	-	0.68
	界面上部	780	0.64
200 -400 mm	820	0.81	0.023
	作業位置	780	0.40
作業場	800	0.05-0.20	0.001 0.005
	真くない作業場の例	800	0.79-3.8

表4 鉛製造工程排水の水質

項目	pH	Pb (p.p.m.)	
		溶解鉛	全鉛
工程			
電解研磨	2-3	0.5-2.0	0.6-4.0
焼入機	8-10	0.1-0.2	2.0-15

表5 印刷工場の実態

採取場所	浮遊粉じん	液中鉛濃度
	(mg/m ³)	(mgPb/m ³)
一般印刷工場	0.2-0.5	-
カーボン印刷工場	0.5-1.0	-
カラー印刷工場	1.0-3.0	-
植字工場	-	-0.1
活字工場	-	-0.1
文選工場	-	-0.1

表.6 亜鉛(合金)ダクト工程の実態

採取位置	浮遊粉じん (mg/m ³)	鉛ヒューム濃度 (mgPb/m ³)
ダクトマジン上	20-30	0.4-1.0
ダクトマジン横	0.5-1.5	0.2-0.5
鉛溶解炉傍	200-400	1.0-2.0

表.7 ポリ塩化ビニル加工工場の実態

採取場所	塩化水素 (p.p.m.)	浮遊粉じん (mg/m ³)	気中鉛濃度 (mgPb/m ³)
成形加工工場	0.5-1.5	-	-
造粒工場	-	10-15	0.5-1.0
調合工場	-	2-4	0.2-0.5
安定剤加水槽	-	30-60	5-10

表.8 鉛回収用セボラ磁気反射炉の処理実態

項目	揮発性鉛濃度 (g/Nm)	浮遊粉じん中鉛濃度 (mgPb/m ³)	気中鉛濃度 (p.p.m.)
処理状況			
未処理	5-10	60-150	3,000 - 4,000
簡易湿式処理	0.7-1.5	30-60	-- 500
バグフィル処理 (高圧洗浄機付)	0.05-0.1	0.6-1.0	-- 100

(能率: 鉛回収量 700kg/h, 排ガス量 4000-5000Nm³/h)

表.9 鉛回収炉における Pb-210-処理効果の年変化

項目	排ガス中の鉛濃度 (g/Nm)	鉛ヒューム濃度 (mg/Nm)	処理下における鉛 粉じん濃度 (mg/m ³)
1971	0.05	0.57	0.0007
1972	0.06	0.73	0.0008
1973	0.06	1.07	-
1974	0.01	3.20	-
(基準値)	(0.40)	(0.0)	(0.05)

(管内金属工務所提供)

4.1 鉛製造業の実態について
調査した企業においてはいずれも浴温を800°Cに設定し、フード・ダクトあるいはファンを設置していた。780及び820°Cにおける測定値は休止炉を排して突撃したものである。結果の中で、発生源界面直上部は外部からの影響を比較的受けにくく、かつ界面と平衡関係にあるため気中濃度が高い。780~820°Cの間で800°Cに低い値が出たのは木炭添加等の効果による(780及び820°Cは最初に添加したため)ものと認められる。

界面上部200~400mmではフードへの外気の吸い込みによる気流の支配する部分で、界面付近から一部拡散してきた鉛ヒュームが気流により輸送される部分である。作業位置においては気流が逆向きとなるので低い値を示す。表.1との相関性については、前者が過剰吸引により絶対量を測定したため、直接の測定ではないと考える。以上のことからフード効果を認めると共に鉛ヒュームが微小であるので、鉛浴を他工程から分離し、フード・ダクトの効率を高める工夫と排気量を大きくとり作業場への拡散を防ぐ必要がある。又、隣接地域への拡散防止のための集じん設備の設置が望まれる。排水についてはpHを8付近に制御し、浮遊、凝集剤等々によりSSを除去する必要を認められ、極力クロード化することが望まれる。焼入工程における他の要因として重油バーナー排ガスの一部漏洩により作業環境が悪化させていた。

4.2 他業種の実態について

表.5~9に示す結果より、印刷業にお

いては発生源付近で最大0.1mg/m³であり、これは植字、文選並びに鋸造工程が同一フロアにあるため鋸造からの拡散によると認められ鋸造工程を分離する必要がある。亜鉛ダイカストについては鋸造機の設置密度が高く、又能力が印刷業に比し大きいため許容濃度を上回っている。現在の法規制下においては効率の良い採気を現場の状況に適合させながら実施し、これを集じんする必要がある。

溶解炉については、別個に、鉛青銅関係のデータとしてフード・ダクト内1.3mg/m³、鋸型流し込み工程0.1~0.2mg/m³といった測定値もあり留意を要する。PVCの加工工場においては前工程で粉じん及び有機鉛が、成形工程においては塩化水素ガスが主役となる。これらについては無人化省カ化を旨とするため、局所集じん及びガス処理を行ない隣接地域への拡散を防止し、それに伴った全体採気を考慮する必要がある。廃棄物からの鉛回収業については大気への直接的な大量排出源であるため、従来より地域の公衆事象として注目を受けてきた業種であるが、住民、行政当局との接触及び技術的対策等においてさまざま苦勞した後、当初の安易な対策を捨て去り、設備費の高価な高性能バグ・フィルターを採用しようやくに到着をつけた企業が一家あり、同社では捕集したダスト(鉛として40~60%含有)を炉に還元し、その利益で操業コストがオカシなるとのことである。しかし尚懸念として、当初イオウ酸化物も捕集していたものが経済的に捕集しなくなり、別個にイオウ酸化物の処理が必要となる傾向がみられる。これは再循環により捕集固定されたイオウ

酸化物がリサイクルされるための濃度がアップするためと考えられる。

5. 結 言

以上の諸実験、現場測定等の結果次に掲げる結論を得た。

1) 鋸造からの鉛ヒュームの発生は800℃付近の温度依存性が顕著であり、温度管理の徹底、フード・ダクト、ファン等による局所吸引と高性能集じんが望まれる。又、木炭添加による抑制効果が予想以上に顕著であった。焼入れ水はフローズト化し、一定期間毎に浴過等の処理が必要である。

2) 鉛溶解炉等においては規模が大きいため深刻化しているが、注湯も含めて溶解鉛の流し込み作業が鉛中毒関係の労働法令について厳しいものとなる。

3) 鉛を使用する工程においては、オート状態を把握し、設備費が高くついても高性能処理施設を早期にかつ計画性をもって設置すべきである。安易な対策はいたずらに無駄な時間と経費を、それに加えて精神的負担(経営者及び従業員)を重くし、消滅するばかりである。

終りにあたり、調査にご協力戴いた鉛業界の方々、並びに資料を提供戴いた長門金屬工業所、長門春一社長に謝意を表します。

文 献

- 1) 広島県公害防止条例
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法注解
- 3) 労働省令オ37号：労働安全衛生法に基づく鉛中毒予防規定

交流ポーラグラフ法による アルミニウム合金中の亜鉛の分析法

渡部 英雄, 応和 尚, 田谷 征雄

1. 緒 言

現在アルミニウム合金中の亜鉛の分析法は、亜鉛含有量により重量法、容量法、ポーラグラフ法、原子吸光度法、発光分光分析法が採用されている。

重量法は共存元素の分離のために酸化水素ガスを二度もつうじなければならず、酸化水素ガスによる悪臭にふり分析担当者も不快にしているのが現状である。

容量法は強塩基イオン交換樹脂柱をとおして、亜鉛を樹脂に吸着分離後亜鉛の分析をEDTA溶液による滴定でおこなっている。この方法は樹脂柱をとおす流速等下かなり操作が繁雑となる。

ポーラグラフ法は支持電解質をアンモニア塩化アンモニウム溶液でおこなうので、アルミニウムの水酸化物の沈殿に亜鉛が吸着されて波高が低くなり、検量線は高純度アルミニウムを添加して測定しなければならぬという欠点がある。

原子吸光度法はポーラグラフ法にくらべて感度は良く、試料の採取量も少量で、共存元素はケイ素のみを分別すれば良く、迅速で精度良く分析出来るという長所がある。

今回支持電解質を硫酸-塩酸で共存元素もケイ素のみを分離し、原子吸光度法にくらべれば時間はかかるが、交流ポ

ーラグラフ法で精度良く分析出来たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試 薬

亜鉛標準溶液：金属亜鉛(99.99%)1gを塩酸で溶解し、これを希釈して1lとし、1000ppm溶液を調整した。使用に際してはこの原液を適当に希釈して調整した。

共存元素の影響を調べるために使用した試薬は99.9%以上の各々の純金属を使用した。

支持電解質として使用する酸は全て特級試薬を使用した。

2.2 装 置

柳本製作所製PM-102型を使用、水温は20℃(一定)とした。

2.3 支持電解質および共存元素の影響について

支持電解質が酸性ということで、硫酸、硝酸の影響について検討した。濃度は0.2~2.0Mまで変化させた。同時に硫酸-塩酸の混合支持電解質についてもあわせて検討した。

共存元素の影響については支持電解質の濃度は一定(1.5 M H₂SO₄+1.0 M HCl)でアルミニウム合金中に含まれる最大量まで添加して検討した。濃度については全て4.0 μV/mm. VS Hg-poolでおこなった。

3. 定量法

3.1 検量線の作成

10 M-H₂SO₄ 溶液15 mlと5 M HCl 溶液20 mlを100 mlのメスフラスコに入れ、亜鉛として0.5~2.0 mgまで添加し、この水を希釈して100 mlとし、-0.8~-1.2 Vまでのポーラログラムをとり、亜鉛の検量線を作成した。

3.2 アルミニウム合金の分析法

試料1gを300 mlのビーカーに精秤し、これに(1+1) HCl 溶液30 mlを徐々に加え、反応が急激に進むと水で冷却し、試料を完全に分解する。これにH₂O₂ 溶液2 mlを加え銅、鉄等を酸化する。これに10 M-H₂SO₄ 溶液15 mlをホールピペットで加え、加熱して硫酸白煙を発生させる。冷却後水30 mlを加え、加熱溶解する。冷却後これを濾過して濾液を100 mlのメスフラスコに入れ、ケイ素を完全に分離する。

これに5.0 M-HCl 溶液20 mlを正確にホールピペットで入れ、水で希釈して100 mlとし、-0.8~-1.2 Vまでのポーラログラムをとり、亜鉛含有量を検量線より求める。

4. 実験結果と考察

4.1 支持電解質の影響

亜鉛のポーラログラムをとる時に支持電解質が問題となるが、今迄に支持電解質と使用されているものとしては、アンモニア塩化アンモニウム¹⁾等があるが、今回酸性の支持電解質ということ、塩酸、硫酸、硝酸濃度の影響について検討した。支持電解質の濃度としては0.2~2.0 Mまで変化させ、その波高の変化を図1に示す。硝酸については0.5 M以上

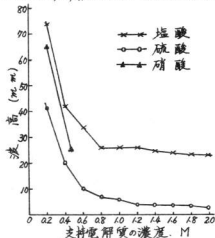


図1 支持電解質の影響

になると最終上昇とかいなり、波高の測定が出来なくなった。塩酸、硫酸については酸濃度が高くなると、しだいに波高は低くなるが、塩酸濃度は0.8 M、硫酸濃度は1.2 M以上になるとほとんど変化しなくなる。塩酸と硫酸での波高をくらべれば、塩酸のほうが同一濃度では波高はるかに高いが、実試料を分析する時の支持電解質の濃度の調整を考慮して硫酸濃度をベースにし、これに塩酸を添加して波高の変化を調べた。硫酸濃度は1.5 Mと一定にし、これに塩酸濃度を

0.2~1.2 Mまで変化させた。その波高の変化を図2に示す。塩酸濃度が高くても

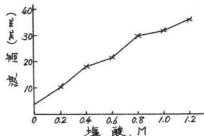


図2 塩酸濃度の影響

水はなるだけ亜鉛の波高は上昇する。塩酸濃度が1.2 Mに与ると波高は高いが、再現性の面で問題があり、塩酸濃度は1.0 Mが最適である。実試料を分析する時に硫酸白煙を発生させて酸濃度を調節するので、わずかではあるが硫酸濃度が変化するから、塩酸濃度1.0 Mとし、硫酸濃度を1.2~1.6 Mまで変化させ、その波高の変化を図3に示す。硫酸濃度がこ

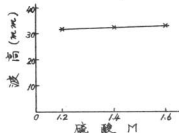


図3 硫酸濃度の影響

の範囲では、ほとんど亜鉛の波高に影響がなく、実試料の分析も可能である。

ツケル25mg、鉄10mg、マンガン8mg、チタン2.5mgの共存は波高に影響しなかった。クロムについては Cr^{3+} 、 Cr^{6+} の状態下1~4mgまで添加して、亜鉛の波高の変化を図4に示す。支持電解質が

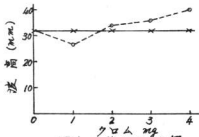


図4 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} の影響

1.5 M H_2SO_4 + 1.0 M $HClO_4$ の濃度では、亜鉛の波高と Cr^{6+} の波高がほとんど同じ位置に現れ水完全に好まされる。 Cr^{3+} の場合は図4に示す通り亜鉛の波高に影響はなかった。クロムも含んだ実試料を分析する場合、使用する酸化剤は過酸化水素水だけであるので、クロムが大柄まで酸化されることなく、クロム4mgまでの共存は影響を与えなかった。銅については、20mg以上共存した場合銅と水銀の接触時間が長いと銅と水銀がアマルガムを作り、再現性の良い波高が得られないうが、ポーログラムをとる直前に水銀を入れ、出来るだけ接触時間を短くすれば、50mgの共存は亜鉛の波高に影響をあたえなかった。

5. 定量結果

4.2 共存元素の影響について
試料(アルミニウム合金)1g中に共存する元素の最大量まで添加して、亜鉛の波高の変化を調べた所、アルミニウム1000mg、マグネシウム110mg、ニ

3.1より求めた検量線を図5に示す。図5より再現性の良い、直線の検量線が得られた。

また3.2によりB.C.Sの標準試料に

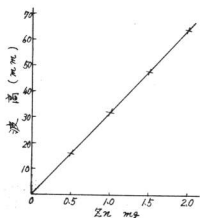


図5 亜鉛の検量線

表1. 標準試料の分析結果

含有量	0.10 %	0.07 %
1	0.098 %	0.068 %
2	0.096 %	0.068 %
3	0.101 %	0.067 %

ついて分析した結果を表1に示す。表1に示すとおり、実試料に十分利用できることを知見した。

実試料を分析する時、亜鉛含有量が1mg以下の場合、感度を2.0 μ V/mMとし、3.2で示した操作にしたがって定量したほうがより正確であった。この感度で測定すると0.01%まで測定出来た。

6. 結 言

以上の結果を要約すると次のことがわかった。

1. JISで示されているポーラログラフ法では、支持電解質の濃度が多少変化しても波高に不利ほど影響はないが、支持電解質を酸性(硫酸-塩酸)であこ

なると、酸濃度によって波高がいろいろしく変化するので、酸濃度の調節を特に注意する必要がある。

2. 銅を多量に含む試料については、銅-水銀のアマルガムを作りやすいので、ポーラログラムをとる直前に水銀を添加する。

1. 2のような注意はあるが、酸濃度の調節、水銀の添加方法を注意すれば、この方法で0.01%の亜鉛含有量まで測定出来ることを確認した。

文 献

- 1) JIS H 1356-1968
- 2) JIS H 1306-1974
- 3) JIS H 1303-1975

レヂノイド砥石用樹脂強化ガラス・クロスの クローズ化と有効利用に関する研究 (大要)

東 正十郎, 関 守 雄
高 崎 宗 利, 大 下 巖

1. 語 言

広島県内に於ける砥石の生産は全国比約20%で、その60%がレヂノイド系である。又、2~3社を除きいづれも中小企業で、主としてオフセット砥石或いは切断砥石を製造しているが、工程は殆んど類似でフェノール系フェノール樹脂で強化したガラスクロスを2~3層積層し、樹脂混練砥粒、添加剤をサンドイッチし加圧成型後キュアしている。

樹脂/ガラスクロスから内移状物をトリミングする際、実に45~50%の廃棄クロスを出している。

その処分にはリサイクルも困難であり、加えて省資源の見地からも、そのクローズ化と共に他への有効利用に就いて実験を行ない、各方法もその可能性を認め既に実用化されたものもあるので、そのらの結果を大略記述する。

2. 実験方法

2.1. 試料

呉市内2工場より廃出するお記樹脂含浸ガラスクロス3種類(1種は切断用のものであった)を用いた。

2.2. 実験方法

1) 試料中の含浸レジンはアセトン或いはメタノール・ソックスレー抽出により或め、回収フェノールのB-状態を認め

(2次元ペーパークロマト(瀬戸氏法)により行なった。

2) 脱レジンしたクロスは解繊してモイラメント化し走査電顕観察を行つと共に、砥粒と混練可能な適当な長さに切断し砥石用のマトリックス強化をほかつた。

又回収したレジンは最初の溶布或いは配合にも利用した。尚、未脱レジンクロスは解繊し軽くメタノールにて脱レジンし、ナイロン6との複合成型を行ない、或いは廃クロスをものま加圧成型し建材等への応用を試みた。

3. 実験結果と考察

3.1. 廃出樹脂強化ガラスクロスの性状: ガラスクロスは走査電顕による1000倍拡大観察の結果、モイラメントの径は13μで300μの集束をなつた27μ目のものであった。

タンベルでトリミングした残材クロスには38.4~42.4%のフェノール樹脂が抽出された。

3.2. 回収したレジンの状態:

回収レジンをベンゼン-酢酸-水に溶解後その上層から10μlをペーパークロマトで2次元展開し、p-nitro-aceton-diazonium 液で発色した。その結果は1,2-メタノールフェノール(1), 2,2'-デヒドロキシジフェニルメタン(2)等を認めB-state

にあることを確認した。前記以外に確認したスポットの成分を図-1に示す。

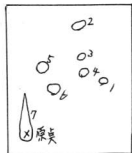


図-1. 回収ファイバーの二次クロマト.

- 2) 24-ジヒドロキニジンニメタン
- 4) 44-ジヒドロキニジンニメタン
- 5) 2,6-ビス(4-ヒドロキニジン)ニメタン
- 6) 2,4-ビス(4-ヒドロキニジン)ニメタン

の高分子重合物の

の成形40分後のものはバージンの1.5倍強であり、又原料ナイロン6の変形温度が15%クロスブレンドで65℃から158℃に著しく上昇した。

表-1. 回収ファイバーによるナイロン6の強化

ガス含有量	単位	15%		25%	
		成形40分直後	成形40分直後	成形40分直後	成形40分直後
比重	-	1.13	1.24	-	1.30
引張り強さ	kg/cm ²	563	715	764	896
伸び	%	1160	966	1812	1462
曲げ強さ	kg/cm ²	1160	966	1812	1462
曲げ弾性率	10 ⁴ kg/cm ²	-	2.4	-	4.0
ロッキング強度	HR	-	104	-	108
熱変形温度	℃	-	65	-	158

3.3 オフセット砥石へのリターンレジン含浸クロスを適当にかつ、等の工程を加えれば、砥石粒間の結合補強材となり得る可能性がある。



図-2. 14号砥石補強剤用100μm以下の分散状態。図2に見られる如く回収ファイバーが砥石粒間に介在していることが明瞭である。

3.4 ナイロン6への複合
実験方法欄で既述した如く特殊な考慮を払って、3mm長さのカットしたファイバーをバージンのナイロン6 NS-2 重曲FM装置を用いて混練、タブレット化したものを大型射水成形機により試験用金型キヤビネットに注入成形した。

表-1に見られる如く回収ファイバーはナイロン6とよく複合しその効果が出ている。即ち曲げ強さに於いて25%複合品

以上のことから、オフセット工場等から大量に廃出するレジン含浸クロスを適当な方法で処理せば、エンジニアアラスチックの複合強化に有効に利用し得ることを明らかにした。

3.5. 廃出クロスのまゝの成型：
レジン系フェーブルレジンに40%前後も含む廃出クロスを切断し、金型に充填加圧成型180℃でキープし、建材用耐燃扉、風板、園芸用へど、代用品を試作し一部は市販されるに至った。

3.6. 吸音材への応用：
脛レジン或いはVシン含浸の3mmカット分解織、極レジン液で成型硬化した吸音板(5X30X30cm)は2000周波数(1/s)で70~80%の吸音率を示した。ファイバーの配列、面密度を改良せば90%程度の吸音は可能である。

又、セオライト(天然火山石)を5%混合したものは2000 1/sで60%の吸音率しか与えず経済加材の配合は一考を要す。

2.7. 寸法安定性

3.4でナイロン6に複合レジンクロスフ
ライバーの寸法安定性に関し試験の結果
は良好な結果を得た。

表-2. グラスファイバー強化ナイロン6の寸法安定性

条件	ガラス 繊維			
	0%	15%	25%	
成形後20h	A	1.44	0.357	0.425
自然収縮	B	1.35	0.352	0.256
2日目(11%湿度)	A	1.452	0.374	0.234
塩化ビニル	B	1.263	0.359	0.251
3日目(100%湿度)	A	1.417	0.335	0.356
水中浸漬	B	1.004	0.335	0.259

4. 結 言

オフセツト切斷、同製製造工場より少量
に廃棄するレジンは(A-Sta)金浸ガラス
クロスは(1)工場内に於てレジンは溶剤を
回収、レジンは塗布に、成形時の溶剤レジ
ンとして用い、クロスは解繊し、短繊維、マ
トリックス用の補強に用い、これはクロスド化
される。(2)ナイロン6等エンジニアリング
プラスチックへの複合強化に(3)吸音材へ
への脱レジンアライメントの応用(4)金浸
クロスのみでの加圧成形等に有効利用
し得ることを明らかに実施段階に入り
つゝある。

(工業材料誌投稿中)
謝 辞

実験に際し資料を提供された地元オフ
セツト工場と社を始め、射出成型の便を
与えられた日本製鋼所広島製作所機械
研究所、加圧成型に協力を惜まれなかつ
たアサヒ化学工業所等に深謝致します。

文 献

- 1) 瀬戸. 2次元ペーパークロスフ
ライバーの寸法安定性の測定(新工研)
- 2) 大石. FRPの特徴と物性
プラスチック25 No.9(74)8
- 3) 高橋東. FRPの成形と物性 No.2(67)
- 4) 石井. No.3(71)
- 5) 石井. No.5(72)
- 6) 千坂. FRPの成形加工技術の進歩
プラスチック25 No.9(74)28
- 7) 矢野. 物性評価における10量度
工業材料22 No.3(74)10
- 8) 宮西. ガラス繊維強化材料の特性
その物性と応用
プラスチック24 No.10(73)13
- 9) 高野. FR-RA, FR-POM
プラスチック25 No.9(74)73
- 10) 大面. FRTPの機械強じん特性の向上
プラスチック25 No.9(74)16
- 11) 日産織. GLASS FIBER PRODUCT
micro wool catalog MLR9P.

大気汚染・悪臭防除に関する研究 (第3報)

アルカリ吸収による窒素酸化物の処理について

山 康 男, 好 満 芳 邦
山 本 俊 文*, 上 原 到**

1 緒 言

NO_x は SO_x とともに大気汚染の主因とされているが、 SO_x は排出規制の強化にともない低硫黄重油の使用、ガスや灯油などによる燃料転換、排煙脱硫装置の普及により、大気中の SO_x 濃度は年々積バイが減少の傾向にある。一方、 NO_x は現在の排出規制では不十分として、環境庁では排出規制の見直し作業に取り組み近い将来総量規制に移行する予定である。 NO_x の発生は自動車、航空機などの移動発生源と工場のボイラー、加熱炉などの燃焼装置、あるいは硝酸製造装置やニトロ化装置などの固定発生源とに分けられる。これら発生源から排出される NO_x や炭化水素は紫外線により光化学反応を起し、オゾンを主成分とするオキシゲント(光化学スモッグ)と呼ばれる強酸化性物質ができるといわれている。このため光化学スモッグ対策として、 NO_x の排出量の抑制が必要になってくる。

我々は染料工場と協力して、染料製造時のジアゾン化、ニトロ化工程で発生する NO_x の処理について、テールおよび現場実験を行なったので報告する。

2. 実験方法

2.1 NaOH による NO_2 の吸収

* 日本化学機瀬山染料工場 環境管理課 課長
** 同 工 環境技術担当 課長

NO_2 の発生は塩酸性溶液中に N_2 ガスを流したから $NaNO_2$ 溶液を滴下し、出てきた NO_2 を含む N_2 ガスを試料ガスとした。試料ガスを $NaOH$ 溶液に通し、 NO_2 の吸収効率を測定した。吸収装置の概略は図1に示す。



図1 吸収装置の概略

NO_2 の測定は、JIS K 0104 のフェリマン法により測定した。

$NaOH$ 溶液の濃度のちがいによる NO_2 の吸収を検討する目的で実験計画法を用いて行った。要因として $NaOH$ 濃度(A)を7水準、吸収容量(B)、ガス流速(C)を2水準送った。表1にわかりやすく示す。

表1 要因および水準

要因	水 準						
	1	2	3	4	5	6	7
NaOH (%)	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
吸収容量(B)	100	150					
ガス流速(C)	0.8	1.6					

2.2 $NaOH$ と Na_2SO_3 の吸収比較
 $NaOH$ と Na_2SO_3 を比較するため、次の4溶液の吸収剤を使用した。

- ア: 0.5% $NaOH$ 100 ml
- イ: 5% Na_2SO_3 100 ml.

ウ: 0.5% NaOH 20ml } 混合液
 5% Na₂SO₃ 80ml }

エ: 0.5% NaOH 50ml } 混合液
 0.2% K₂H₂O₈ 50ml }

0.5% NaOH を使用したのは、2.1で最も NO₂ の吸収が良かったので使用した。試料ガスの調整、吸収方法および測定は 2.1 の方法による。試料ガス濃度は吸収効果をほゞマシさせるため 1000ppm 前後の NO₂ ガスを使用した。

Na₂SO₃ 濃度変化による NO₂ の吸収効果をみるため、0.5% および 5% の Na₂SO₃ 溶液について NO₂ の吸収を測定した。また 5% Na₂S 溶液について測定を行った。なお、上記実験の試料ガスは、2.1 の方法では NO₂ の濃度変動が大まか、一定濃度のガスが得られにくいので、一度ピペットで捕集し、N₂ を加えて濃度調整を行った。NO₂ は袋に吸着されるケレとも、1 実験での吸着による濃度変動は無視した。他の条件は 2.1 と同じ方法で行った。

3 実験結果

3.1 NaOH 濃度による影響

NaOH 溶液に対する NO₂ の吸収は表 3 に示す。NaOH 溶液による NO₂ の吸収率は 60~80% であった。分散分析によると NaOH 濃度としては NO₂ の吸収に明ら

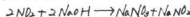
な有意差はなかったが、比較的濃度のオガ吸収率は良かった。一方ガス流速は

表 3 NaOH による NO₂ の吸収

番号	入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	効率 (%)
1	179	47	73.7
2	117	41	65.2
3	157	29	81.4
4	143	43	70.0
5	154	39	74.5
6	140	33	76.6
7	148	57	61.5
8	157	36	77.1
9	153	46	69.7
10	169	44	74.1
11	188	36	80.8
12	123	39	68.2
13	92	32	65.9
14	151	46	69.2
15	148	50	66.2
16	120	39	67.3

ある程度影響する。が大まか要因にはたらずかた。吸収液量は NO₂ の吸収に影響を及ぼさず。したがってガス流速吸収液量は、この条件範囲

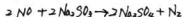
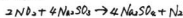
で気液接触に大なる変化を及ぼさざりと言え。NaOH による NO₂ の吸収は中和反応であり、水との溶解作用により NO₂ が液中に移行して、硝酸塩あるいは亜硝酸塩になる。



NO_x の防除方法のうち湿式処理する場合、気液接触の良し悪しが処理効果の鍵となるので、アルカリ吸収方式による処理で、テーブル実験における吸収率 80% 止まりであるから、実装置で満足処理効果と期待するのは困難に思われる。

3.2 NaOH と Na₂SO₃ の比較

Na₂SO₃ 溶液による NO_x の除去方法は、湿式還元反応であり、次式で示すように NO_x を液相で還元し、無害の N₂ にする方法である。



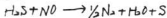
NO₂に対して吸収液(ア)は前述のように中和反応であり、吸収液(イ)は還元反応である。吸収液(ウ)は(ア)と(イ)の相乗効果を期待した。それぞれの吸収液に対するNO₂の吸収率を表4に示す。

表4 吸収液の相乗によるNO₂の吸収

吸収液	入口濃度 (ppm)	出口濃度 (ppm)	効率 (%)	吸分量 (L)
吸収液(イ)	13.12	3.3	97.7	5
	12.24	2.6	97.8	15
Na ₂ SO ₃ 5%	7.25	1.2	98.4	5
	7.15	2.0	97.4	2.5
Na ₂ SO ₃ 0.5%	102.0	12.8	87.6	5
	103.0	48.6	52.8	15
吸収液(ウ)	102.4	3.2	97.7	5
	94.0	2.6	97.7	40
吸収液(ア)	9.58	2.03	78.8	5
吸収液(エ)	9.00	1.89	77.0	5
Na ₂ S 5%	75.6	検出以下	100	5
	63.0	0.9	98.6	2.0

5% Na₂SO₃ 溶液は1000ppm程度の高濃度NO₂ガスでも良く吸収除去している。少なくともNaOHと比べた場合、NO₂の吸収は非常に優れている。しかし、0.5% Na₂SO₃ではあまり効果がなかった。Na₂SO₃と同様に還元剤であるNa₂S溶液においても、NO₂を良く吸収することがわかっている。NO_xをNa₂SO₃で吸収還元処理する場合、1モルのNO_xあるいは1/2モルのNO₂に対してNa₂SO₃1モルが消費されることになり、所要薬剤が多くた。Na₂SO₃は酸性溶液では分解してSO₂を発生する。また、酸化され硫酸に変化するので、スルホン管を腐食する恐れがあるので、その分離操作が必要である。低濃度のNa₂SO₃はNO₂の吸収に対する寿命も当然早くたので、Na₂SO₃濃度は処理ガス中のNO_x濃度により考慮すべきである。Na₂Sは95%以上の吸収率があり、Na₂SO₃と同様にNO₂の処理に有効である。Na₂SとNO₂の反応は還元反応で次式に示すと

$3NO_2 + Na_2S \rightarrow NaNO_3 + \frac{1}{2}N_2 + S$
 Na₂Sは水に溶解してNaOHとなり、特に酸性溶液では容易に分解してH₂Sを発生する。H₂Sは還元剤なので、NOと接触して



となり、NO_x防除の一助役にたつ。Na₂SによるNO_x処理における問題は硫酸の分離とH₂Sの後処理である。H₂Sは悪臭防止法の規制物質であり、未反応分が排出されないよう考慮しなければならない。

4. 工場でのNO_x防止対策

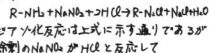
日本化薬(株)福山染料工場において、染料製造時に発生するNO_xの防除方法を検討した。

広島県の規制値は排ガス中でNO₂として100ppmであり、NOもNO_xとしての規制はない。国の方針が近い将来、総量規制にたつこうとしている今日、広島県としてもよりきびしい規制がなされるものと思われる。

4.1 工程改善によるNO_xの抑制

4.1.1 概要

染料製造時のジアゾ化工程でNaNO₂が使用される。



式反応により、排ガス中にNO_xが排出され、排ガスは湿式処理されている。吸収塔はテラレット充填した塔形式で同一規模2基直列である。吸収塔の規模は高さ×径15.1m×0.395m、吸収液は10% NaOH溶液、排風機能力は5m³/minである。

4.1.2 工程改善による発生抑制
操作条件を変えて、品質管理に支障をきたさず、有害物質の発生抑制をきにする。これ以上の防止方法はなし。

操作条件を次のように改善した。① NaNO_2 添加量を極力減らし、余剰の NaNO_2 を出さぬようにする。② ジアノ化温度を下げる。③ 反応が除去に行われるような時間をかけて NaNO_2 を滴下する。④ 反応終了時に尿素を添加して、余剰の NaNO_2 を分解処理する。

表5 操作条件の改善点

項目	改善前	改善後	操作条件の改善点を表すことと表の海りである。
NaNO_2 量 (kg)	19	16	
ジメチル化温度 (℃)	7	1	
ジメチル化時間 (分)	15	60	
尿素 (kg)	なし	2	

測定はザルツマン法による。改善前後の排ガス中の NO_x 濃度測定結果は表6に示す。

表6 操作変更による NO_x 濃度

測定時間 (分)	工程内容	入口濃度 (mg/m ³)	出口濃度 (mg/m ³)	除去率 (%)
改善前				
40	試験投入攪拌中	-	120	-
65	攪拌反応中	-	250	-
85	加熱	-	910	-
改善後				
5	NaNO_2 滴下 5分	370	41	89.5
15	15分	395	16	96.0
30	30分	1051	127	88.0
60	60分	479	51	89.4
85	後攪拌 10分後	223	23	85.2
157	加熱	236	12	94.8

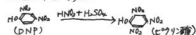
改善前の工程では、排ガス中の NO_x 濃度は最高 1000 mg/m³ と高濃度になっていたが、改善後は 130 mg/m³ に低下している。これは滴下操作をゆくりすること

より、 NO_2 を空気で希釈することにより測定値通り NO_x の発生が抑制されたとは言えないが、 NaNO_2 添加量の減量および反応後の余剰 NaNO_2 を処理していること、 NO_x の発生総量を抑制しているのは確かである。

4.2 吸収液による NO_x の除去

4.2.1 概要

ピクリン酸製造にともなう反応でニトロ化工程がある。



余剰の HNO_3 と H_2SO_4 が反応し、 NO_x を発生する。

対象処理施設としては、硝化釜9基、湯洗く基、精製缶4基と多く、製造ラインの状況によって発生パターンが異なり負荷変動が著しい。また、硝化釜からの有害ガス漏れを防止し、作業者の安全を考慮し、作業環境への影響を最小にする必要から、吸引風量を必要条件より大きくしている。従って、それだけ処理設備の負担も大きくなり、排ガス処理も困難にしている。

吸収塔の規模は高さ 12.6m、径 1.26m テラレットを充填した同一規模2基並列方法である。吸収液は 10% 尿素溶液でそれか水循環供給している。処理風量 60 m³/min である。

4.2.2 Na_2SO_3 による NO_x 除去

吸収液として 10% 尿素溶液を使用しているが、処理効果がまだ不十分であるため、アルカリ Na_2SO_3 溶液で処理実験を行った。

吸収液として、次の溶液を使用した。

- A: 第1塔 水洗
- 第2塔 20% NaOH

イ：第1塔：水洗，第2塔：2% NaOH
5% Na₂SO₃

ウ：第1,2塔とも 2% NaOH
5% Na₂SO₃

尿素，NaOH およびアルカリ Na₂SO₃ に
よる吸収率は表7に示す。

表7 各種吸収液によるNO_xの吸収

工 程	入口濃度 mg/l/min	出口濃度 mg/l/min	効率 %
第1,2塔とも 10% 尿素			
HNO ₃ 滴下	110	30	72.7
稀 釈	750	270	64.0
稀 釈	1000	490	72.8
第1塔水洗，第2塔 2% NaOH			
稀釈2基，HNO ₃ 滴下1基	—	120	
同上	670	110	83.6
稀釈3基，湯洗1基	2720	220	91.9
稀釈1基，湯洗1基	480	90	81.3
第1塔水洗，第2塔 2% NaOH, 5% Na ₂ SO ₃			
HNO ₃ 滴下2基，稀釈1基	450	40	91.1
HNO ₃ 滴下2基，稀釈2基	400	100	75.0
第1,2塔とも 2% NaOH, 5% Na ₂ SO ₃			
HNO ₃ 滴下2基，稀釈2基	1500	50	96.7
HNO ₃ 滴下2基，稀釈1基	1000	70	97.0

排ガス中のNO_x濃度変動が激しく，単純に比較しにくい点もあるが，処理効率を見ると，尿素で70%，NaOHで80%，アルカリNa₂SO₃で90%以上の効率があり，Na₂SO₃による吸収が最も効果的であった。NO_xの処理において湿式還元法による処理する吸収液のうち，尿素はN₂，CO₂と水になり，後処理のいらない理想的な薬剤であるが，処理効率に問題がある。

以上，湿式処理によるテーパルおよび現場実験の検討を行なったが，表題でNO_xの防除方法と言いつつも，実際の測定ではNO₂だけでNOについて検討したが，この問題は問題があると思われる。実装

置でNO_xを湿式処理する場合，どうしてもNOの酸化機構が必要であり，その良し悪しがNO_xをより効果的に処理する前提になるが，この実験においては時間的制約もあって，加え得なかった。

5 結 言

NO_xの湿式処理において，各種吸収液について吸収効果を検討した結果，

(1) NaOHによるNO_xの吸収率は60~80%であった。2~10% NaOH濃度では，0.5%濃度が比較的良好だが，その他については特に有意差は認められなかった。

(2) 5% Na₂SO₃溶液は1000ppm程度の高濃度NO_xを90%以上の効率で，良く吸収できた。

(3) Na₂S溶液は吸収効率は良いが，後処理としてH₂Sの排出防止，硫黄の分離操作が必要である。

(4) 染料製造時のゾアム化工程で，操作条件の改善により，NO_xの発生を大巾に抑制できた。

(5) 排ガス処理では，吸収液としての尿素溶液をアルカリNa₂SO₃溶液に変えると効果があることを確認した。

文 献

- (1) 石橋，西崎：公害衛生工学大系Ⅱ
- (2) 日刊工業新聞：昭50.6.13
- (3) 官公庁公害専門資料：Vol.10 No.1
- (4) 広島県条例
- (5) 福山市—日本化薬(株)：公害防止協定資料。

昭和50年8月25日印刷

昭和50年8月31日発行

編集兼
発行

広島県立呉工業試験場

〒737 呉市西中央3丁目6-21

TEL 呉局 (0823) 26438(内)

支場 〒720 福山市山手町砂畑

TEL 福山局 (0849) 2732

印刷所 株式会社 白鳥社

広島市東白鳥町11-12

TEL (28) - 2966(内)