

早稻田應用化學會報

28 卷 73 号

昭和 36 年 12 月 発行

卷 頭 言	(1)
報 文		
有機ホウ素化合物に関する研究加藤 整 治	(2)
アクリルニトリルの液相直接合成に関する研究増 井 賢	(6)
トリホスホニトリルクロリドとフェノールとの反応について山 田 文 昭	(9)
学位論文要旨		
珪砂-粘土系鑄型の管理を目的とする材料の研究磯 野 好 治	(13)
石炭の界面化学的研究太刀川 正一郎	(18)
綜 説		
欧米のアセチレン工業水 野 敏 行	(25)
ポリスチレンペーパー増 井 賢	(30)
晶質操作と晶質装置設計について (その1) 晶質操作豊 倉 賢	(34)
会務報告	(44)

早 稻 田 應 用 化 學 會

東京都・新宿区・早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内
電話 (341) 2140~9・4140~9

Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 28, Dec. 1961 No. 73.

Original Paper

Studies on the Organoboron CompoundsSeiji Katô
Studies on Direct Synthesis of AcrylonitrileMasaru Masui
On the Reaction of Phosphonitrile chloride With PhenolFumiaki Yamada

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.

カーバイド，フェロシリコン，カルシウムシリコン
石灰窒素，配合肥料，酢酸，酢酸ビニール，ポパール
塩化ビニール，クロロプレン，ジシアンジアミド
メラミン，ホルマリン，ホルマール，アセチレン
ブラック，ポルトランドセメント，アルミナセメント
無煙炭



電気化学工業株式会社

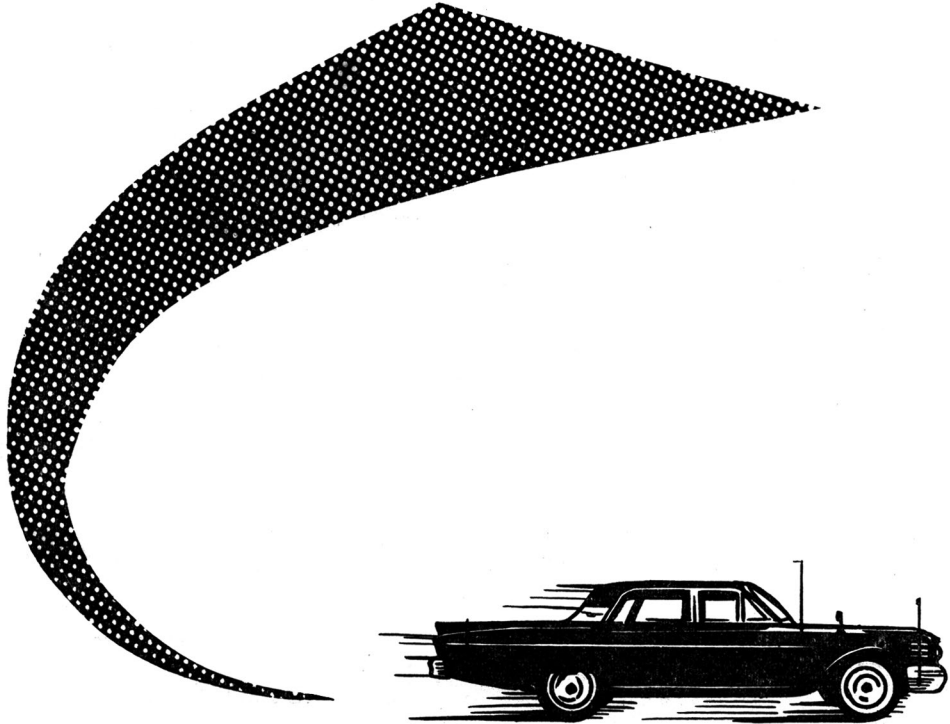
資本金 40 億円

社長 **野村 與 曾 市**

本 社 東京都千代田区有楽町 1-10 (三信ビル)
電 話 東 京 (591) 6 4 5 1 (代)
工 場 青海・大牟田・本所・渋川・秋田(鉱業所)
中央研究所 目黒 (東京都下町田市に新研究所建設中)



日本石油

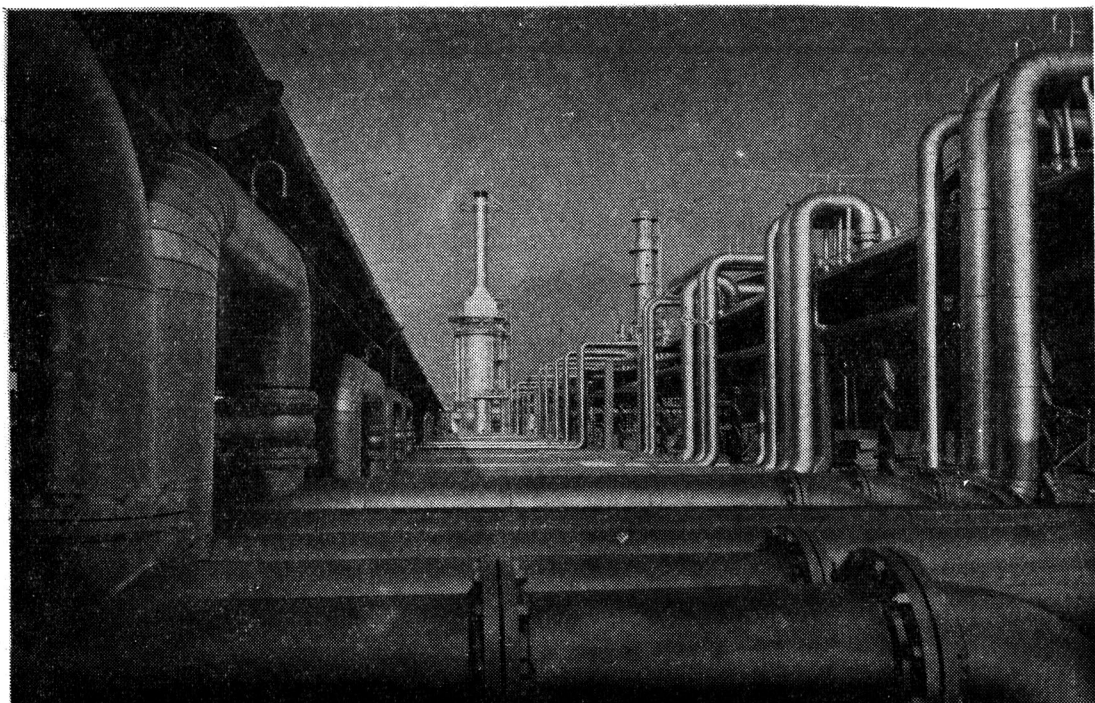


スピードが出る

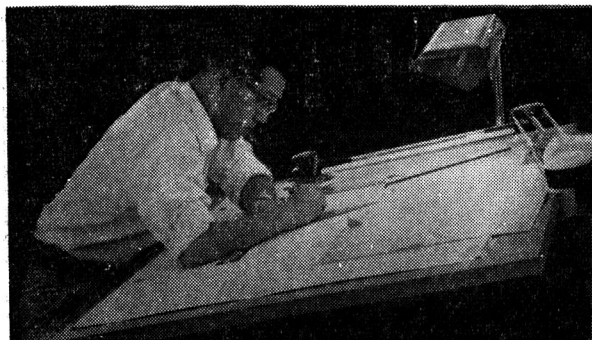
日石ゴールドガソリン

馬力が強い

日石シルバーガソリン



化学日本を築く誇り！



新しい化学製品から原子力まで、技術革新のテンポはすさまじいものがあります。千代田化工建設は、受注高も順調に伸び、年間150億円を越え、1000名におよぶ大技術陣を擁して、生産性の高い化学工場を企画から建設まで一貫してお引き受けしております。

総合化学プラント・メーカー



千代田化工建設

本社／東京丸ノ内(東京ビル) 工場／川崎

巻頭言

感

肝 付 兼 英*

はからずも早稲田大学応用化学会々長の荣誉ある席に推挙されました事について、皆様に心より御礼申述べると共に内心ちくちくたるもので、偏に皆様の御後援におすがりして私の責を果したいと思えます。

応用化学科創設直後の学生として、早稲田の杜に通いましてから半世紀になんとする歳月の間、目まぐるしく変化した世相をみて感深いものがあります。殊に戦後の新しい技術、工業の進歩発展を見聞き、これより先き明日への期待は私の夢では到底描き得ない世界であります。

物質燃焼によるエネルギーを取扱って来た私達は物質分裂によるエネルギー発生利用の新しい技術時代に入って来たので、戸惑うこと頻りである。純粹の極致、99, 99999% の Ge が半導体研究の花としてトランジスターとなり、ラジオ・テレビは勿論電子計算機を組立て、ロケットを動かして、宇宙科学開発への大きな役割を果している、極微の研究が超大の花を咲かせることになり、新しい世界が招かれるのであり只々驚嘆する許りであります。核エネルギー研究が今後如何に開発されて行くでございましょうか。あらゆる科学技術もすばらしいテンポで発展して行くでしょう。夫等の新しい科学技術を推進する人達として、研究、指導、経営等凡ゆる階層にポジションを占めて居られるのが、わが応用化学会々員であることは欣快に堪えないしその健闘を祈るものであります。

新しい科学の発展に随いてゆくためには、種々の問題が解決を待っています。その一つ。

私達の大学課程は3年で済みましたが、現在は4

年であります。夫れでも尚時間が足りなくて、卒業論文研究廃止説が出ている所もある由で、卒論研究は決して無駄なものでないことは、多くの識者、経験者の認められている所であるのに、問題にされているのは問題であります。事ほど左様に新しい時代向の基礎学科の、習得時間が足りなくなったからであり、大いに頑張らねばなりません。

一方、今秋、某社幹部が就職試験後の感想を某社新聞随筆欄に今の学生のうちで止むを得ずアルバイトをやっている者もあるが、アルバイトが専門になって学校へ行かぬものもある、スポーツに専念する者もあり、レジャーを楽しむ余りレジャーの虜となっている者もある。学生運動から本職顔負けの政治活動に身を挺している者もある。

これ等は自然と聴講時間、研究実習時間を失っているようである。キチンと所定の課程を踏んで勉強している者は30%にも足りない事が判ったと書いてあるのを読んで私はガク然としたのであります。

此の二つの事を適当に割切って、満足して居られましようか。現代気質と大学教育の両端を如何に調整するか、展開するか、大きな課題であります。諸外国の大学教育の実態を見て来られた方々のお話を伺って衿を正すものがあり、皆様と共に熟考致したいと思えます。科学は世界の科学であり、科学技術は世界的舞台の上での挑戦であり、その檯舞台に送るチャンピオンをいかに育成するか大きな命題であります。(36, 11, 11)

* 本会々長

有機ホウ素化合物に関する研究

ボロン酸処理によるビニロン染色性

(昭和36年11月10日受理)

加 藤 整 治*

Organoboron Compounds—The dyeing property of Vinylon treated with n-butyl boronic Acid.

By Seiji Katô

(Abstract)

It has been shown that the quantity of dye molecules sorbed by Vinylon (made of polyvinyl alcohol) is increased by treating with n-butylboronic acid. The influence of the concentration of boronic acid and the time of treatment were also studied with the result that these two factors have some effects on the dyeing Vinylon. The order of the magnitude of dyes is as follows.

Congo Red >Methyl Violet >Malachite Green

These phenomena are attributed to the disruption of micro-structure of the substrate and to the occurrence of coordination in dyeing mechanism between the boron atom (introduced by treatment with boronic acid) and the negative group such as amino group.

1 緒 言

合成繊維ビニロンの染色性が繊維素系繊維に比して必ずしも良好でないということはビニロンの実用上の一つの難点とされている。それ故多くの研究がこの点に関して行われてきたがとりわけて優れているという方法は余りない。一つの理由としては合成繊維一般がそうであるように、可なり緻密な微細構造をもつということであり、今一つの理由はビニロンの原料たるポリビニールアルコール（以下PVAと略す）が折角木綿や繊維素繊維に似て多価アルコールとして水酸基を有するのに、実用上PVAから製糸する際に熱処理及びホルマル化という染色上矛盾した方法に依らなければならないということである。一般に染色は基質たる繊維と染料との間の何らかの結合によって行われるものであるから、両者の化学構造はそれ故染色上重要な因子となるものである。繊維素系繊維に於ては主として繊維素中の水酸基と染料分子との間の水素素合により、また蛋白質系繊維はイオン結合が主たる役割を果たしている。これらの染色は何れも染料溶液に基質浸すことによって直ちに得られるものであるが、この他、繊維素繊維について媒染剤を用うる媒染染色は染色の機構上、配位結合によるものとして興味深いものである。本報は先に報告したPVA-n-ブチルボロネ

ートがコンゴレッドに対してPVAそのものより染色性が優れているという¹⁾結果に基づいてPVAの繊維たるビニロンにこの問題の応用を試みたものである。この問題は先に示したように²⁾媒染剤を使用することなく繊維と染料との間の配位結合による染色法に対して基礎的な知見を与えるものである。

2 実 験

m-ブチルボロン酸の生成——前報³⁾に従って臭化ブチルのグリニアル試薬とホウ酸トリメチルエステルとの反応によって得た。

m・P 92°C

ビニロン繊維——市販白布をときほぐして糸とし、非イオン活性剤で処理精製した。

処理条件 浴比 40:1 温度 70~80°C

非イオン活性剤 0.5 g/l 時間 30分

水洗充分、後乾燥

ビニロン糸のボロン酸処理——ビニロン糸をPVAの1, 3グリコール型としてこれに対し1:1, 1:1.5, 1:2の割合にボロン酸を100c.cの水に溶解し、温度70°Cに保ってビニロン糸を15分、30分、45分間浸漬して後充分水洗して後乾燥した。比較のためにボロン酸を含まない温水にビニロンを浸して未処理試料とした。

染色実験——Congo Red, Malachite Green, Methyl Violetの各染料の0.25%溶液を調整し、上記

* 東京都新宿区神楽坂1-3 東京理科大学化学教室

の各繊維試料を 100 時間室温で染色せしめて後取り出し 1 時間冷水で洗滌し、25%ピリジン水溶液で脱着する。脱着した染料は光電光度計でその量を測定し染着量は試料 1 g 当りの量に換算して示した。

3 結 果

第一表にその結果を示す。何れの場合にも No. 1-1, 2-1, 3-1, 4-1 は未処理試料のそれである。

第一表

No.	Congo Red [d] × 10 ⁻⁴	Malachite Green [d] × 10 ⁻⁴	Methyl Violet [d] × 10 ⁻⁴
1-1	48.517	0.46	4.9
1-2	117.651	0.54	7.0
1-3	434.405	0.52	6.1
2-1	303.421	0.48	5.8
2-2	545.171	0.59	8.0
2-3	476.702	0.59	8.3
3-1	330.338	0.63	10.0
3-2	844.594	0.63	11.0
3-3	738.810	0.62	10.8
4-1	401.755	0.65	7.8
4-2	823.539	0.64	10.6
4-3	624.976	0.64	10.2

またこの結果を図に示すと次のようになる。

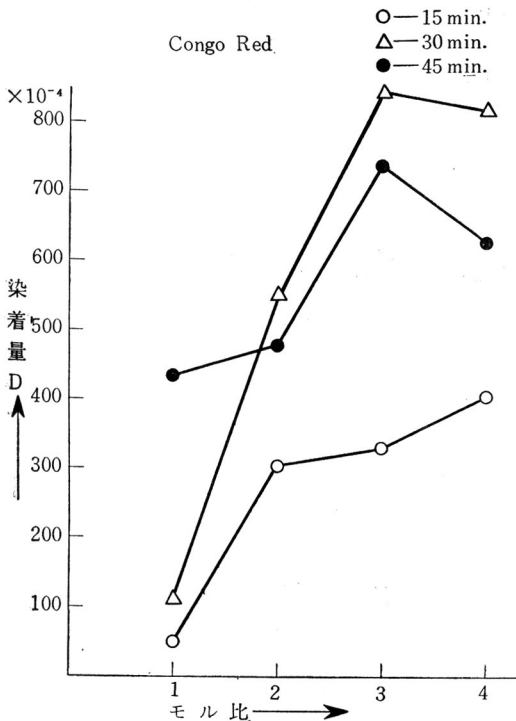


Fig. 1

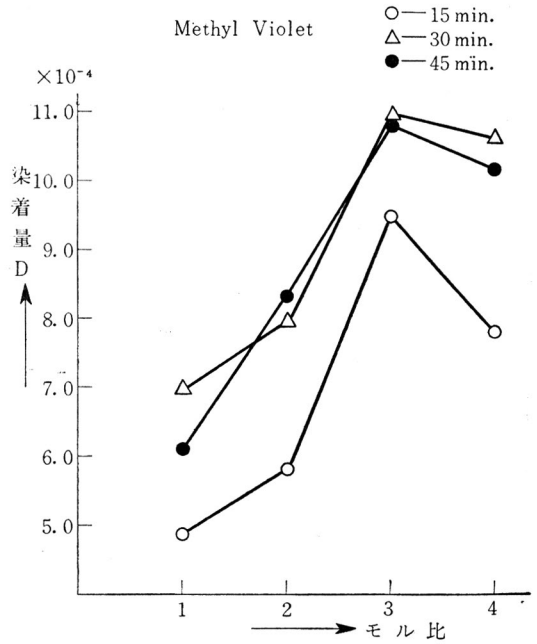


Fig. 2

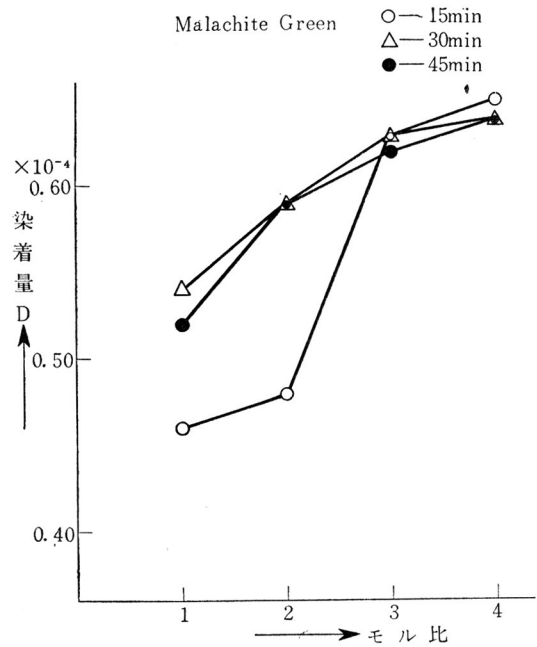


Fig. 3

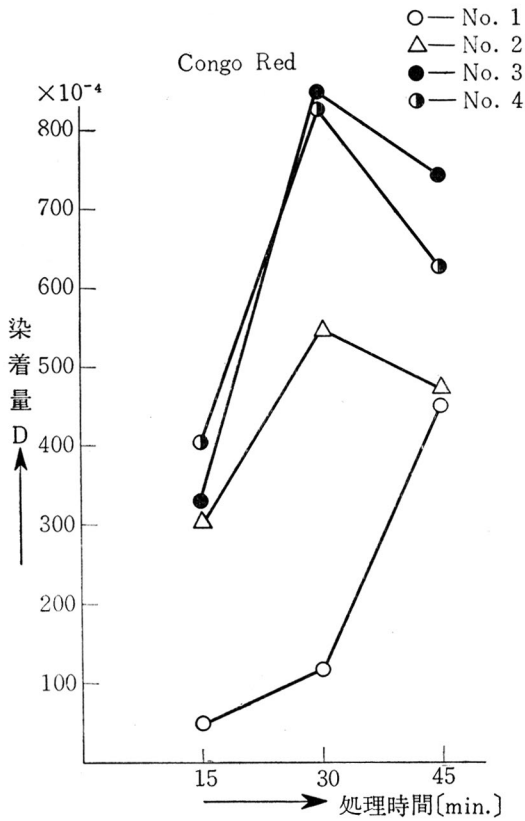


Fig. 4

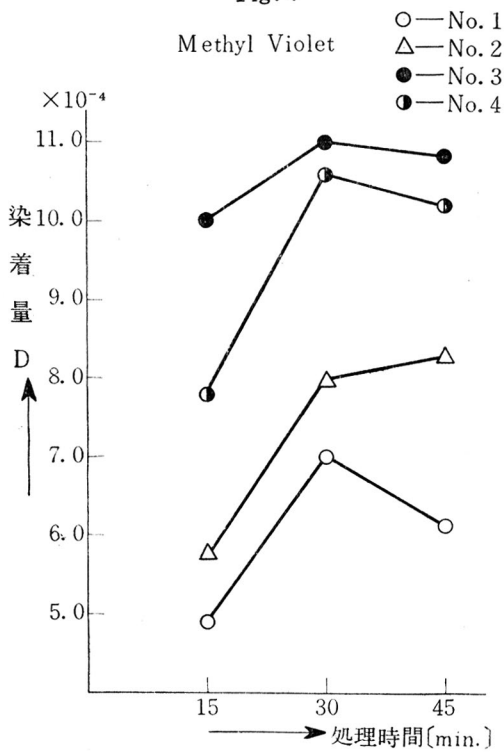


Fig. 5

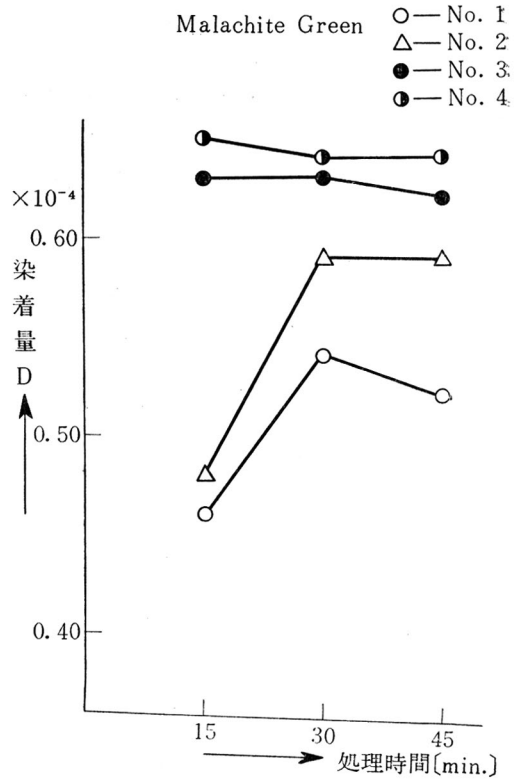


Fig. 6

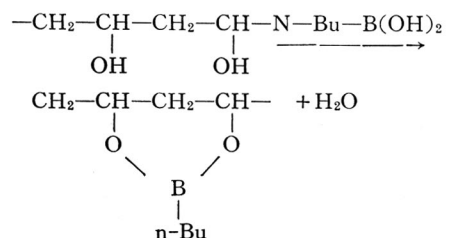
またこの結果を図に示すと Fig 1 ~ 6 のようになる。

図に於て Fig1~3はボロン酸処理濃度による影響を示したもので処理濃度が高くなる程染着量が増すが或る程度以上の濃さでは殆んど影響がなくなることを示す。モル比 1:3~1:4 にかけてむしろ減少するのはビニロン系の内部構造に関係があるものと思われる。

Fig4~Fig6 は同一濃度に於ける処理時間の影響を見たものである。この場合についてもほぼ30分間で十分な処理が得られたものと見做すことができる。次に染料間の差を見ると明らかに直接染料であるコンゴレッドが最も良く染まり他は遥かに染色料が少ない。

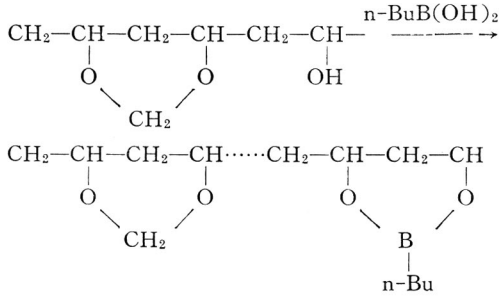
4 考 察

PVA をボロン酸で処理した場合にはその PVA が 1.3 グリコール型として次のようなエステル化が行われる³⁾。



即ちPVAにホウ素原子が導入され同時にPVAと異つ

た性質を示すようになる。ホウ素原子は電子欠損原子 (Electron deficient atom) と称せられているように他の陰性の原子や基と容易に配位結合を作ることが知られている。ピニロン糸に於いては既に PVA の水酸基が熱処理及びホルマール化によって分子内架橋構造をとっているがボロン酸処理によってその残存水酸基のいくらかは架橋にあつかると考えられよう。そこでピニロン糸を処理した際の可能な構造は次の通りであると考えられる。



このような構造を有する試料は未処理の試料と比べて可なり微細構造に変化を来していると考えられる。前報に示した如く²⁾ボロン酸処理によって導入されるホウ素原子の含有量が増せばそれだけ活性化エネルギーが減少し、同時に拡散係数が大きくなっていくことから、ピニロン糸に於ても処理された試料は構造上可なり弛緩していることが考えられる。従って染料分子の凝集体が繊維の微細構造の内部迄貫通し、そこに存在しているアミノ基、アゾ基等と何らかの結合を形成し易くなると考えられる。それ故にファンデルワールス力による所謂機械的保持による染色も可能である。PVA ボロン酸エステル中の酸素とアミノ基の水素との間に水素結合を作ることが報告されているが PVA-n-butylboronate の溶液中に於ける IR-スペクトルではこのアゾ基に対する動きは見当らない⁴⁾、即ちこの染色に関する結合は水素結合と配位結合の両者が

重り合っているものと考えられる。実際 N-B 結合の染色熱を測定した結果は最高値 16~35kcal/mol であって²⁾ Trimethylboron と NH₃ との NH₃+B(Me)₃→N:B←の生成熱 41.3kcal/mol にやや近い値を示している。しかしこれがすべてとは考えられない。従って各染料による染色量の相違はこれらの結合可能性の有無に関係して対応していると考えられる。この問題はピニロン糸の状態か或は PVA を紡糸する際にボロン酸で処理して後染色を行えば可なり良好な結果が得られるものと考えられる。

5 要 約

ピニロン糸をボロン酸で処理すると未処理のものに比して染色性が向上する。ボロン酸処理濃度によって染色量は増すが、或る程度以上の濃度で飽和に達する。亦処理時間についても同様に30分以上では飽和に達し、それ以上ではむしろ小くなる傾向にある。これらの現象はピニロンの内部構造上の変化、即ちミセルの崩壊及びホウ素原子の導入による配位結合の可能性を示唆するものである。

終りに本研究を御指導下さいました東京理科大学教授都築洋次郎博士並びに御校閲を賜りました早大教授篠原功博士に深謝致します。

文 献

- 1) S. Kato and Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, **33** 1741 (1960)
- 2) S. Kato, Y. Kurano and Y. Tsuzuki *ibid* 投稿中
- 3) S. Kato, Y. Tsuzuki and S. Kitazima *ibid* **34** 1107 (1961)
- 4) 加藤整治, 木村圭子, 都築洋次郎, 未発表, 日化講演発表 (於山形大学) 10月6日 (1961)

—特集号原稿募集—

74号 (昭和37年5月発行) ……化学工学関係の特集

75号 (昭和37年10月発行) ……燃料関係の特集

上のような企画で編集したいと存じます。技術ノートや実験室、現場での興味のある改良、工夫の案などの小文でも結構です。

会友の皆様からの多数の投稿を御願ひ致します。

アクリロニトリルの液相直接合成に関する研究
反応の機作について

(昭和36年11月10日受理)

増 井 賢*

Studies on Direct Synthesis of Acrylonitrile.
On the mechanism of Reaction.

Masaru Masui

(Abstract)

Acrylonitrile, Monovinyl acetylene and Divinyl acetylene are produced, as main product when continous HCN supply to constant acetylene passing through the Nieuwland's catalyst kept at a constant temperature. Total mole of these main products forming in a certain time are constant, and it is independent of HCN. Thus reaction equation shown below. has been found

$$d[M]/dt + d[D]/dt + d[N]/dt = k_1[A][C] = \text{constant.}$$

〔A〕 is a saturation concentration of acetylene in a catalyst, 〔C〕 is a concentration of catalyst,〔M〕〔D〕〔N〕 are Monovinyl acetylene Divinyl acetylene and Acrylonitrile respectively.

And, it has been considered, that the activation reaction of acetylene is the rate determined reaction, and formation of these three components is simultaneous competitive reaction.

1. 緒 言

アクリロニトリルの液相直接合成について、その反応の機作は未だに論ぜられていない。又主反応生成物である所のアクリロニトリルと副生反応物質の大半を占める所のモノビニールアセチレン及びジビニールアセチレンとの相互の関係についても論ぜられていないが、筆者は反応生成物相互の関係から反応の機作を求め、収率向上の一指針とする事が出来た。

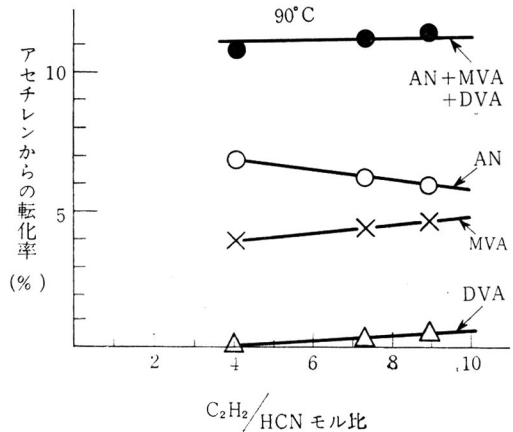
2. 実験方法及び分析法

既述の方法に依つて行った¹⁾。

3. 考 察

アセチレンの流速を一定にし、これに混和する青酸量を変へた場合に生成するアクリロニトリル (AN), モノビニールアセチレン (MVA), ジビニールアセチレン (DVA) をアセチレンからの転化率で示すと、図1の如くなる。横軸にアセチレンと青酸のモル比をとると、アセチレンの AN への転化率は、モル比の高い程低下する。これを換言するならば、アセチレンガス中の青酸の分圧が低い程低下する事を意味する。一方これに反してアセチレンの重合体である所の MVA, DVA への転化率はモル比の高い程上昇する。

CuCl 3500g
NH₄Cl 1900g
H₂O 3000cc
C₂H₂ 3ℓ/min



この様な傾向は、所謂ニューランド型触媒である限り、有機溶媒を分散媒としても全く同様であつて、この例に止らない。又この3つの反応生成物を合したものは、アセチレンと青酸とのモル比が変わっても変わらずに一定である。一方アセチレンの供給速度は、青酸の供給速度と無関係に一定であるから、アセチレンから

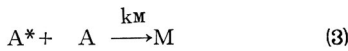
* 埼玉県入間郡大井村 東亜燃料KK中央研究所

総転化率が一定であると云ふことは、夫々の成分の生成速度の和が一定である事を意味している。

今触媒中のアセチレンの飽和濃度をA, 触媒の濃度をCとし

A* …… 活性アセチレン
M …… MVA
D …… DVA
N …… A N

} とすると



$$d[A^*]/dt = k_1[A][C] - k_2[A^*] - kN[A^*][HCN] - kM[A^*][A] - kD[A^*][M] \dots\dots(5)$$

で(5)が定常状態で0とすると、

$$[A^*] = k_1[A][C]/k_2 + kN[HCN] + kM[A] + kD[M] \dots\dots(6)$$

(1)の反応が遅く、(2)、(3)、(4)の反応がいちぢるしく速い反応であるとして(6)を代入すると、

$$d[N]/dt + d[M]/dt + d[D]/dt = \frac{k_1[A][C](kN[HCN] + kM[A] + kD[M])}{k_2 + kN[HCN] + kM[A] + kD[M]} = k_1[A][C] \dots\dots(7)$$

となって反応生成物の生成速度は、触媒中のアセチレン飽和濃度 [A] 及び触媒の濃度 [C] の2項に比例することになる。

又本実験では、アセチレンは触媒中で常に飽和濃度に保たれると考へて良く、触媒濃度 [C] は、いちぢるしい青酸の蓄積がない限り不変である故²⁾³⁾

$$d[N]/dt + d[M]/dt + d[D]/dt = \text{constant}$$

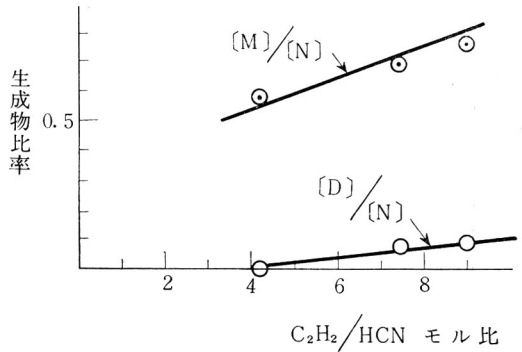
である。又 Dimethyl Formamide や Dimethyl Sulphaoxide は常温で水の30倍ものアセチレンを溶解する良溶媒であるが、この様な溶媒をニューランド触媒に加へて [A] を大にすればアセチレンの総転化率はいちぢるしく上昇し、又 Cu Cl, NH₄ Cl 錯合体濃度を増加させると比例的に総転化率が増大して⁴⁾この式の示す通りになる。

又(1)~(4)式から

$$d[M]/d[N] = kM[A]/kN[HCN] = k_1[A]/[HCN] \dots\dots(8)$$

$$d[D]/d[N] = kD[M]/kN[HCN] = k_2[M]/[HCN] \dots\dots(9)$$

となるが、図2に夫々図1から引用して(8)、(9)の関係



を示す。原料ガス中の比率を直ちに [A]/[HCN] で示すのは適当でないが、定性的にこの関係を満足している事が明らかである。

以上の事実から、(1)の反応が遅い事を前提として上式が成立しているのだから、アセチレンの活性化反応が律速反応であるものとみなされる。又 d[N]/dt, d[M]/dt, d[D]/dt はいずれも併発する競争反応である事が明らかである。従って [HCN] の増加は必然的に d[M]/dt, d[D]/dt の生成速度を低下させ、[HCN] の減少は、これ等の反応を増加させる。

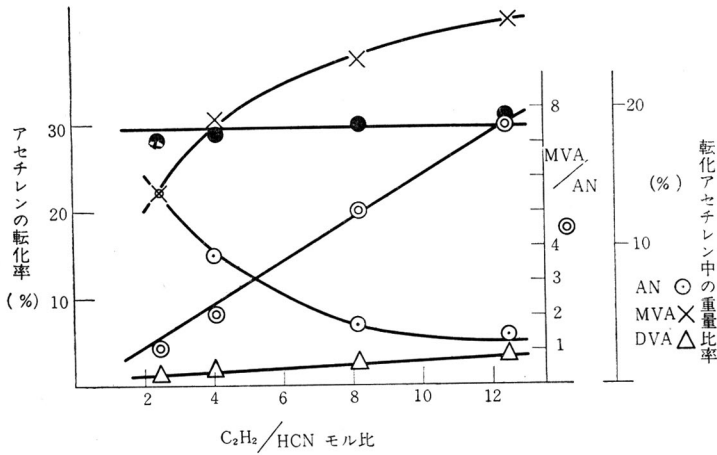
供給される HCN は式中の [HCN] とは異ると考へられるので、アセチレンと共に送る青酸には自ら限度があるが、反応式が定性的に示す様に何等かの方法に依って [HCN] を高めれば、無用の副反応物のうち [M] [D] の生成を低くおさへる事が出来るわけであって、事実触媒中に青酸を CuCN と HCl の形で固定の逆反応で HCN を触媒の内部から発生させると、副反応を阻止する事実がある²⁾³⁾。

筆者等の考へを裏づける別のデータとして、莊司氏の特許に記載のものを表1に示し、この表をもとにして図3を作った。このデータに於いても総転化率は一定であり [M]/[N] がモル比について良い比例関係を示し、筆者の主張を良く裏づけている。

表 1

日特 第167189 三菱化成社信守(昭19)

CuCl 1000g	青酸のモル%	8	12	24	40	
NH ₄ Cl 540g	アセチレン反応率 (%)	31	29.8	29.8	27.9	
Cu 20g	重生成量比	MVA	82	79	79	49
HCl 20cc		A N	11	16	16	49
H ₂ O 1100cc		DVA	7	5	5	2
85°C C ₂ H ₂ 100 l/br	MVA/AN	7.5	4.9	4.9	1.0	



附記

本研究は国策パルプKK中央研究所
 所在職中に行ったもので、国策パル
 プKK中研岡田元前所長及び南善一
 現所長に深謝する次第である。

文献

- 1) 増井, 木内 高化誌 11 150 (1954)
- 2) 増井 工化誌 63 1955 (1960)
- 3) 増井, 佐倉井, 小林 高化誌 18 487 (1961)
- 4) 増井 有機合成 18 191 (1960)

72 号 正 誤 表

頁	行	誤	正
1	左 上より 11行	小栗先生には	小栗先生は
1	右 下より 6行	小松久平先生	小林久平先生
2	右 下より 16行	月の前	目の前
2	右 下より 6行	分らないせと	分らない者と
17	上 6	Preparation & Solubilities	Preparation and Solubilities
〃	上 9	By shu kambara	Shū Kambara
〃	右下 5	は R.Srarling の石油	は, R.Sparling ²⁾ の石油
23	左 下より 2行	mP 1120~	mp 112~
26	左 上より 3行	……PO ₄ ,	……PO ₄ ---
26	左 上より 11第4表中	6グリコール1 TPNC	6グリコール/ TPNC
35	右 下より 2行	醇酸	酸醇
36	1行	wish	with
36	2行	appasatus	apparatus
36	3行	prevaiting	prevailing
37	左 上より 5行	熱映響部	熱影響部
37	右 上より 5行	~にをいて	……において
38	左 上より 15行	20時間後	2,000 時間後
41	左 下より 10行	} igloss	ig-loss
41	11行		
41	右 下より 11行	igloss	ig-loss
46	表5(A)三級アミンの表下	methyl di - n - decyl amlne	methyl di-n-decyl amine
〃	表5(B)左カラ7欄	tji - auryl	tri - laulyl
〃	表6左1欄 下から2行	Tri-chylno-ethylene	Tri-chrolo-ethylene
52	左 上から 8行	Th ⁺⁺⁺⁺ + [4 (H× 2 org ⇌	Th ⁺⁺⁺⁺ + [4 (H×) ₂ org ⇌
	右 上から 8行	クロホルムー	クロロホルムー

トリホスホニトリルクロリドと
フェノールとの反応について*

(昭和36年11月10日受理)

山 田 文 昭**

On the Reaction of Phosphonitrile chloride with Phenol
by Fumiaki Yamada

(Abstract)

Phosphonitrile chloride (PNCl_2)₃ was prepared from phosphorous pentachloride with ammonium chloride.

This paper is concerned with a reaction of phosphonitrile chloride and phenol, and with the properties of hexaphenyl triphosphonitrilic acid esters.

We have studied the three methods, as follows, (1) reaction of phosphonitrile chloride with phenol by heating, (2) condensation of phosphonitrile chloride with phenol in the presence of pyridin as catalyst, (3) condensation of sodium phenolate with phosphonitrile chloride.

As a result, synthesis of hexaphenyl triphosphonitrilic acid esters can be accomplished by employing the second and third method, while the first method is not available, because the reaction would not occur.

1. 緒 言

トリホスホニトリルクロリド ($\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$; I) の重合によって生ずる (PNCl_2)_n は弾性を有する無定形ゴム質で「無機ゴム」と云われ、耐熱性にすぐれた特長を有するためこの方面の研究が近年盛んになった。

本研究は (I) の塩素原子を有機原子団で置換して得られる有機リン高分子化合物研究の一環として、その基礎的知見をえる目的で行ったものである。著者は先きに (I) と脂肪族アルコール類などの求核的試薬との反応について報告し^{1)~3)}、それぞれの縮合物を得、かつこれらの性質を明かにした。

今回は芳香族アルコールとして代表的なフェノールを選び、これと (I) との縮合反応を試み、その反応条件および生成物について二・三の知見を得たので報告する。

なお (I) とフェノールとの反応については、Lipkin の特許⁴⁾および Brown の報告⁵⁾がある。

Brown⁵⁾ によれば、(I) の高分子誘導体生成の研

* 本報を「ホスホニトリルクロリドに関する研究」(第10報)とする。

** 新宿区角筈二丁目 工学院大学工学部工業化学科研究室

究において、(I) とフェノールとの生成物は、きわめて高い沸点を有する粘稠物で、320°C で数 mmHg の様な減圧下でも未留出であり、さらにこの温度で加熱を、続けると熱可塑性の樹脂を生成すると述べているが、反応の方法、反応生成物については、詳細な記述はない。またその他には報告はない。

著者は、つぎに記載するように実験方法として、三種の場合について行い、その反応機構および生成物を比較検討した。

- (i) (I) とフェノールから直接加熱脱塩化水素縮合反応を行う場合
- (ii) (I) とフェノールから、ピリジンを触媒として用いて、脱塩化水素縮合反応を行う場合
- (iii) (I) とフェノールのナトリウムアルコラートから、脱塩化ナトリウム縮合反応を行う場合

2. 実験の部

1) 試料の調製

- i) トリホスホニトリルクロリド (I)

(I) は五塩化リンと塩化アンモニウムからすでに述べた方法⁵⁾⁶⁾⁷⁾により合成し、精製したものをを用いた。

つきに得られた (I) の性状を示す。

mp 113°~114°C 文献値 mp 114°C

N% : 実験値 12.13%

(PNCl_2)₃としての理論値 12.08%

外觀 白色板状結晶

平均分子量 339~359, (PNCl_2)₃=348

ii) 試薬および溶剤の精製

フェノールは市販品を常法により、脱水乾燥し、蒸留により精製した。

ベンゾール、トルオール、キシロールは市販品を、濃硫酸でチオフェンなどを除去し塩化カルシウムで脱水し、蒸留して、所定の沸点の留分を用いた。

2) 実験方法および結果

i) 反応率の測定

温度計、還流冷却器、カキマゼ機をつけた四つ口フラスコに (I) 1g を入れて、フェノール又はフェノラートと溶媒の存在下で一定時間かきまぜる。反応後直ちに水で生成した HCl 又は NaCl を抽出し Volhard 法にて、その量を定量し、(I) 1g から理論上得られる HCl および NaCl の計算値との重量百分率をそれぞれ反応率とした。その結果を、第 1 表および第 2 表に示す。

第 1 表 反応率測定条件と結果

((I) 1g に対してフェノール 1.6g, 金属ソーダ 0.4g)

実験番号	溶媒 (cc)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	反応率 (%)
I	ベンゾール 30cc	80~81	5	40.5
II	トルオール //	111~112	5	48.5
III	キシロール //	139~140	5	65.0

第 2 表 反応率測定条件と結果

((I) 1g に対しフェノール 1.6g, ピリジン 1.45g)

実験番号	溶媒 (cc)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	反応率 (%)
IV	ベンゾール 30cc	81~82	5	62.5

以上の実験結果を図示すると、第 1 図の通りである。

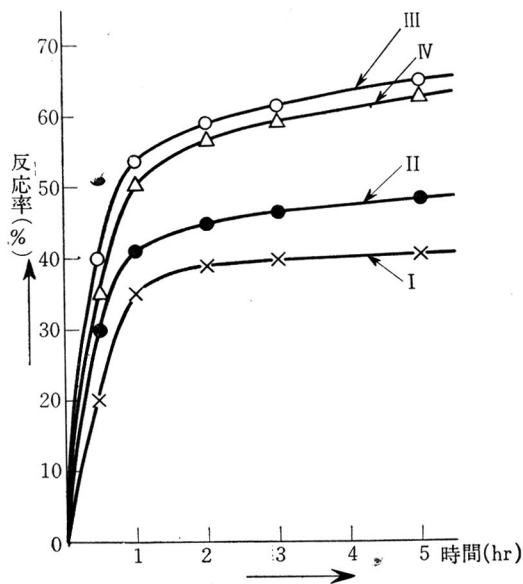
第 3 表 脱塩化ナトリウム縮合反応条件と結果



実験番号	C ₆ H ₅ OH (g)(mol)		P ₃ N ₃ Cl ₆ (g)(mol)		モル比 $\frac{6\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}}{\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6}$		Na (g)(atom)		反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	溶媒 (種類) (cc)	収量 (g)	(a) 収率 (%)
	1	2	1	2	1	2	1	2					
1	16.9	0.18	10.5	0.03	1		4.2	0.18	80~81	5	ベンゾール 150	10.5	66.8
2	//	//	//	//	//		//	//	110~111	10	トルオール 150	17.2	82.3
3	//	//	//	//	//		//	//	138~140	5	キシロール 150	16.8	80.4

(注) a) 対理論量, 2 回以上の実験の平均値である。

第一図 反応率と時間との関係



ii) (I) とフェノールのナトリウムアルコラートとの脱塩化ナトリウム縮合反応

反応装置として、四つ口フラスコに、温度計、逆流冷却器、カキマゼ機をつけたものを用いた。

フェノール 16.9 g (0.18 mol) を溶媒として、ベンゾール、トルオールあるいはキシロール 100cc に溶かし、十分かくはんしながら、金属ナトリウム 4.2 g を細分し、除々加え、温度を上げてフェノラートを生成し、ついで (I) 10.5 g (0.03 mol) をおのおの溶媒 50cc に溶かしたものを滴下ロウトから、ゆっくり加え、一定時間、各溶媒の沸点で反応させた。反応終了後内容物を分液ロウトに移し、水で未反応のフェノラートおよび副生した NaCl を溶解し、分離した上層の溶媒層を採取し、塩素イオン無くなるまで、水洗し、無水炭酸ソーダを加え、室温にて昼夜放置乾燥後に口過、次いで蒸留し、大部分の溶媒を留去し、さらに減圧蒸留に付し、128~130°C/12~13 mm Hg までに留出するものを除き、黄褐色油状の未留出物を生成物とした。以上の縮合反応の条件と結果を第 3 表に、その性状を第 4 表に示す。

第4表 脱塩化ナトリウム縮合反応生成物の性状

実験 番号	n _D /°C	d ₄ ²⁰	分子式 ^{a)}	分子量 ^{b)}		N		P		Cl		外観形状
				計算値	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値	
1	1.5743/20	1.4165	P ₃ N ₃ (OC ₆ H ₅) ₃ Cl ₃	521	488	8.06	8.49	17.87	17.51	20.42	18.99	黄褐色 粘稠液体
2	1.5802/19	1.4083	P ₃ N ₃ (OC ₆ H ₅) ₆	693	651	6.06	6.60	13.42	13.90			〃
3	1.5818/20	1.4080	〃	〃	629	〃	5.81	〃	13.55			〃

(注) a) 推定式 b) 氷点降下法 溶媒ベンゾール

iii) (I)とフェノールとの直接加熱脱塩化水素縮合反応

装置は ii) と同様のものを用いた。フェノール96 g (1 mol)の過剰を溶媒をかねてフラスコ中に入れ、反応温度100~140°Cに保ちながら、(I) 10.5g(0.03 mol)を除々に加え、10時間反応した。反応終了後、減圧蒸留にてフェノールを留去したのち、さらに白色結晶 9.5g が折出した。この結晶を石油エーテルから再結晶後、融点測定の結果 113~114°Cであった。また原料 (I) と混融したが融点降下を示さず、この場合には (I) とフェノールとは反応せず、ほとんど大部分の未反応の (I) が回収されたものと思われる。

iv) (I)とフェノールから、ピリジンを触媒とする加熱脱塩化水素縮合反応

装置は ii) と同様のものを用いた。(I) 10.5 g (0.03 mol) をベンゾール又はトルオール 100cc に溶かし、ベンゾールあるいはトルオール 50cc にフェノール 16.9g (0.18 mol) とピリジン 14.3g (0.18 mol) を溶かした溶液を除々に滴下、かくはんを十分に行いながら、一定時間、おのおの溶媒の沸点で反応した。反応終了後折出した板状結晶を認めた。この結晶をロ別し融点測定から、ピリジンの塩酸塩あることを推定した。なおこの結晶はアルコールに可溶でmp 81.5°C 文献値 82.0°C である。次にロ液は十分水洗をくり返し、中性となるまで洗浄し、無水炭酸ソーダで脱水のち、溶媒を留去し、さらに減圧蒸留に付し 128~130°C/12~13 mm Hg で未留出の黄褐色粘稠液を得た。この場合の反応条件と結果を第5表に、生成物の性状を第6表に示す。

第5表 ピリジンを触媒に用いた脱塩化水素縮合反応の条件と結果



実験 番号	フェノール		P ₃ N ₃ Cl ₆		6C ₆ H ₅ OH P ₃ N ₃ Cl ₆ モル比	C ₅ H ₅ N		反応温度 (°C)	反応 時間 (hr)	溶 媒		ピリジン 塩酸 塩結晶 (g)	収量 (g)	a) 収率 (%)
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(種類)			(cc)				
4	16.9	0.18	10.5	0.03	1	14.3	0.18	78~81	5	ベンゾール	150	1.2	16.8	47.7
5	〃	〃	〃	〃	1	〃	〃	110~113	10	トルオール	150	10.0	16.8	80.2

(注) a) 対理論量 2回以上の実験の平均値である。

第6表 ピリジンを触媒に用いた脱塩化水素縮合反応

実験 番号	n _D /°C	d ₄ ²⁰	分子式 ^{a)}	分子量 ^{b)}		N		P		外 観 形 状
				計算値	実験値	計算値	実験値	計算値	実験値	
4	—	—	P ₃ N ₃ (OC ₆ H ₅ ·C ₅ H ₅ N) ₆	1167	1100	11.31	10.95	7.85	7.11	樹脂状一昼夜後 固
5	1.5800/20	1.4054	P ₃ N ₃ (OC ₆ H ₅) ₆	693	685	6.06	6.85	13.42	13.99	黄褐色粘稠液

(注) a) 推定式 b) 氷点降下法による。溶媒ベンゾール

3. 考 察

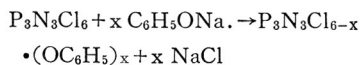
反応率の測定から、P₃N₃Cl₆ (I) とフェノールとの反応は、反応時間5時間で、約50~60%の反応率を示すので、少くとも10時間程度の反応時間は必要であ

ろう。また反応温度の高い程、反応率は上昇しているので、なるべく沸点の高い溶媒が有利であると考えられる。

また (I) とフェノールのナトリウムアルコラート

からの脱塩化ナトリウム縮合反応生成物は、第4表より明かなように、縮合物は、その物理定数および分析値より $P_3N_3(OC_6H_5)_6$ なる分子式を有すヘキサフェニルトリホスホニトリル酸エステルで、(I)の6コの塩素は完全に置換されたものであることが、認められた。しかしベンゾール溶媒のような低沸点中で行った場合は、その物理定数および分析値から推定されるように最終生成物が $P_3N_3(OC_6H_5)_3Cl_3$ であるような未置換塩素を含むトリフェニルトリホスホニトリル酸エステルを生ずる。

したがって反応式は、次の様に表わされる。



ただし $x=1\sim 6$ の整数

すなわち反応温度を高く、反応時間を長くして、反応条件を良好とすれば、6置換体の得られることがわかった。

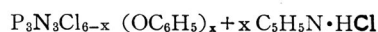
次に直接加熱脱塩化水素縮合反応では、すでに述べた脂肪族アルコールの場合と異なり、全然反応は起らず、未反応の(I)が回収されることを認めた。

最後にピリジンを触媒に用いる脱塩化水素縮合反応においては、第5表および第6表の結果から次のこと

が推定出来る。すなわちピリジンを触媒として用いることより、ピリジンの塩酸塩が生成されると云う想定のもとに反応を行ったが、溶媒としてベンゾールよりトルオールを使う方が、より多量に $C_5H_5N \cdot HCl$ の結晶が得られた。また縮合物の物理定数および分析値から、次の反応機構を推定し得る。

つまり先づ $P_3N_3Cl_6$ が常温でピリジンと反応し、結晶性のピリチウム塩〔II〕を生成し、次いでフェノールと反応して塩化水素が脱離し、〔III〕の化合物が得られる。さらに110°C以上で速かにピリジンが脱離され、最終縮合物〔IV〕が生成されると同時にピリジン塩酸塩を生ずるものと考えられる。以上の反応で、もし反応温度が100°C以下では〔III〕の生成までしかし起らず結晶性の固体を得る。しかし〔III〕は110°C以上に加熱すれば容易に〔IV〕に変化する。したがって縮合物は、その物理定数および分析値から $P_3N_3(O C_6H_5)_6$ の分子式を有し、ベンゾールのような沸点が100°C以下の溶媒中では、〔III〕に相当するピリジンの付加した化合物 $P_3N_3(OC_6H_5 \cdot C_5H_5N)_6$ を生ずる。

すなわち最終的には、次の反応が起きるものと考えられる。



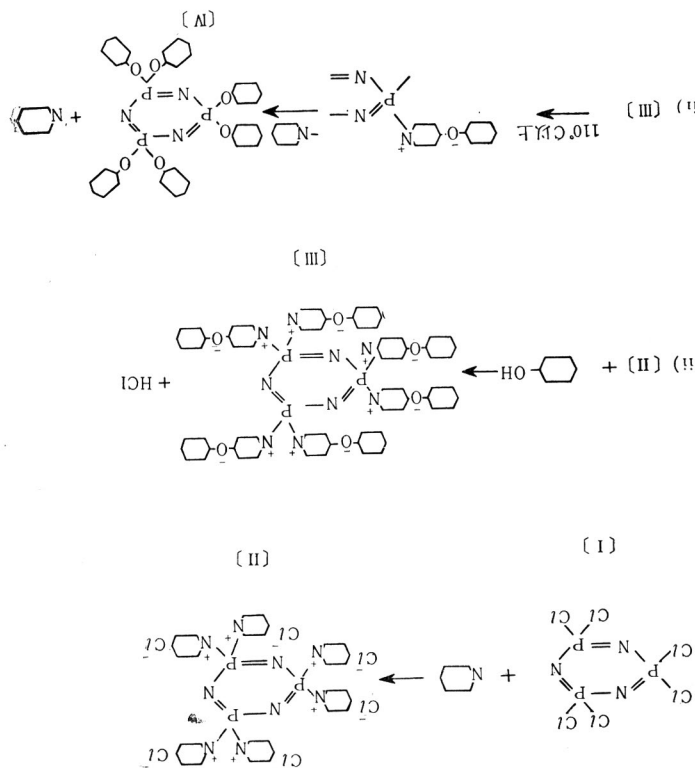
ただし $x=1\sim 6$ の整数

なお縮合物の分子式および性状は、脱塩化ナトリウム縮合反応の生成物と全く同一であることを認めた。

終りに本研究報文に対し、御懇切なる御校閲を賜った早大篠原教授並びに研究遂行に当って御教示を頂いた工学院大学横山助教授に深謝致します。

文 献

- 1) 山田, 早稲田応用化学会報, Vol. 26, No. 69, 5, (1959)
- 2) 山田, 横山, 工学院大学研究報告 7, 62 (1959)
- 3) 山田, 横山, 工学院大学研究報告 8, 83 (1960)
- 4) D. Lipkin, U.S.P. 2, 192, 921 (1937)
- 5) C. J. Brown, J. Polymer. Sci. 5, 465 (1950)
- 6) R. Schenck, G. Römer, Ber. 57B, 1343 (1924)
- 7) 横山, 山田, 工学院大学研究報告 6, 94 (1958)



珪砂—粘土系鑄型の管理を目的とする材料の研究

磯野好治*

研究の概要

珪砂—粘土系鑄型は最も古くから広く使用されているが、その主要材料である珪砂および粘土は天産品であるため種類が多く、しかも同一種類であっても成因、生成年代および処理方法により性質が異なるばかりでなく、鑄型の製作過程である配合、混練、造型、乾燥その他の工程および気温、湿度など外界の影響により物理的、化学的に種々変化をきたすため、所要の性質の鑄型を製作するためには解明されない分野が多く、技術に依存している現状であり、いまだ科学的に系統づけられていない。

一般に珪砂については粒度と化学成分、粘土については化学成分、粘土分、耐火度および膨潤性を規定して使用しているが、基準がないため十分管理されて使用されているとはいえない。したがって所要性質の鑄型を製作するためには珪砂—粘土系鑄型用としての珪砂および粘土の性質を解明することはきわめて重要なことである。

従来珪砂—粘土系鑄型については、材料および鑄物砂性質に関してはきわめて多くの研究があるが、鑄物砂用として重要な性質である珪砂の粒形および熱性質、粘土の水に対する性質および熱変化についての研究少なく、また多くの研究は鑄物砂の試験法について十分検討されておらず、特に鑄物砂性質として最も重要な適正水分について考察されておらず、また総合的な鑄物砂諸性質の変化の考察を欠くため鑄型材料と鑄型諸性質との相互関係が解明できなかった。

本研究はこのような状況に鑑みて、鑄鋼用珪砂—粘土系乾燥型を対照として鑄型材料および適正水分時の鑄物砂の諸性質の変化を系統的に研究して所要の性質の鑄型を製作し、完全なる鑄物の製造を計るための鑄型管理上の基礎資料を供しようとして行われたものである。またこれら実験を通じて鑄型諸性質の機構の究明にも努力し、もって鑄型諸性質の変化と理論との把握に資そうとした。

第I編では珪砂を定義し、わが国の鑄物砂用珪砂の産地および製造方法を述べ、鑄物砂用珪砂を山砂珪砂、浜砂珪砂、川砂珪砂、氷河砂珪砂、珪岩珪砂および砂岩珪砂の6種に分類し、これらについては従来重視されながらも研究少なく、未知の分野であった各種珪砂の粒形、水に対する性質、粒度と耐熱性および熱膨張性について述べた。

第III章においては、空気透過法による粒形測定方法をわが国で最初に採用し、その方法を再検討して測定方法を確立し、これにより各種珪砂の粒形を測定した結果について述べた。山砂珪砂の粒形係数は28メッシュが最も小さく、粒度と粒形係数の関係はV字型を示し、浜砂珪砂は14メッシュを山として逆V字型を示す。氷河砂珪砂は粒形係数1.09~1.03で粒度による差は少ない。珪岩珪砂の粒形係数はきわめて大きく、粒度による傾向は認められないが砂岩珪砂は48メッシュ付近でV字型となる。

わが国の鑄物砂用珪砂の粒形係数は1.13~1.81、平均粒形係数1.23~1.66の範囲にあり、概して尖角状である。これら珪砂の粒形は同種珪砂であっても原石、原土および処理方法により異なり、概して単に水洗篩別したものよりコニカルミル等により処理した珪砂は丸味を帯びることを認めた。

第IV章では珪砂の粒形とともに鑄物砂の水分と重要な関係がある珪砂の水に対する性質について述べた。珪砂—水混合物の性質を嵩比重、通気度およびDieter流動性より研究し、珪砂が結合するに要する水分は同種珪砂では粒度が細くなるほど多くなるが、異種珪砂では必ずしもこの傾向にないことを認めた。珪砂の吸湿量、付着水量および毛管吸着水量と粒形係数との関係より、珪砂を結合するに要する水分は珪砂表面の平滑度により異なり、概して氷河砂珪砂および珪岩珪砂のように表面平滑な珪砂は、山砂珪砂および砂岩珪砂より結合に要する水分は少ないことを認めた。

第V章は、珪砂の耐熱性と熱膨張性を述べた。山砂珪砂および浜砂珪砂は細粒になるほど耐火度が低下する。この原因は山砂珪砂は長石含有量の増大、浜砂珪

* KK日立製作所 水戸工場

砂は貝殻および岩石含有量の増大による。山砂珪砂の長石含有量は原土により異なり原土の風化の進んだものほど長石の硬さは軟かく、水洗篩別により除去されるため少なくなる。水河砂珪砂、珪岩珪砂および砂岩珪砂は粒度による耐火度の差はあまりない。各種珪砂の変態熱膨張率は1200°Cでは0.49~2.76%、1300°Cでは0.71~3.83%、1400°Cでは4.32~7.40%の範囲にあり、1400°Cの変態熱膨張率は水河砂珪砂最も小さく、次に珪岩珪砂であり、砂岩珪砂および山砂珪砂はこれより大きい、同種珪砂でも産地により異なり単に珪砂の種類のみより熱膨張性を推定することはできない。

第II編では粘土を定義し、わが国の鋳物砂用粘土の産地および文献による成因および生成年代を述べ、粘土の種類を主粘土鉱物により分類し、わが国で広く使用されている粘土の組成を解析し、鋳物砂用粘土として必要な水に対する性質および水-粘土混練物の性質について述べた。

第III章ではわが国で広く使用されている14種の粘土の組成を、化学成分、耐火度、X線回折、熱天秤、示差熱分析および電子顕微鏡により解析し、粘土鉱物、随伴鉱物および腐蝕含有量を明らかにした。わが国で鋳物砂用粘土として使用されているものは主としてカオリナイト質粘土、モンモリロナイト質粘土およびイライト質粘土である。

第IV章では第III章で組成を明らかにした14種の粘土について、粘土組成と従来粘土の結合力と重要な関係があるとされている水に対する性質すなわち陽イオン交換性、水素イオン濃度、潤熱、比表面張力、沈降容、吸水性、吸湿性および粒団性との関係について述べた。比表面張力およびカルシウム交換容量は粘土組成と特別の関係は認められない。

その他の性質は主として粘土鉱物により支配されるが同質粘土でも成因および生成年代により、粘土鉱物の結晶度および随伴鉱物含有量が異なるため差がある。モンモリロナイト質粘土は、吸水速度は最も小さいがその他の性質では最も大きな値を示し、パイロフイライト質粘土は最も小さい値を示し、カオリナイト質粘土、イライト質粘土、ハロイサイト質粘土およびセリサイト質粘土はその間にあり順序は一様でない。陽イオン交換容量は水素イオン濃度、沈降容および潤熱ときわめて有意な相関があり、粒団性、吸水量および吸湿量とも相関がある。また吸水量および吸湿量は粒団性および粉末度ときわめて有意な相関がある。したがって粘土の結合力が陽イオン交換性または吸湿

性によるにしても粉末度の影響も大きいことを認めた。

第V章では珪砂-粘土系鋳物砂中の粘土-水の性質を推定するために粘土-水混練物の水分と粘着力、湿態強度、乾燥強度との関係、また最大湿態強度を示す水分のときの乾燥、焼成および急熱熱間性質と粘土組成との関連を述べた。粘着力、湿態強度および乾燥強度はある水分で最大値を示し、この水分は粘土組成により異なるが第IV章の結果と対比するに吸湿水または毛管水の範囲にあり、粘着力および湿態強度は粘土の吸湿量と密接な関係があり、乾燥強度は乾燥収縮によるばかりでなく、陽イオンの種類、水酸化鉄、粉末度の影響が大きく、焼成強度は耐火度の低い粘土ほど大きいことを認めた。急熱熱間強度は900°C付近までは乾燥強度の大きいものほど大きい、1100°C以上では耐火度の高い粘土ほど大きくなる。1100°C以上に急熱するとSiO₂を遊離し、膨張を示す。SiO₂を遊離する温度は耐火度の低い粘土ほど低く、低い温度で膨張を示すがあまり大きくない。耐火度の高い粘土は比較的高温で膨張し、膨張率も大きくこれが急熱熱間強度に影響し、高温における強度低下の一因となることを推定した。

第IV編では本研究全編を通じて行なった鋳物砂の湿態、乾燥、焼成および熱間性質の試験法を述べるとともに実験結果の精度と再現性を得る方法について述べた。

第II章では鋳物砂湿態試験において重要であることは認められながらも未だわが国では規定されていないところの珪砂、粘土、試験砂の調整法および試験片搗固め機支持台について述べ、著者が考案作製した実験装置および実験方法と現在わが国で一般に行われている試験方法の概要について述べた。珪砂、粘土および試験砂の調整は気温、湿度も考慮して一定条件で行う必要があり、その方法も述べた。試験片搗固め機支持台については各種支持台について実験した結果、一定様式の剛体の支持台を使用する必要があり、高さ770mmのコンクリート台が適していることを認めた。

第IV章では鋳物砂熱間性質に関する研究の歴史を述べた後、現在市販されている多能式鋳物砂熱間試験機を批判し、正しいデータを得るためには単能式熱間試験機が必要であることを述べ、著者がわが国で初めて考案作製し、現在各工場で使用されて効果をあげている単能式の急熱熱間耐圧強度試験機、急熱熱間抗折強度試験機、急熱衝撃強度試験機、急熱膨張収縮試験機、熱間通気度試験機および急熱温度伝導試験機につ

いて、装置の概要、実験方法およびこれらに使用する試験片の作成方法を述べた。

第IV編では従来重視されながらも適当な方法がなく技術に頼っていた鑄物砂の適正水分についてその意義を明らかにするため、珪砂一粘土系鑄物砂の湿態、乾態および熱間性質と水分との関係を検討し、さらに文献にみられる各種適正水分試験方法を検討し著者が採用した適正水分決定法について述べた。

第II章では3種の組成の異なる粘土を配合した珪砂一粘土系鑄物砂の湿態、乾態および熱間性質と配合時の水分との関連性および諸性質の相互関係を述べ、さらに適正水分の意義について考察した。珪砂一粘土系鑄物砂の諸性質は水分により変化するが、流動性および湿態嵩比重はある水分で最少値を、通気度および引掻強度はある水分で最大値を示し、これらの水分はある範囲にあることを認めた。この原因を考察し、この水分付近で鑄物砂中の粘土は最大結合力を示すため、流動性が低下し、嵩比重も低下するが、通気度および引掻強度は最大値を示すことを推定した。乾態嵩比重と乾態通気度は湿態性質と同様の傾向を示すが、乾態強度は水分増加により増大し、この原因についても考察した。熱間通気度と急熱温度伝導は乾態通気度の最大値を示す水分付近で最大値を示す。急熱熱間強度は水分増加により増大し、急熱膨脹率は水分増加により大きくなり、急熱収縮率は小さくなる。

これら諸性質の相互関係を考察し、珪砂一粘土系鑄物砂の適正水分としては、鑄物砂中の粘土が最大結合力を示す水分を以って適正水分とすることが鑄物砂に粘土を使用する目的とも一致し妥当であることを認めた。

第III章では、文献にみられる各種適正水分試験方法を検討し、精度と再現性の優れた試験方法について述べた。文献にみられる試験方法を通気度法、粘着力法、剥落法、強度法、流動性法、嵩比重法および針入度法に大別し、その意義と試験方法を検討し、試験の理論は強度法の一部以外は鑄物砂中の粘土の結合力が最大値を示す水分を以って適正水分としていることを認め、強度法について批判した。これら各種試験方法による適正水分について検討し、実際の試験方法としては著者考案の引掻硬度試験機による引掻強度法およびDietert流動性法が優れていることを認め、著者はこれらを採用した。なお珪砂量一定であり、粘土量を変化させた場合の珪砂一粘土系鑄物砂の適正水分を求める方法を表にして提示した。

第V編においては適正水分時の珪砂一粘土系鑄物砂

の湿態、乾態および熱間性質と、粘土組成、珪砂粒度および珪砂粒形との関連について述べ、これらによる鑄物砂性質の変化の原因について考察した。

第II章においては14種の珪砂一粘土系鑄物砂の湿態、乾態および熱間性質と粘土組成との関連について述べた。適正水分と粘土の吸湿量との相関係数は0.831できわめて有意な相関があり吸湿量の多い粘土ほど適正水分は多くなる。粘土の水に対する性質中吸湿量(湿度99.8%)は湿態引掻強度および湿態耐圧強度ときわめて有意な相関があり、粘土の結合力は粘土の吸着力が主原因であることを認めた。乾態強度は湿態強度よりは推定できず、湿態強度の大きいものかならずしも乾態強度は大きくない。モンモリロナイト質粘土鑄物砂はカルシウム交換容量の大きいものほど乾態強度は大きくなりカルシウムイオンの影響が認められるが、カオリナイト質粘土鑄物砂では、適正水分の少ないものほど湿態強度に対する乾態強度の増大率は大きく、乾態強度は粘土の吸湿性とも関係があることを認めた。乾態強度は粘土組成により乾燥温度の影響が異なり、モンモリロナイト質粘土鑄物砂は乾燥温度が高くなるほど強度が低下するが、カオリナイト質粘土鑄物砂およびイライト質粘土鑄物砂は400°C以上に乾燥すると乾態強度は大きくなる。

熱間強度は900°C付近までは乾態強度の大きいものほど大きいが、900°C以上では粘土の耐火度に左右され、カオリナイト質粘土鑄物砂では1000°C付近で熱変態による強度の低下があることを認めた。

この他通気度、熱膨脹収縮、急熱温度伝導等の諸性質が粘土組成により異なることを述べ、所要の性質の珪砂一粘土系鑄型を得るためには鑄物砂用粘土の吸湿量と耐火度を特に管理する必要があることを述べた。

第III章においては珪砂粒度および粒形と珪砂一粘土系鑄物砂性質との関連について述べた。珪砂の粒形等しく粒度分布の異なる珪砂一粘土系鑄物砂では粒度が細くなるほど湿態、乾態および熱間通気度は低下する。湿態強度は粒度が細くなるほど低下するが、引掻強度は逆の傾向を示し、乾態および熱間強度と同様の傾向を示す。急熱膨脹率は細粒になるほど大きくなり、急熱収縮率は小さくなる。

粒度分布等しく珪砂の粒形の異なる珪砂一粘土系鑄物砂では平均粒形係数小さく丸味を帯びた珪砂を用いた珪砂一粘土系鑄物砂ほど適正水分は少なくなる。

平均粒形係数の小さい珪砂一粘土系鑄物砂ほど通気度は小さく、強度は大きくなり、また急熱膨脹率は大きく、急熱収縮率は小さくなるが、1200°C以上にお

けるこれらの変化は比較的小さいことを認めその原因について考察を行なった。

第VI編においては珪砂—粘土系鑄物砂の湿態、乾態および熱間性質と鑄型製作工程である混練、搗固めおよび乾燥との関連について述べた。

第二章では珪砂—粘土系鑄物砂の湿態および乾態性質と混練時の気温、水温との関係を述べ、さらに湿態、乾態および熱間性質と混練時間との関連を述べた。

混練時の気温および水温が高くなると、測定水分にはあまり差がみられないにもかかわらず、通気度は湿態、乾態ともに小さくなり、湿態強度は大きくなり、乾態強度は小さくなる。この原因については粘土の吸湿性および粒団性より考察を行った。

混練時間が長くなると強度は湿態、乾態、熱間とも大きくなるが、モンモロナイト質粘土鑄物砂の引掻強度は湿態と乾態では傾向が異なり、この原因について考察を行なった。

第三章では珪砂—粘土系鑄物砂の湿態、乾態および熱間性質と搗固め回数との関連を述べた。搗固め回数が多くなるほど、湿態、乾態、熱間ともに通気度は低下し、強度は増大する。急熱膨張率は大きくなり急熱収縮率は小さくなることを述べ、その原因について考察を行った。

第三章においては珪砂—粘土系鑄物砂の自然乾燥後の性質と乾態性質との関係、乾燥温度と熱間性質との関係および乾燥後の吸湿と乾燥温度との関係を述べた。

珪砂—粘土系鑄物砂の乾態性質と自然乾燥後の性質とは関連が認められない。急熱熱間強度は湿態試験片最も小さく、300°C乾燥の場合最も大きく、500°C乾燥では300°C乾燥よりも少なくなる。熱間通気度は乾燥温度が高くなるほど大きくなり、急熱膨張率は小さくなり、急熱収縮率は大きくなる。急熱温度伝導は熱間通気度と同じような傾向を示す。乾燥後の吸湿は粘土の吸湿量が大きいほど、また粘土量が多いほど多くなるが、乾燥温度が高くなると吸湿量は少なくなる。

以上が本研究の概要である。これによって今迄解明されなかった鑄型材料の性状および珪砂—粘土系鑄物砂性質におよぼす鑄型材料の影響が究明され、珪砂—粘土系鑄型に関する基礎と応用しうる具体的データが得られたものと考えられる。しかしなお細部にわたっては多くの問題が残されている。これらの問題の究明のため今後なお一層の努力をするものである。

本研究は昭和25年より昭和33年に到るまで日立製作所日立研究所および水戸工場において行われた。ここ

に長期間にわたって御指導を賜わった早稲田大学山本研一教授、宇野昌平教授、大坪義雄教授、鹿島次郎教授に厚く謝意を表す次第である。なお、本研究遂行に当って一方ならぬ御鞭撻、御指導を賜わった田村勝人水戸工場長、馬場栄夫顧問、菊田利男中央研究所所長、三浦倫義日立研究所所長、守永孫江水戸工場製鋼部長松本貞雄笠戸工場原料部長並びにこの間有形無形の援助を賜わった多数の先輩、後輩の諸氏に厚く御礼を申し上げる。

本研究に関連した研究発表並びに研究報告

1. 口頭発表並びに講演前刷

(1) 空気透過法による珪砂の粒形測定法について

日本学術振興会第24小委員会第1分科会

昭和29年2月

(2) 空気透過法による珪砂の粒形測定法に関する研究

日本鑄物協会学術講演会

昭和29年4月

(3) 鑄物用珪砂の粒形に関する研究

日本鑄物協会学術講演会

昭和29年4月

(4) 鑄物砂高温性物に及ぼす水分の影響

日本鑄物協会学術講演会

昭和32年4月

(5) 鑄質砂高温性質に及ぼす乾燥温度の影響

日本鑄物協会学術講演会

昭和32年4月

(6) 鑄物砂の適正水分について

日本鑄物協会学術講演会

昭和33年4月

2. 発表論文記載研究報告

(1) 空気透過法による珪砂の粒形測定法に関する研究

鑄物

昭和29年9月

(2) 鑄鋼用珪砂の粒形に関する研究

鑄物

昭和29年10月

(3) ボイラの炉壁構造と炉材について

日立評論

昭和31年2月

3. 発表予定研究報告

(1) 鑄物砂高温試験について

日立評論

昭和34年12月

(2) 鑄物砂用珪砂の性状

日立評論

昭和35年1月

(3) 鑄物砂用粘土の水に対する性質

日立評論

昭和35年2月

(4) 鑄物砂高温性質に及ぼす水分の影響

鑄物

昭和35年3月

(5) 鑄物砂の適正水分について

日立評論

昭和35年4月

(6) 鑄物砂性質に及ぼす粘土組成の影響

日立評論

昭和35年5月

(7) 鑄物砂性質に及ぼす珪砂品質の影響

- 日立評論 昭和35年6月
- (8) 鋳物砂高温性質に及ぼす混練の影響
鋳物 昭和35年6月
- (9) 鋳物砂高温性質に及ぼす搗固めの影響
鋳物 昭和35年7月
- (10) 鋳物砂高温性質に及ぼす乾燥温度の影響
鋳物 昭和35年8月
- (11) 鋳型強度の機構について
日立評論 昭和35年9月
- (12) 鋳型膨張収縮の機構について
日立評論 昭和35年10月

本研究に関連した社内研究報告

- (1) 尿素樹脂バインダーFB-13を使用した鋳物研
の高温試験 昭和26年3月
- (2) 鋳物砂の熱間通気度について 昭和26年5月
- (3) 熱間通気度に及ぼす粘土種類の影響
昭和26年9月
- (4) 愛知、岐阜地方産鋳鋼用珪砂の性状について
昭和27年10月
- (5) 鋳物砂の急熱抵抗，高温強度，熱膨脹に関する

- 予備実験 昭和28年2月
- (6) 鋳物砂試験結果に及ぼすサンドランマー支持台
の影響 昭和28年9月
- (7) 空気透過法による鋳鋼用珪砂の粒形測定
昭和28年9月
- (8) 鋳鋼の高温亀裂と鋳物砂の高温性質との関係
昭和29年9月
- (9) 小物鋳鋼用鋳物砂の高温性質に及ぼす乾燥温度
の影響 昭和30年3月
- (10) 鋳物砂諸性質に及ぼす水分の影響 昭和31年9月
- (11) CO₂プロセスの実用化，大物鋳鋼品への利用
昭和31年10月
- (12) 直交配列を応用した実験計画による生型砂の基
礎実験 昭和32年2月
- (13) 鋳物砂の適正水分決定法について 昭和32年6月
- (14) 水国 ADM 社製油粘結剤 Lin-O-Setによる鋳
物砂性質と実用試験 昭和32年7月
- (15) 人造珪砂を主体とした鋳鋼用珪砂 昭和32年8月
- (16) 鋳物砂諸性質に及ぼす粘土鉱物の影響
昭和33年8月

下記規約により広く会員よりの原稿を募集いたします。報文，綜説，その他でも一般的に興味ある小文で適当なものあらば御送り下さい。

投稿規約

- (1) 報文は本誌に掲載される前に，未発表のものであること。
- (2) 原則として図及び表を含めて，報文は出来上り4頁まで資料及び綜説或は講義は6頁までとする。但し報文には300語以内の英文要旨を付すこと。
- (3) 本文に平仮名を用い，原稿用紙に横書とし，原則として常用漢字新仮名使いによること，尚原稿用紙は成可く400字詰程度のものを用いること。
- (4) 文献は本文著者名の右肩に追番号を付し，本文の最後にその番号順に列記すること。
- (5) 図面は必ず白紙に墨書し，挿入場所を指定のこと。図は本誌掲載時の大きさの数倍に丁寧に墨書し縮写を考慮して特に図中の文字は大きく記入のこと。
- (6) その他投稿規約上の詳細は日本化学会投稿規定に準ずる。
- (7) 原稿の取捨，掲載区分，掲載順序は編集委員会に一任のこと。又編集委員は原稿中の文字に就いて加除，修正することあるを承認されたい。
- (8) 掲載報文，講義等に対しては別刷30部を贈呈する。猶それ以上の希望分は実費で申込むこと。
- (9) 原稿送先 東京都新宿区戸塚町 早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内 早稲田応用化学会編集宛

太刀川正一郎*

緒 論

最近の石炭科学の進歩は、石炭の微視的構造を、かなり詳しく記述し、石炭を構成する芳香族部分および脂肪族部分の構造を明らかにしている。しかしながら想定されている構造単位体、あるいはそれら相互の結合様式については、いまだ不明な点が多い。

いま、石炭を何らかの物理化学的手段をもって解重合すれば、その生成物は多種多様である。このことは石炭構成化合物が、集合状態の極めて多様な不均一体であることを示すに外ならない。

石炭の構造は、結晶領域と無定形領域とが共存しているということから、一つのミセル構造をなすといえる。このようなミセル構造には、微結晶が無定形部分に混在する場合もあり、微結晶が集合して粒子を形成する場合もある。また、微結晶とそれに附帯する無定形化合物とが、一つの単位体を形成し、それがさらに集合して二次的な集合領域を形成する場合もある。石炭の保有する著大な内部表面積および孔径分布が広くかつ数多の孔隙構造は、石炭構造の多様な集合状態の現出である。

従って、石炭界面の性状および孔隙構造に関する知見は、石炭の高次構造を論ずる上に欠くことのできないものである。また、それから帰納される石炭の固体構造は、石炭の関与する物理化学的諸現象の解析および工業的処理において不可欠の因子となるものである。

しかるに、石炭の界面化学的性状については、いまだ知られているところが少なく、界面の性状および孔隙構造を広い石炭化度に亘って、総合的に記述した研究をみない。

石炭の界面化学的研究は、まず、どのような界面がどれほどあるかを数量的に示すことであり、それが石炭のいかなる物理化学的構造に由来するかを明らかにし、さらにはそれらが他の物理的および化学的研究分野から要請される石炭構造といかなる関係にあるかを明らかにするにある。

本研究は、石炭の湿潤性、界面の大きさ、比重および孔隙量を広い石炭化度に亘って、統一的に記述し、これらによって、石炭の性状および立体的構造を論じたものである。

第1章 石炭の湿潤性

石炭の湿潤性および湿潤状態は、石炭の化学的ならびに物理的研究に当り、広範囲の分野において重要な因子となる。すなわち、石炭界面の化学的構造研究はもとより、吸着、拡散、膨潤、溶解、分散、凝集、沈降あるいは圧密などの現象においては、いずれもこれを重要な因子とする。また実用的な問題たとえば、抑塵、脱水、乾燥、浮遊あるいは煉炭製造などにおいてもぬれの問題に逢着する。ただし石炭が著大な界面を保有することを思えば、その界面の性状が、上記諸問題において支配的な因子となることは当然であるといえるであろう。

しかるに、石炭構造の多様性のゆえに、石炭の界面化学的性状については、いまだ知られているところが少ない。また、この方面の研究も極めて少なく、石炭化度によるぬれの差異を記述考察した研究をみない。

本章においては、褐炭から無煙炭に亘る各種石炭について、接触角を測定し、ぬれによる界面のエネルギー変化を求め、石炭の湿潤性を記述した。

まず、傾板法、小滴法および粉末法によって、亜炭から高度瀝青炭に亘る各種石炭の水に対する接触角 θ を測定した結果。

- (1) 試料石炭の揮発分の減少ならびに固定炭素の増加に伴い $\cos \theta$ は減少する。若年炭では親水基を多く有するが、石炭化度の進展に伴い、それが減少することによって、ぬれ難くなるものである。
- (2) 試料石炭の孔隙率の減少に伴い、 $\cos \theta$ は減少する。石炭表面の粗度は、石炭の孔隙構造に由来するものであるが、石炭の孔隙率は褐炭で大きく、石炭化度と共に漸減して高度瀝青炭で最小となる。すなわち、試料表面の粗度は、若年炭で大きく、石炭化度と共に漸減する。また、接触角 ($< 90^\circ$) は、粗度が小さいほど大きい。従って、石炭はその孔隙構造

* 工業技術院 資源技術試験所

からみても、石炭化度が進展するに従い、接触角を増大するものである。

- (3) 試料石炭の水分（工業分析）を減少するに伴い、 $\cos\theta$ は減少する。水分はその石炭の親水性ならびに孔隙率に依拠するものであり、上にみた(1)、(2)の関係から、水分の減少に伴って接触角を増大することは当然である。
- (4) 試料石炭の灰分の減少に伴い $\cos\theta$ は減少する。石炭の含有鉱物質は水にぬれ易く、灰分は含有鉱物質の概量を示すものであるから、その減少に伴い、接触角を比例的に増大するものである。
- (5) 石炭をぬらした水を空気で置換する場合の接触角を粉末法によって求めると、その値は傾板法および液滴法の値に比して小さい。退行接触角に相当するものであろう。

上の結果に基づき、褐炭から無煙炭に亘る石炭につき、可及的低灰分部分をえらんで含有鉱物質の影響を除き、また界面化学的な意味での汚染あるいは状態変化の少ない、すなわち、可及的に自然の劈開面に近い状態において、石炭一窒素一水系ならびに石炭一水一ベンゾール系のぬれの置換圧を粉末法（Bartell-cellを用う）で測定し、ぬれの自由エネルギー変化を求めて石炭化度による湿潤性の変化を求めると、

- (1) 石炭のぬれは、無煙炭、瀝青炭、褐炭の3群に分け得ることを示し、石炭のぬれの転移点は、石炭の含有するC%の78および89%附近にある。
- (2) 水に対するぬれは、褐炭が最もぬれ易く、瀝青炭および無煙炭は若年炭よりぬれ難いが、瀝青炭のぬれの分布は広く、高度瀝青炭が最もぬれ難い。
- (3) 上の場合に反し、選択ぬれすなわち水でぬらされた石炭をベンゾールでぬらす場合は、無煙炭および瀝青炭で容易であって、褐炭では困難になる。このぬれの逆転は、瀝青炭群で特徴的である。

第2章 石炭の外部表面積

微粉炭の外部比表面積値は、粉の細かさを表示するものであり、また、理想形の外部比表面積値からの偏倚を知れば、それによって粉の形状を考察することができる。外部表面積の関与する諸現象、たとえば、湿潤、分散、凝集、圧密などでは、表面の性質を知ると共に、比表面積値を必要とすることはいうまでもない。また、微粉炭の工業的処理たとえば、粉碎、粉体輸送、浮遊選炭、濃縮(Thickening)、脱水、成型などにおいては、外部表面積値を重要な因子とする。

粉体の粒度の表示は、種々なる定義および測定方式に従う直接観測値による粒径をもってするか、節分け

による粒径およびその分布をもってされている。しかし、不規則形粒子の場合は、粒径の定義は任意性をまぬかれず、また節分けによる場合は粉の形状あるいは節目の精度などに影響されるところが大きい。従ってこれから算定される粉体の外部表面積値は不確定な要素を多く含んでいる。外部比表面積の大きさは、さきにも述べたとおり、粉体の細かさを表示すると同時にその粉体の性状を支配する因子である。しかるに、微粉炭の外部表面積に関する記述はほとんどない状態である。

本章においては、石炭の外部比表面積を、空気透過法によって測定し、これに関連して粉炭の二・三の性状を記述した。

〔I〕(1)石炭の外部比表面積は、325mesh (Tyler)以下の微粉でも $10^3\text{cm}^2/\text{g}$ に過ぎず、その値は内部表面積に比して著しく小さい。(2)石炭は磁製ボール・ミルで粉碎する場合、同様な形状を保って粉碎されて行く。(3)乾式節分けによるものは湿式節分けによるものに比し、各粒径共その外部比表面積が約2倍ほど大きい。このことは、乾式節分けでは誤入微粉の存在することを示している。(4)同じ粒度範囲で比較すると微粉炭では灰分の多いものが外部比表面積が大きく、粗粒炭では上の関係は逆に灰分の多いものの方が比表面積が小さい。これは石炭の粉碎性として一般に認められている傾向と一致する。

〔II〕石炭表面を工業的に試薬で処理するとき、水で湿潤した石炭あるいは水を媒体とする懸濁状態に、試薬を二次的に添加する場合が多い。たとえば、各種の浮遊選炭はその代表的な例であるが、煉炭製造においても、乾燥石炭よりも湿潤石炭に粘結剤を添加した方が効果的である。石炭のような多孔質物質の試薬収着では、孔隙を満す水を試薬が置換あるいは拡散して、収着平衡に達するまでに極めて長い時間を要する。しかしながら、実用的な試薬処理では、操業上の要請から試薬処理時間は短かく、また収着平衡に達せしむべき必要もない。従って、実用的な試薬処理の場合では、収着量すなわち試薬消費の容量因子としては、内部表面積よりも外部表面積が支配的因子であらう。

従って、ここでは、微粉炭の水中懸濁液にフェノールを添加し、残存フェノールとチアゾ化合物とをカップルさせて生成する染料を光電比色法によって比色し、フェノールの消費量を求め、微粉炭の外部表面積との関係を求めた。

試薬添加の実際的処理に近似する短時間の接触では、いずれの炭種においても試料石炭の外部表面積を増加するに従い、フェノール収着量を増加し、その関

係は概ね直線的である。また、同一の外部比表面積値試の石炭を比較すると、フェノール収着量は常磐炭が最も大きく、夕張炭は小さく、牛深無煙炭はその中間にある。すなわち、石炭化度に伴う収着の差異がみられた。

〔Ⅲ〕 粉集群における湿潤速度式を提出し $dh/dt = (2\gamma\sigma \cos\theta/8kc^2\eta)(1/h) - \gamma^2\rho g/8kc^2\eta$

但し $h =$ 液上昇高さ, $k =$ 毛管形状係数, $c =$ 毛管屈曲率, $\sigma, \rho, \eta =$ 液体の表面張力, 比重, 粘度

微粉炭堆積体に対する流動パラフィンの湿潤を試験し、堆積体の形成する毛細管の屈曲率を求め、流体透過などに適用される Kozeny 常数を確めた。

第3章 石炭の内部表面積

石炭は、その構造の高次性のゆえに、著大な内部表面積を保有している。従って、この内部表面積の大きさは、石炭の構造を論ずる上に、また石炭の物理化学的諸反応の解析に極めて重要な因子である。

しかるに、内部表面積の値自体は、果して明確に記述されているであろうか。石炭の内部表面積値は、はじめ B.C.U.R.A の各研究所の研究によって与えられたもので、各種石炭については20~200 m²/g、亜炭では 400m²/g に達する値が与えられている。

これらの値は、主として、25°C におけるメタノール蒸気吸着ならびにメタノール湿潤熱から算定されたものである。

上の算定に対し、Lecky 等、Malherbe 等および Krevelen は、空素あるいはアルゴンを用い、B・E・T 法による 83°K における等温吸着が、一般に表面積としてわずか 1~3m² を与えることを指摘し、メタノールによる湿潤熱法および 25°C における石炭のメタノール吸着から得られる結果について、極性吸着および水素結合などの点から疑問があるとしている。

これに対する Berkowiz および Schein の反論は、メタノールの石炭に対する湿潤剤としての特殊性を例証し、また低温吸着においては孔隙収縮の故に吸着質の接触困難による過小評価などを指摘している。Maggs もまた、低温における異状吸着を検証している。しかしながら、その後 Lahiri 氏の実験により、瀝青炭に対する各種液体の湿潤熱は、液体の水素結合性に比例すること、あるいは無煙炭の極性吸着が、無極性ガスあるいは極性の少ないガスの吸着量に比較して極めて大きいことなどが示され B.C.U.R.A の主張に対し、主として湿潤性の一般論から批判が加えられている。

このように、現在までのところ、石炭の内部表面積

の記述は明確であるとはいえない。

石炭は極めて高次な構造を有し、しかもそれは、石炭化度によって相異なる。さらに、このような石炭と気体あるいは液体との接触現象は、それらの相互作用に支配されるから、決して単純なものでないことはいうまでもない。従ってまた、試験対象たる石炭や実験条件を異にする場合の結果を比較することは、極めて慎重でなければならない。

本章においては、各種日本炭について、恒温吸着実験を行って湿潤自由エネルギーを求め、同じ試料について求められている湿潤エネルギー（第1章）を用いて、各種石炭間の湿潤性の差異を消去する新しい表面積算定法によって、各石炭の表面積を求めた。同時に、従来の B.E.T 法および湿潤熱法による値を求め、これらの値の比較検討を行った。また、日本炭の表面積値を石炭化度によって記述した。

本研究において、新しく提案した石炭の表面積算定法は、次のとおりのものである。すなわち、

(1) 石炭のごとき多孔質物質の恒温吸着は毛細管凝縮を併起するが、その際の表面自由エネルギー変化を熱力学的に解析し、

(2) さらに、吸着平衡蒸気圧と吸着量とを用いて熱力学的に導出されるエネルギーが接着湿潤の表面自由エネルギーであることを明らかにし次式が成立することを結論した。

$$\Delta F_A \cdot \Sigma = -\frac{RT}{M} \int_0^{P_s} \ln p \, ds$$

(3) 以上により、褐炭、瀝青炭および無煙炭について、25°C における水の恒温吸着実験を行い、上式に従って試料石炭の単位重量当りの表面自由エネルギー $\Delta F_A \cdot \Sigma$ を求めた。これを同一試料についての接触角 (25°C 水) から求められる単位表面積当りの表面自由エネルギー ΔF_A をもつて除し、試料石炭の内部表面積 Σ を算定したのである。

これによれば、接触物質との親和性の相異なる石炭の表面積値を相互に比較し得る。つぎに、上と同一試料石炭について水およびメタノール恒温吸着 (25°C) に B.E.T 法を適用して、それぞれ試料石炭の表面積を算定し、さらにまた、同一試料についての 25°C における湿潤熱から試料石炭の表面積を算定した。

これら諸法による表面積値を比較検討したのであるが、

(1) メタノール B.E.T 法による表面積値 ($\Sigma_{B.E.T}^{MeOH}$) は、いずれの石炭についても、他法による値よりも大きく、水 B.E.T 法による値 ($\Sigma_{B.E.T}^{H_2O}$) は、他法に

よる値よりも小さい。また、自由エネルギー法による値 (ΣF) および湿潤熱法による値 ($\Sigma \frac{\text{Me OH}}{\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{W}}$) は上述の方法の中間の値を示すが、この両者の値は略々相等しい。

(2) 水の B.E.T 法による場合の $\Sigma \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{B}\cdot\text{E}\cdot\text{T}}$ の示す過小値は、吸着水分子の占有面積の設定に問題があるように思われる。一般に、固液の接触現象における固液の附着仕事は $W_a = \sigma_L(1 + \cos\theta)$ で表わされ、液体の凝集の仕事は $W_c = 2\sigma_L$ で表わされる。従って $W_a/W_c = (1 + \cos\theta)/2$ は附着力と凝集力との比であって、液体の水が固体面に対する親和力と液体相互の親和力との比である。二相の接触現象に伴う界面エネルギーの低下は、吸着の支配的因子の一つであるから、上述の固液接触における親和力の比すなわち附着の確率を固体の蒸気吸着の場合にまで拡張すれば、 $(1 + \cos\theta)/2$ の値が吸着エネルギーの支配的因子となることが予想される。

いま、K. S. Doss らの提案した吸着面の湿潤現象の解析と同様な思想をここに適用すれば、 $(1 + \cos\theta)/2$ の値によって、真の固液接着部分の割合 α が与えられる。

このような考察に従えば、石炭—水の実測の W_a/W_c の値から類推して、面積算出において、石炭—水の

場合の吸着水分子の占有面積は、最密充填から定められる値より大きな値をとるべきであろう。また、つぎのようにもいえる。すなわち、 ΣF の値が妥当なものとすれば、 $\alpha \cdot \Sigma F$ の値は $\Sigma \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{B}\cdot\text{E}\cdot\text{T}}$ の値と近似する筈である。

実験と算出の結果は、第 3.1 表にみるとおりこれら両者の値は、いずれの石炭についても略々等しい。

(3) メタノール B.E.T 法による場合の過大値は、メタノール分子が石炭に対し親和性が高く、閉鎖の間隙えよく滲透し得ることに由来するとし、若年炭の構造が開放的なものであることおよび無煙炭、高度瀝青炭構造の基本単位間に閉鎖の微細間隙の存在することを推論した。

(4) メタノール湿潤熱法による値が自由エネルギー法の値と概ね等しいことは、メタノールの石炭に対する湿潤性が広い石炭化度に亘り一様であることおよび実験上開放の間隙面による発熱量のみを測定することによるとし、湿潤熱法が石炭の孔隙面積測定法として便宜的な適当な方法であるととした。

(5) 各種石炭の内部表面積を算定し、石炭化度によってそれを記述したが、 $C\% = 74\%$ の褐炭では 200m^2 を示し、石炭化度の進むに従い漸減し高度瀝青炭で最小値 36m^2 であるが、無煙炭では再び大きく $50 \sim 70\text{m}^2/\text{g}$ を示した。

第 3.1 表 各種の方法による石炭の表面積

	Ca. d. f (%)	$\Delta F \cdot \Sigma F$ (10^7erg/g)	ΔF (erg/cm^2)	ΣF (m^2/g)	$\Sigma \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{B}\cdot\text{E}\cdot\text{T}}$ (m^2/g)	$\Sigma \frac{\text{MeOH}}{\text{B}\cdot\text{E}\cdot\text{T}}$ (m^2/g)	$W_a/W_c = \alpha$	$\alpha \cdot \Sigma F$ (m^2/g)	$\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{W}$ (cal/g)	$\Sigma \frac{\text{MeOH}}{\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{W}}$ (m^2/g)	$\Sigma F/\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{W}$ (m^2/cal)
山陽	89.70	4.8	104.4	46	34	71	0.73	34	5.2	52	8.8
夕張	83.86	3.7	96.3	39	30	66	0.67	26	4.5	45	8.7
目尾	83.11	7.8	102.8	76	47	87	0.72	55	8.0	80	9.5
雄別	79.10	9.6	112.2	86	66	90	0.78	67	9.6	96	9.0
羽幌	74.00	19.7	108.4	182	137	185	0.76	138	20.1	201	9.1

第 4 章 石炭の孔隙構造

固体石炭のミセル構造および空間密度の存在様式は石炭の孔隙率および比重についての知見によって解明することができる。

石炭の空隙は、適当な親和性と大きさをもつ分子に対して開放されるから、置換物質の物理的、化学的特性ならびに測定上の諸条件を規定すれば、測定された比重値が、どのような次元の集合状態を対象としたものであるかを考察することができ。また、それぞれの場合に得られる比容積の値から、空隙量を知ることができるのである。

従来行なわれた石炭の孔隙に関する研究は、石炭の

全孔隙の測定が多く、しかも単に孔隙率と石炭化度との関係を記述するに止まっている。石炭の内部表面積のほとんどは微細孔隙によるものであり、全孔隙と微細孔隙とを併せ記述することによって、はじめて石炭の微細構造を論ずることができるのである。

本章においては、従来の石炭比重の研究結果に批判検討を加え、比重測定によって石炭の巨視的ならびに微細孔隙を求め、さらに微細孔隙と表面積とを総合的に記述して石炭の微細構造を考究した。

また、石炭有機質の比重を求め、それによって、石炭化度に伴う化学的構造変化を考察したのである。

一般に多孔質物質の比重値は、置換物質分子の孔隙

えの滲透性に支配され、この滲透性は溶解容量および自由行路よどの容量因子が大きいほど、また滲透のための活性化エネルギーが小さいほど大きい。従って、著大な内部表面積を保有し、微細孔隙構造をなす石炭の真比重の測定には置換分子の大きさが小さいことが第1の条件であることはいうまでもないが、石炭は石炭化度によって、その化学的ならびに物理的構造を異にするから、石炭化度の広い範囲に亘る石炭を試験対象とする場合は、置換分子のデイメンジョンが小さいという理由のみでは、完全置換かどうかの問題は解決されないであろう。

本研究においては、既出の測定値を検討批判した結果、石炭の真比重測定にメタノールを用いた。メタノールは広い石炭化度範囲の石炭に対し良好な湿潤性を示し、分子の大きさらびに表面張力のいずれも小さいことなどの条件を具備し、よく石炭の微細孔隙え滲入する。

石炭のいわゆる見掛け比重の測定には、メチル・シリコンおよび水銀を用いた。メチル・シリコンは石炭を湿潤するが、その分子半径は、重合度によって数10Åに達するものが得られ、その大きさを限度とする孔隙まで滲入する。水銀は、石炭を湿潤し難く、表面張力もまた大きい。常圧下における滲入は、孔隙半径7.5 μ 限度とする。

褐炭から無煙炭に亘る各種石炭の比重を測定して、石炭の立体的構造および石炭化度による変遷について知見を得た。

(1) 従来の石炭比重の測定値を検討批判した結果、石炭の真比重測定にメタノールを用うべきことを認め

(2) メタノールならびに水銀による比重測定値から、石炭の全孔隙率を求めたが、その石炭化度に対する分布に、褐炭および無煙炭を両翼とし、高度瀝青炭を底とする谷型分布を形成することみた。すなわち、供試々料については、C=74%から孔隙率は漸減してC=86%で最小となり、C=90%以上では再び大きくなっている。また、褐炭から瀝青炭に至る範囲では、C=80%附近に転移点が認められた。

(3) 上の孔隙分布は、外国炭については、日本炭のそれと比較して、炭素量の大きい方え移行しており、換言すれば、日本炭の孔隙率は、外国炭の同じ炭素量に比べ若年炭では小さく、無煙炭では大きい。すなわち、同じ炭素量の日本炭と外国炭とは、立体的構造にかなりの差異がある。

(4) メタノールならびにメチル・シリコン($\mu=10,000$ CS.25°)による比重測定値から、孔隙半径30

Åまでの微細孔隙率を求めたが、石炭化度に対する分布は全孔隙率分布と同様な谷型分布をなすことをみた。しかしこの分布は、C=84%附近でかなり顕著な転移が認められ、非連続的な系列からなるものとした。

(5) 微細孔隙容積とその内壁面積と考えられる内部表面積とから微細孔隙径を求めると、9~21 Åであるが石炭化度の進展と共に孔隙径を増大するが、高度瀝青炭においては、特徴的に小さな孔隙径を示した。

(6) この孔隙径と孔隙率とから、石炭の立体的微細構造を、つぎのごとく推論した。すなわち、褐炭では多数の微細孔隙が存在し、それが褐炭の鎖状構造を示唆すること、石炭化度の進展と共に孔隙径の増大と孔隙数の減少とを示すが、低度瀝青炭では立体構造の転移が認められ、比較的均一な構造となること、高度瀝青炭では孔隙径および孔隙数を著減し最も緻密な構造となること、無煙炭では孔隙率の増大をみるが同時に孔隙径を著しく増大し、無煙炭の規律的構造を示すことなどである。

(7) 石炭の有機質の比重は、メタノールを置換物質として測定したが、石炭化度によるその変化は、大約的には、若年炭および無煙炭を両翼とし高度瀝青炭を底とする谷型分布をなすと云える。しかし、この比重分布には3転移点(C=78, 83, 86%)が認められ、褐炭から無煙炭までの石炭は4系列に分類し得る。

(8) 石炭有機質の比重は、褐炭および瀝青炭では試料石炭の酸素の減少あるいは水素の増加と共に小さくなる。これら元素が比重値の変化に積極的な役割をなすものである。

(9) 石炭に分子容の加成則を適用し、比重値と元素組成とから環分析を行った結果、石炭有機質の構造因子につき、つぎのとりの知見を得た。すなわち、褐炭の系列では、環の平均数は大きく、芳香族部分の平均含量は少ないが、石炭化の進行に伴い環の平均数は減少する。瀝青炭の系列では、石炭化の進行に伴い、環の平均数および芳香族部分の平均含量を増大するが、高度瀝青炭に至ると環の平均数はなお増大傾向にあるにも拘らず、芳香族部分の平均含量は小さくなる。このことから、ヒドロ芳香族化合物の多いことあるいは、芳香族化合物の大きさが不揃であることなどが考えられる。無煙炭では、環の平均数および芳香族平均含量が共に大きい。

第5章 石炭の構造模型

これまで記述した石炭の内部表面積、孔隙構造比重、および環分析などから、石炭構造について、その立体的構造を主体とする1つの概念が得られる。それ

は半巨視的な石炭像ではあるが、空間密度の分布を表現する連続体を描くことになる。またそれは、他の物理的および化学的研究結果が要請する石炭構造の一般的概念と調和する筈のものである。

石炭のX線の研究ならびに石炭抽出物の化学的研究および赤外吸収スペクトル研究などの結果から、石炭の構造はつぎのように記述されている。すなわち、石炭質は成規的配列をなす部分と配列の乱雑な部分とからなる。前者は、芳香核で単一ベンゼン環あるいは縮合環（褐炭たとえば炭素70%で平均2環、瀝青炭たとえば炭素80~90%で平均3~4環、無煙炭たとえば炭素90~92%で平均7~8環）などの芳香族化合物からなり、後者は、脂肪族、脂環族複素環式化合物および末端基などからなっている。また、これら芳香族炭素と脂肪族炭素との比は、若年炭では約2:1、無煙炭では約10:1であろう。

このような石炭構造に、ある大きさの基本体（たとえば分子というような）を想定することは、石炭質の化学的構造を思考する上に、止むを得ざるところである。たとえば、Drydenは現在までの各種研究結果に基づき、石炭の構成をつぎのとおり記述している。すなわち、石炭構造の基本的単位（Cluster unit）は芳香核を中心としそれに附帯する脂肪族、脂環族、複素環式化合物および活性基などからなるとし、この基本的単位体が単一で、またその数ヶが直接炭素-炭素結合によるかあるいは酸素や脂肪族側鎖を媒介として互に結合して、分子を形成するとし、さらにこの分子は固体石炭あるいは抽出物溶液において凝集体をつくるとしている。また、これら分子は、基本的に類似の化合物であるが、基本的単位や分子の大きさには差異があり、置換原子団の数、分布および型式は多様であるとしている。しかし現在までのところ、分子の結合型式は明確でなく、結局石炭質は種々なる重合同族列の混合物であり、しかも単量体ともいべき基本体の想定は、石炭構造を適当な大きさの集合体単位に「区劃」するに外ならない。

かくて石炭の構造模型としては、むしろ分子的觀念を揚棄して、はじめに述べたような連続体を画く方が妥当であろう。もちろん、この場合、物理的および化学的研究によって明らかにされた微視的構造を総合することはいうまでもない。

いま、このような石炭の高次構造を、石炭の微細空隙のあり方を主体として、模型的に画くと、第5・1図に示すようになる。図における4種の構造は、石炭化度による石炭性状の変遷においてみた4系列の石炭群に

ついて、それらの特徴を模型的に示したものである。

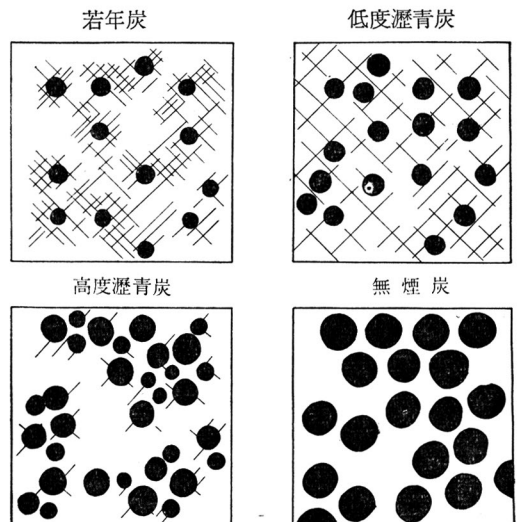
図における円は、成規的配列をなす部分を表はしたのであるが、それは芳香族化合物からなり、円の大きさによって、環の広がりりと重なりとを表はしている。すなわち、4種の模型における円の大きさの変遷によって、石炭化度の進展に伴い芳香核が発達することおよび高度瀝青炭ではそれが不揃となることを示している。

網状部分は無定形部分を表わしたものであるが、脂肪族、脂環族、複素環式化合物および末端基などからなり、網の占める広さによって、これら化合物の多寡を示している。すなわち、模型によって、石炭化度の進展に伴い一般に末端基および脂肪族的な構造部分が減少することが示されている。

網目の空白および数ヶの円で囲まれた空白は微細空隙を示し、その他のやや広い空白は巨視的孔隙を示すものである。従って、これら両者の空白の和は全孔隙を示すことになる。換言すれば、全孔隙率は模型図における円の存在の疎密によって、みることができ、疎なるものほど全孔隙率は大きい。すなわち、4種の模型によって、つぎのような孔隙構造を表わしている。

若年炭および低度瀝青炭では、網目すなわち、配列の乱雑な脂肪族的化合物によって、微細孔隙が構成されていること、およびそれ故に石炭構造が開放的であることを示している。また、高度瀝青炭および無煙炭では、円すなわち成規的配列をなす芳香核間の間隙によって、微細孔隙が構成されていることを示している。

第 5・1 図 石炭構造模型



さらに4種の模型はつきのごとき構造上の特徴を説明している。すなわち、若年炭の構造は開放的ではあるが、その微細孔隙の孔隙径は著しく小さく、孔隙数は極めて多い。低度瀝青炭では、微細孔隙径はかなり大きくなり、それと同的に巨視的孔隙部分は減少し、全孔隙のほとんどは微細孔隙で占められている。このことは、比較的一様な立体的構造をもつものといえよう。

高度瀝青炭では、芳香核の大きさが不揃いであることによって、微細孔隙の孔隙径は低度瀝青炭あるいは無煙炭に比べて著しく小さく、孔隙数もまた少ない。従って構造は閉鎖的であり、緻密な構造を有する。無煙炭では、芳香核は発達しかつ大きさが揃っており、さらに脂肪族的構造部分は僅少である故に、その構造は高度瀝青炭に比しやや開放的となり、微細孔隙径および孔隙数も増大している。

文 献

- 1) 太刀川正一郎, 資源技術試験所報告, 第41号 (1958)
- 2) B.C.U.R.A, Proc. Conf. ultra-fine Structure of Coals and Cokes, (1944)
- 3) R.W.Wenzel, Ind. Eng. Chem. **28** (1936) 988
- 4) P.A.Rehbinder et al, Kolloid-Z. **65** (1933) 268
- 5) J.B.Nelson, B.C.U.R.A. Monthly Bull. **17** (1953) 41
- 6) N.S. Davis, H.A. Curtis, Ind. Eng. Chem, **24** (1932) 1137
- 7) 太刀川正一郎, 手島精一, 燃協誌, **35** (1956) 570
- 8) 大内公耳, 資源技術試験所報告, 第31号
- 9) J.M. Dallavalle, Micromeritics. Pitmann Pub. Co., (1948)
- 10) E.L. Jooden, C.M. Smith, Ind. Eng. Chem. **12** (1940) 479
- 11) P.J. Ridgen, J.Soc. Chem. Ind, **62** (1943) 1
- 12) 太刀川正一郎, 選炭, **6** (1956) 110
- 13) C.F. Evanson et al, J. Inst. Fuel, **29** (1956) 540
- 14) D.H. Bangham, et al Fuel, **28** (1949) 231
- 15) J.A. Lecky et al, Nature, **168** (1951) 124
- 16) P,L.R. Malherbe, Fuel, **30** (1951) 97
- 17) P.Zwietering, A.P. Oele, D.W. Van Krevelen, Fuel **30** (1951) 203
- 18) N.Berkowitz, H.G. Schein, Fuel, **31** (1952) 130
- 19) F.A.P. Maggs, Nature, **169** (1952) 793
- 20) A. Lahiri et al Fuel, **35** (1956) 71
- 21) P.Zwietering, C.W. Van Krevelen, Fuel **33** (1954) 331
- 22) K.S. Doss, B.S. Rao, Proc. Lndia, Acad, Sci **7A** (1938) 117; H.K. Livingston, J. Phys. Chem, **48** (1944) 120
- 23) A. Lahiri. et al, Fuel **35** (1956) 71
- 24) E.M. Dresel, M.Griffith, Fuel **28** (1949) 8, 193
- 25) R.E. Franklin, Coal Research, No. 5, (1946) 29; E.Sherlock, Fuel, **29** (1950) 245, J.A. Dalhunty, R.E. Rose, ibid, **36** (1951) 109
- 26) D.W. van krevelen, Brenn, Chem, **33** (1952) 260; Fuel, **33** (1954) 79
- 27) P.B. Hirsch, Proc. Roy. Soc. **A226** (1954) 143 Brenn, Chem, **35** (1954) 179
- 28) J.K. Brown, P.B. Hirsch, Nature **229**, No. 4449 (1955)
- 29) I.G.C. Dryden, Research. **8** (1955) 183
- 30) D.W.van Krevelen, J. Schuyer, Coal Science, (1957)
- 31) 坂部, 井上, 大内, 本田, 燃協誌, **32** (1953) 610

綜 説

欧米のアセチレン工業

(昭和36年10月31日受理)

水 野 敏 行^{*}

私は去る昭和36年3月5日、日本生産性本部のカーバイド産業視察団の団長として、アメリカをふり出しにヨーロッパへ回り、5月20日2ヶ月半の旅を終えて帰国した。

われわれ調査団の目的は、今日石油化学の勃興期に処し、カーバイド工業が将来どうなるかという見通しをたてることであった。

従ってまず欧米のカーバイド工業と石油化学とをにらみ合わせ乍ら、われわれの調査した結果を説明していきたい。

1 生産状況

1・1 世界のカーバイド生産状況

最初に世界のカーバイド生産能力をみると、1959年においては第1表の通り926万t、うちアメリカが170

第1表 カーバイド生産能力と生産(単位千トン)

		現 在				1~2年後予想	
		生 産 能 力		生 産 能 力		生 産 能 力	
		1958	1960	1959	1960		
ア メ リ カ	合 衆 国	815	1,030	1,200	1,381	(1963) 1,610	
	そ の 他	352		500			
	小 計	1,170		1,700			
ヨ ー ロ ッ パ	西 ド イ ツ	997	1,000	1,100			
	フ ラ ン ス	346	448	?	400		
	イ タ リ ー	320	400	400			
	ベルギー	45		100			
	イギリス	115		225			
	ノルウェー	80	100	165		280	350
	ソ 連 圏	1,400		1,600			
	そ の 他	797		1,010			
	小 計	4,100		5,000			
ア ジ ア	日 本	882	1,230	1,887		1,500	2,000
	そ の 他	618		563			
	小 計	1,500		2,450			
ア フ リ カ オ ー ス ト ラ リ ア		80		100			
		10		15			
	全 世 界	6,860		9,265			

* 電気化学工業株式会社副社長
カーバイド産業生産性海外視察団団長

万t、ヨーロッパ500万t、アジア245万t、その他11.5万tとなっている。日本は188万tで世界第1位にたっている。

1・2 アメリカのアセチレン生産能力(カーバイド換算)

つぎにアメリカのアセチレン生産能力は、第2表の通り建設中を含め、カーバイド換算216万tになって居り、カーバイド系と石油系の比率は64:36である。1963年の予想は265万tで、カーバイド系と石油系の割合は6分4分となる。



カリフォルニア大学校門

第2表 米国アセチレン生産能力(カーバイド換算)
(石油系アセチレンは逐年増加傾向)

	現 在	建設又は 計 画 中	合 計
カーバイド系	138万t	—	138(64%)
石油系アセチレン (カーバイド換算)	41	37	78(36%)
計	179	37	216(100%)

1963年の能力予想 { カーバイド 161万t 61%
(カーバイド換算) { 石 油 系 104万t 38%
計 265万t 100%

2 原料事情

2・1 電 力

御承知の様にカーバイドの主原料は、電力、石灰、炭素材である。アメリカのカーバイド用電力は非常に安い。われわれが最初に行ったパシフィック・カーバイド・アンド・アロイでは、KWH当たり72銭から1円8銭である。ナイヤガラ地区では、1円8銭から1円44銭、東海岸は高く、まず3円を限度にした電力

である。(第3表参照)

しかもこの電力は、日本のカーバイドメーカーが使っている電力とは非常に質が違い、定時電力である。殆んど1年中来る上に昼夜の変動もない、まことに立派な電力である。なお、これは州立か、連邦政府の経営によるもので、私企業から電力を買う場合には3円という値段もある様である。

イタリアでは2円61銭から2円90銭、ドイツでは2円57銭、ノルウェーでは1円以下のきわめて安い電力である。

第3表 電 力

原 料 面	単 価 (円/KWH)	備 考
ア ナ イ ヤ ガ ラ 地 区	1.08~1.44	最低 最高
メ リ カ フ ー バ ー ダ ム	0.72~1.08	
東 海 岸	3.60~4.32	
伊 M 社	2.61~2.90	火力
独 H 社	2.57	//
仏 カーバイド業会 { 旧工場 新工場	1.40~2.20 2.90	
諾 エ ル ケ ム { 旧契約 新契約	0.50~0.80 1.00	水力

2・2 石 灰

アメリカにおける石灰は非常に高く、石灰石(原石・山元)がt当り1,200円から2,000円、生石灰では4,740円から5,550円、それに運賃を入れると6,340円から8,000円になる。イタリア、フランスは4,000円位で大体日本と同じである。(第4表参照)

第4表 石 灰

	単価(円/t)	備 考
ア メ リ カ 原 石(山元)	1,200~2,000	} AIRCO 及び Midwestの場合 (代表例)
生 石 灰	4,740~5,550	
運 賃 込	6,340~8,000	
伊 生 石 灰	約 4,000	モンテカチーニ
仏 生 石 灰	約 4,000	

アメリカの石灰が高いのは、日本の様に原石からカーバイド迄の一貫した生産体系になっていないからで、山を経営するもの、石灰を焼くもの、カーバイドを製造するもの、と夫々経営が別々だからである。しかも彼等は、けっして自己の好まないサイズの石灰石は買わない。

日本の業者は、山元で原石を採掘自給しているものが多い。採掘した6割位はカーバイド用に向くが、あ

との4割はセメント工業などに向ける。之が石灰におけるアメリカと日本の違いである。こうして日本より3,000円も高い石灰を使ってカーバイドを作っている。しかし電力は日本より1円は絶対に安い。そうすると、カーバイドを1t作るのに要する電力量は3,000~3,300KWHになるから、電力代はt当たり約3,000円アメリカの方が安い。然しカーバイドt当たり石灰の原単位は1であるから、石灰費は3,000円アメリカが高い。従って日本に比較した場合、安い電力費と高い石灰費とが相殺されてとんとんになっている。

2・3 炭 素 材

炭素材は第5表の通りで、大体日本より少し安い。従って前述と合わせて、日本は炭素材の高い分だけ条件的に悪いということになる。

第5表 炭 素 材

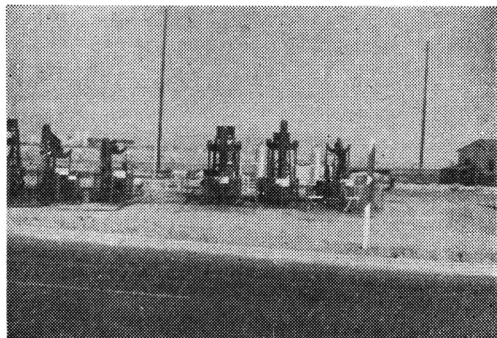
		コークス		オイル	ボイラー用炭	
		\$/S.t	円/S.t	\$/S.t	円/M.t	円/M.t
ア メ リ カ	西 海 岸	26	10,300	22	8,700	
	中 北 部 地 区(M)	20.36	8,100	13.92	5,500	
	//	24	9,500	14	5,550	
	中 部 地 区(A)	18~20	7,100 ~ 7,900			
伊	M 社	11,000 リ ラ ~ 14,000	6,400 ~ 8,110			
独	W 社	100 DM	8,600			
	H 社				42~42	3,600- DM 3,900
仏		80Fr	5,900			

3 欧米の立地条件

アメリカに於いては、太平洋岸は石灰石もあり炭素材も安い。しかも電力が安いので、当然カーバイド工業にとって有利であり、今後も続くであろう。シカゴ周辺でも、石灰、炭素材、電力に恵まれているから、これ又カーバイド地区である。ところがヒューストンを中心とするガルフ地帯(南部)は、電力が高く石灰石が少ない。それに石油系のものが豊富であるから、この地方では石油あるいはガスからのアセチレン工業が起るとことになる。

ヨーロッパにおいても同じ事がいえる。たとえばイタリアのテルニ地区では、石灰石も電力もあるが、天然ガスは少ないので、当然カーバイドをやることになる。これに対しミラノ地区は、電力は安くないが天然

ガスが多いので、これを利用することになる。



ロサンゼルス油井戸

要するにアメリカでもヨーロッパでも、夫々立地条件に適應した生産方式をもつことになるので、今すぐカーバイド工業を斜陽産業と考えているところはない。

4 価格関係

4.1 カーバイドの価格

第6表 カーバイド市価

	調査元	小口		大口		
		価格	円/M.t	価格	円/M.t	
アメリカ	パシフィック カーバイド	95\$/S.t	37,700	80\$/S.t	31,700	FOB 最低
	ラルフ パーソンス	7.5¢/lb	60,000			
	ミッド ウェスト カーバイド	100\$以上	40,000以上			
	リキッド カーボニック	145\$	57,500	70~120	28,600 ~47,600	
	//			69	27,400	
仏	ベルガルド			33~35フラン	24,200 ~25,600	
	カーバイド業会	43フラン	31,500	33~34	24,200 ~24,900	
英	I. C. I.	35£	35,300			200kgドラム入
諾	エルケム	800クローネ?	40,000?			

第7表 エチレンに対するアセチレンの対比価格

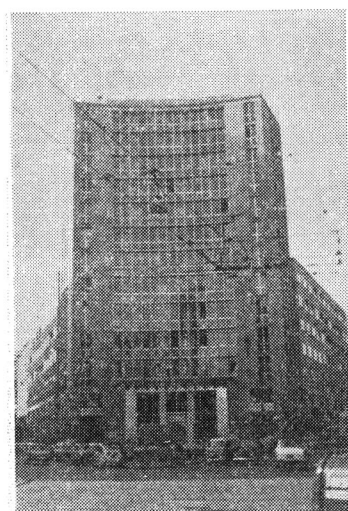
	調査元	エチレン		プロピレン		アセチレン		
			円/kg		円/kg		円/kg	
アメリカ	エアーリダクション	5~5.5¢/lb	40~44			10~11¢	80~87	高級アルコール用
	//					8¢以下	64以下	
	ルム マス			4¢	32			Sohio法原料
ラルフパーソンス			3	24				
	リキッドカーボニック	5¢/lb	40			9¢	72	
伊	モンテカチーニ					8¢以下	64以下	
独	ワッカ	5.5¢/lb	44			7¢	56	アセトアルデヒド用 精製費 13円/kg
	ヘキスト							

第8表 天然ガス価格

		工業用		井戸元 価格	
			円/m ³		
アメリカ	カリフォルニア		4.71	2.96	(マサチューセッツ) (テキサス)
	テキサス		2.03	1.27	
	全米平均		3.54	1.51	
	最高 (10 ⁶ m ³ /年以上)		8.69		
	最低 (//)		2.03		
伊	E N I 全国	6.5~7リタ	3.80 ~4.10		化学用 (沖取ナフサ価格とリンク, 斯業奨励) 燃料用 (石炭カロリーとリンク)
		13~14	7.50 ~8.10		
仏	Achitenchimie	0.08Fr	5.90		精製後

の通りである。アメリカの天然ガスは高いところで8円、安いところで2円ぐらいである。大体において

4円70銭~4円80銭ぐらいだろう。イタリーは天然ガスの値段が一番高い。カロリーにリンクさせて計算すると、家庭用とか燃料用は7円50銭から8円10銭である。然し化学工業に対しては産業振興のため3円80銭ないし4円10銭という半値の政策料



(イタリー) モンテカチーニ社

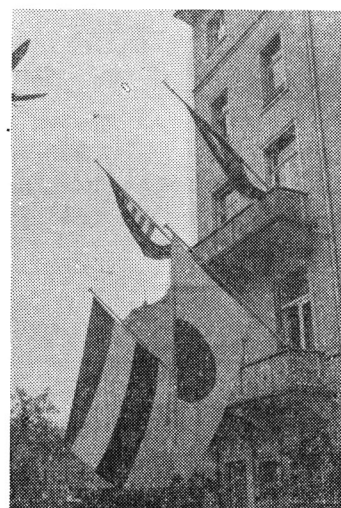
金をとっている。現在ミラノ地区に出ている天然ガスの3分の1は化学工業用で3分の2が燃料用その他になっている。フランスでは5円90銭である。天然ガスでも石油化学でも各国みなその特徴をいかして、企業を発展させる方向に向いている。

5 合理化の問題点

一般にアメリカのカーバイドメーカーは、カーバイドから出る副産物の利用に対して不熱心である。アセチレンを発生した滓も、電炉から出る一酸化炭素も、あまり利用していない。日本では密閉炉の廃ガスも利用するし、アセチレン発生滓はマグネシアクリンカーとかセメント工業に有効利用をはかっている。然し最近アメリカでもカルバートにあるエアリーダクションのカーバイド工場は、アセチレン発生滓の石灰を再び

電炉に戻して使用するようになった。従来はカーバイドが値段も高く売れているのでのんびりしたところがあったが、今日ではそうもしていられなくなったのであろう。

ドイツの場合は、ワッカーにしても、クナップサックにしても、ガスも利用しているし、またアセチレン



(ドイツ) ウィルスブルグホテル

発生滓もブリケットにして電炉に戻して使用している。日本ではアセチレン発生滓を再生して電炉に戻すことはやっていない。これは燃料が安いか高いかの問題である。日本でも燃料が安ければアセチレンの滓——消石灰をもう一度焼いて電炉に戻

すことが考えられるべきである。それに再生を使うことは石灰の品位が悪くなるのではないかと心配していたが、彼等はそんな事はないといていた。

又4.2項で、エチレンとアセチレンの比価を述べたが、問題はエチレンが今後日本においてkg当たり40円ないし44円で作れるかにある。川崎地区では今日60円台になったと聞いているが、40円は非常な努力を要する値段であろう。エチレンが40円ででき、300リッターのカーバイドが20,000円でできるならば、どちらでもよいということになる。

第9表 米国における石油化学との競争力

製 品	アセチレン	石 油 系		備 考
		エチレン	プロピレン	
アクリルニトリル			◎	
高級アルコール			○	エチレン5~6¢/lb. アセチレン8/1bでも
P V C				エチレン法は建設費と副生塩酸利用法に問題、大工場ではアセチレンと反応させて塩ビ
クロロブレン	◎			ブタジエンも利用も研究中
酢 酸		◎		大部分はエチルアルコール経由
酢 ビ P V A	◎			

われわれは自分の工場で原料から製品まで一貫した生産体制をとるならば、運賃も包装費もない、いわゆる生のアセチレンをカーバイド換算20,000円にすることは、必ずしもできない数字ではないと考えている。しかし日本のいずれの電炉からも、このようなものができるかといっているのではない。

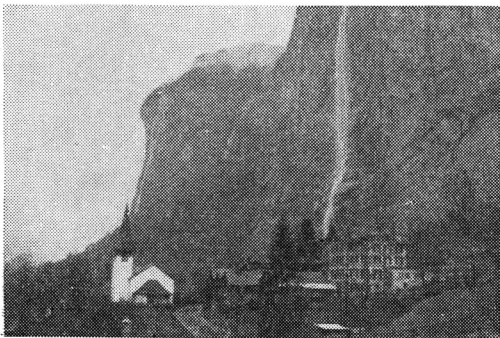
日本においても、今後ますます合理化をしなければならぬことが起こってくる。エチレンの価格もまた然りである。アメリカでは今日40円を基本にしているから、日本の石油化学、天然ガスの業者も40円に下げられるかどうかを考える必要がある。それにはやはり1つの大きな試練を経なければ、達成することができないと思っている。その間にカーバイド業者は、少なくとも自分のところの装置を合理化することで、これに立ち向かわなければならない。

要するに私どもが石油化学からくる製品を考える場合、あるいはカーバイド工場を作る場合を考えるときに、エチレンを40円で供給することができるかどうか、カーバイドを裸で20,000円で渡すことができるか、この2つの数字を一応基本においてどっちにするかを考えるとよいのではないかと。

6 アセチレン工業と研究

将来アセチレンはいるのか、いらぬのか、エチレンとか、プロピレンとか、今後いろいろなものが出てくるから、もうアセチレンはいらなくなるとなれば、立地条件も何もなし。しかしアメリカでは第9表のように現在のみている。酢酸ビニル、クロロブレンなどではアセチレンが有利であり、塩化ビニルではアセチレンからいく方法と、エチレンからいく方法との競合の問題があるが、副生塩酸利用の問題が解決されたときにエチレンによる方法が考えられる。

日本においても、アセチレンが更に伸びていくことは確かであろうと思うが、「一体アセチレンから今後何を作ったらよいか」と聞くと、アメリカでも、ヨー



(スイス) インターラーケン

ロッパでも「予言者みたいなことを俺達に聞くのか、そんなことが今からわかるか。これからどんなものが出てくるかわからんじゃないか」とやられた。

各国とも研究はよくやっていた。実際においてドイツなどの研究室の設備の立派であることに驚かされる。私はヘキストを見たときには、一寸お手あげではないかという感じがした。日本とは話にならない。ドイツの研究はがっちり1社でやれる。また化学会社が日本のように乱立してなくて、少数の会社が集約的にやっている。日本がこれに対抗するにはやはりコンビナートより手がないと思った。それもただのコンビナートでなく、一身同体になって強い結合をもったものでなければならない。

7 結 言

日本のカーバイド電炉の技術はどこにも負けない優秀なものである。現在新鋭の密閉電炉を使っているところもあり、小型のオープン炉を使っているものもあるが、今日の電炉は容量の大きいもので、しかも電力原単位の小さいものが望ましい。この点今後合理化の必要がある。外国ではほとんどが密閉式か、半密閉式であるが、廃ガスを利用しているところは少ない。しかし燃料の割り高な日本では、COガスを使うのは当然である。

外国の電気炉関係を見て、炉そのものについてはさほど感心しなかったが、労力をはぶく点の設備はやはり向うの方が進歩していると感じた。

カーバイドは日本における最高位の化学工業である。これを恰も斜陽産業の一ときめつけることは行きすぎた議論であると考えている。欧米のアセチレン工業を視察して、特にその感を深くしている。

(昭和36年9月5日受理)

増 井 賢*

近年の技術革新の速度は、まことにめざましいものであるが、文化のバロメーターといわれている紙について考えてみると、主原料は依然として木材である。1800年の昔、後漢の時代に紙が発明されて以来、原料面での根本的な革新は、今日に至るまでほとんど行われなかったといって、さしつかえないであろう。

しかも最近の木材の値上りは著しく、それに加えて原料の確保にも不安が感じられるようになって来た。

そこで、植物繊維とは全く別な原料から紙に近い性質のものが得られないかと云う試みが種々なされた結果、先に合成繊維紙が「第二の紙」として発表された。これは、従来の紙の植物繊維の一部または全部を、合成繊維でおきかえたものであって、繊維間は、適当な接着剤で接着している。

この合成繊維紙に次いで、最近ポリスチレンペーパーが話題となって来た。ポリスチレンペーパーが、合成繊維も含めて従来の紙と異っている点は、繊維状物質がおたがいにからみ合ったり、接着し合ったりしているのではなく、含泡性のプラスチックシートであるという点にある。このように、ポリスチレンペーパーは構造上従来の紙の概念と全く異っているにもかかわらず、性質や用途が紙と極めて似かよっているために、「第三の紙」と呼ばれているのである。

原料のポリスチレンは、エチレンとベンゼンとから合成される。いずれも石油化学をはじめ、近來のめざましい化学工業の発展とともに、最もポピュラーになった合成樹脂であり、過剰になった生産を打開するために、紙の方向に開拓されたものであって原料面の不安は考えられない。

またポリスチレンは、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンと共に、三大熱可塑性合成樹脂といわれており、コスト引下げの可能性も充分にある。わが国では、1960年のポリスチレン生産量は約22,000トンで、値段は260円/kgである。アメリカでは、同じく1960年には約7億ポンド生産され、値段は1955年には29セント/ポンド(232円/kg)だったものが、1960年には18セ

ント/ポンド(144円/kg)に値下り、他の目ぼしい合成樹脂のどれよりも安くなっている。

ポリスチレンペーパーの直接の原料であるところの、膨脹性ポリスチレンビーズ(Expandable Polystyrene Beads)の生産は、かなり古くから B.A.S. F., Monsanto Chemical Co., Dow Chemical Co., Koppers Co., Inc. などの有名な化学工業会社が手がけている。これらのビーズの従来の主な使い方は、予備発泡後、型に入れて加熱成型して、断熱材、浮子、包装用容器、充填物などの用途に向けられて来た。このスチレンフォームは、膨脹したビーズの集合体であるため、一つ一つのビーズが成型もはっきりと識別できる。さらにこれをスライス状に切って切断面をみると、おのおのの膨脹体はサイズもまちまちで、発泡度も一定していない。また膨脹体同志の界面の融合力も弱く、100 p.s.i. 程度の抗張力しかない。

一方ポリスチレンペーパーは、押出機に入れて一旦均一な溶融体としてから押出すために、非常に均一なシートになるために、抗張力は10倍くらいになる。

さらにポリスチレンペーパーは、押出機に入れる時に適当な発泡助剤を加えて、泡の均一化と微細化をはかるために、紙のようにしなやかなシートができてくる。発泡助剤を加えないならば、押出されたシートは硬くて脆く、表面は粗雑で、泡の状態も不均一で、ペーパーライクな持味はほとんど得られない。

発泡の状態を、写真1に示す。

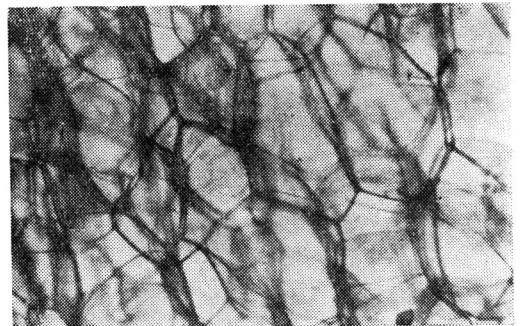


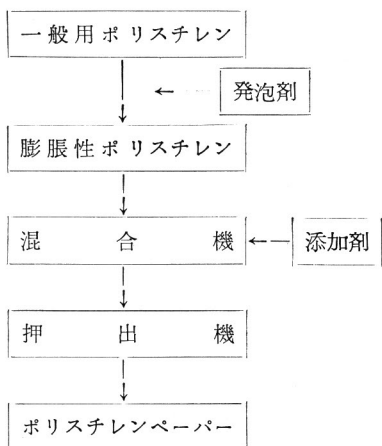
写真1 ポリスチレンペーパーの顕微鏡写真 (×250)

* 東亜燃料KK 中央研究所
原稿受理当時 国策パルプKK中央研究所

1. 製法の概要

第1図に例を示したように、まず一般用ポリスチレンに発泡剤を加えて膨脹性ポリスチレンをつくる。発泡剤としては、C₈~C₆の脂肪族炭化水素を用いることが多い。発泡剤の加え方には、重合する時に加えるものや、ポリマーに時間をかけて含浸させるものや、押出機の中で混合するものなどいろいろの方がある。普通は発泡剤を含んだ膨脹性ポリスチレンビーズに添加剤を加えて、シート状成型用の押出機に入れてシート状に押出す。

第1図 ポリスチレンペーパー製法概要



従来から市場に出ているスチレンフォームは、ビーズを予備膨脹した後、型に入れて成型したもので、発泡度の大きいものでは約60倍におよぶものもある。ポリスチレンペーパーは、物理的性状を良好に保つため7~14倍容程度の発泡にとどめるのが普通である。

またポリスチレンペーパー製造の際には、ビーズに適当な発泡助剤を加えて、泡の微細化と均一化をはかっている。発泡助剤を加えないならば、得られたシートは硬くて脆く表面は粗雑である。

2. 性質

(1) 密度

ポリスチレンペーパーの密度は、0.08~0.10 g/m³の範囲にある。ポリスチレンの密度は約1.05だから、これが7~14倍に膨脹してこのような軽い物質になる。写真1の顕微鏡写真からもわかるように、ポリスチレンの占める割合(黒い部分)は非常に少ない。

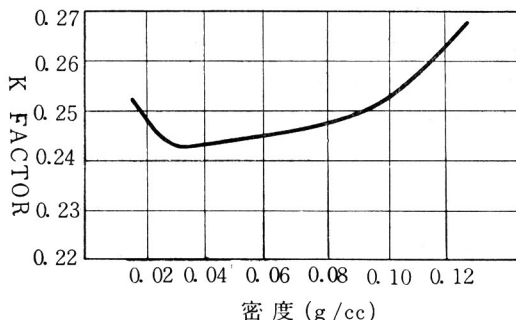
(2) 熱的性質

ポリスチレンペーパーは断熱効果がすぐれている。写真1に示される様に、泡は独立気泡であるため熱伝導率は非常に小さい。比重をいろいろに変えて測定した熱伝導率の値(Kファクター[B.T.U./(Ft)²](ks)

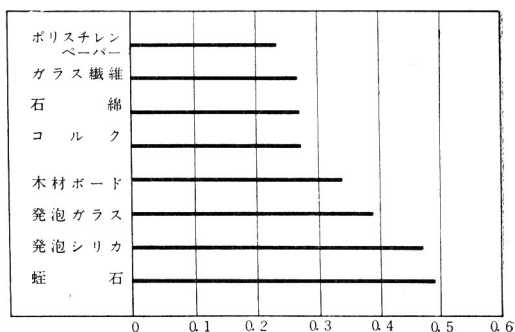
(°F/in))を第2図に示す。比重0.09で約0.25のKファクターである。

また第3図に種々の保温材のKファクターを、ポリスチレンペーパーのそれと比較して示す。多くの保温材の中でも、ポリスチレンペーパーは最も熱伝導率の低い部類に属することがわかる。

第2図 K Factor の密度の関係
(24°Cの場合)



第3図 種々の保温材の K Factor



K. ファスター [BTU/(Ft)²(hv) (CF/in)]

第1表 ポリスチレンペーパーの機械的性質

試料		PSP6ミル	PSP10ミル	PSP20ミル	PSP40ミル	PSP50ミル
米坪	g/m ²	21.0	22.1	36.4	81.9	120.3
厚さ	mm/100	13.3	16.5	40.0	71.8	131.8
緊度		0.16	0.13	0.09	0.11	0.09
破裂強さ	kg/cm ²	0.5	0.8	1.2	1.2	2.0
比破裂強さ		2.4	3.6	3.3	1.5	1.6
引張強さ	T	1.6	1.8	2.6	3.4	5.2
	Y	1.2	1.3	2.4	3.0	5.2
断裂長	T	5.0	5.4	4.8	2.8	2.7
	Y	3.8	3.9	4.4	2.4	2.6
伸び	T	4.6	7.1	10.8	3.7	5.5
	Y	5.7	6.3	7.1	4.2	4.9
引張強さ	T	5	5	2.6	3.2	
	Y	6	4	2.3	2.8	
比引張強さ	T	2.4	2.3	7.1	3.9	
	Y	2.9	1.8	6.3	3.4	
引張強さ	T Y 比	1.3 : 1	1.4 : 1	1.1 : 1	1.1 : 1	1.0 : 1

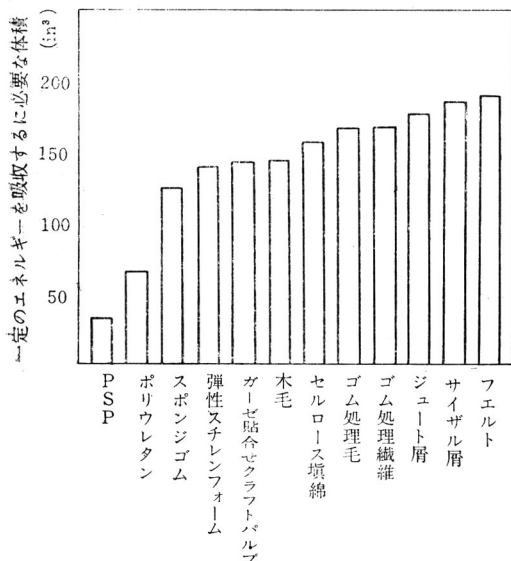
このほか、 -60°C 附近までポリスチレンペーパーの物理的性質に大きな変化を示さないことは、すぐれた特徴であるが、昇温して 80°C を越えるとポリスチレンの軟化点に達するので熱収縮が始まる。

(3) 機械的性質

ポリスチレンペーパーの機械的性質をまとめて第1表に示す。非常に低い緊度にもかかわらず、かなり良好な性質を示す。

クッション性は、圧縮に対するエネルギー吸収量で示される。第4図に各種クッション材の一定エネルギーを吸収するために必要な体積比較を示す。ポリスチレンペーパーはクッション性がすぐれていることが明瞭である。

第4図 各種クッション材の一定エネルギーを吸収するために必要な体積比較



(4) 電気的性質

誘電率は 25°C で1.1である。誘電正接は $20\sim 60^{\circ}\text{C}$ で0.02%で紙の10分の1である。紙の誘電率は6~7である。絶縁破壊電圧は23 kv/mmである。

表面抵抗は $10^{10}\sim 10^{13}\Omega$ で静電気を帯び易いが、適当な帯電防止剤で $10^6\sim 10^7\Omega$ にすることができる。

(5) 化学的性質

普通のポリスチレンと同じく酸、アルカリ、アルコール類には強い。しかし塩化メチレン、四塩化炭素、アセトン、ベンゼン、トリエン、醋酸エチルなどには容易に溶解する。

(6) 耐水性

ポリスチレンが非常に疎水性の構造であること、独立気泡のため毛細管現象など超えないことなどから、吸

水率は非常に小さい。吸水率は、48時間水中に浸漬して約1%である。

透湿率は、10ミル厚さで 23°C において(TAPPI規格) $28\text{ g/m}^2\ 24\text{ hrs}$ であった。

3. 用 途

(1) シート状製品

ポリスチレンペーパーは特に処理をほどこさなくてもそのまま印刷できる。それ自体が美しい光沢をもっているので印効果は良好である。しかし表面のムケが起り易いので、あまり高粘度のインキは使用できない。またインキの吸収性がなく、耐溶剤性もとほしいので、実際操作の場合にはこれらを念頭に入れて行うべきである。印刷物は、カレンダー、広告、名刺、包装用紙などに好適である。

そのほか、ルーフィング、テープ、ドアの中芯などにも特有の用途がある。

(2) エンボス製品

ポリスチレンペーパーは容易にエンボス加工である。美しい地肌は、エンボスの効果を一段とひきたたせるので、壁紙や包装用紙として広い用途が期待される。

(3) ラミネート製品

紙や他のプラスチックフィルムとのラミネートができる。接着剤は種々のものを使うことができるが、溶剤系のは溶剤に対する耐薬品性を注意すべきである。またポリスチレンペーパーは非多孔質であるため、特に他のプラスチックフィルムとラミネートする時には、乾燥型の接着剤を使った場合溶剤や分散媒の乾燥に留意しなければならない。適当な開放時間をおくとか、蒸発の通路をつけてやる必要がある。

ラミネート製品は、いろいろな印刷物や包装材料などの用途が予想される。

(4) 真空成型製品

ポリスチレンペーパーのシートは容易に真空成型により種々の成型品をつくらることができる。成型に当たっては、熱伝導率が低いためなるべく両面加熱方式を採用し、時にはプラグアシストも必要である。

成型品には、アイスクリーム、カップ、ジュースやビールのコップ、皿、鉢、包装材料に好適で広い需要がある。

(5) 箱、袋状製品その他

印刷、エンボス、ラミネートなどを併用して、ポリスチレンペーパーは箱や袋にすることができる。そして菓子や化粧品等の包装、また冷凍食品、耐湿包装などに向けることができる。

また、お祭の飾りつけや造花なども有望な用途である。

クッション性がすぐれているので、電気部品やガラス製品など繊細でこわれ易いものの包装にも好適である。軽量であるという点も送りコスト節減に役立つ。

耐油性があるのでバターなどの包装にも向いてい

る。

この他建材としての使用も期待できる。軽くて断熱性があるため、壁材、屋根材、麻材などに使って好適である。ただ易燃性の点が問題であるが、難燃性にするための方法はいろいろと研究されており、まもなく解決するであろう。

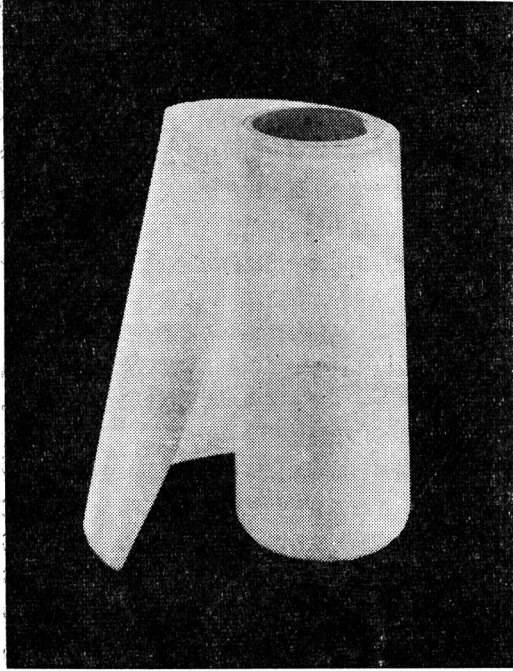


写真2 ポリスチレンペーパーの巻取

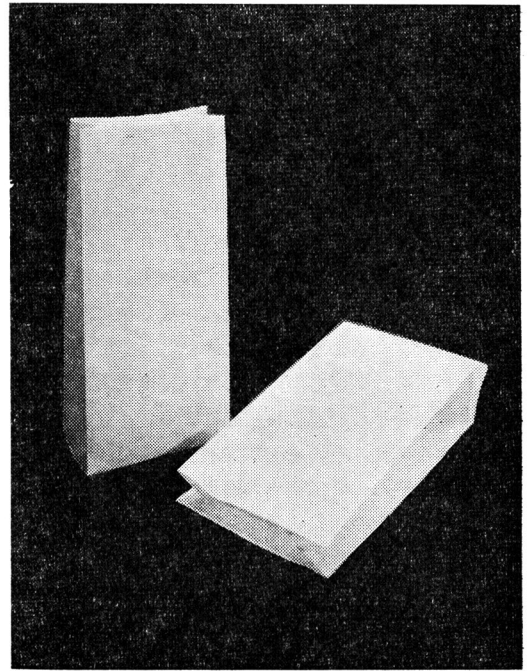


写真3 ポリスチレンペーパー 袋状のもの

写真2に示したのは普通の巻取り、写真3はエンボス加工して袋状にしたもの、写真4は真空成型品である。

4. むすび

以上ポリスチレンペーパーについて概説した。数々のすぐれた性質のある一方、帯電性や表面の磨擦抵抗が大きいなどの問題もあるのであるが、何分にも新製で品あって、今後に大いに期待して頂き、読者諸賢の御批判と、御指導にまつべきものと考え次第である。

追記

スチレンペーパーの見本を添附する予定であったが、諸般の事情の変化のため添附出来なかったのを、お詫び致します。

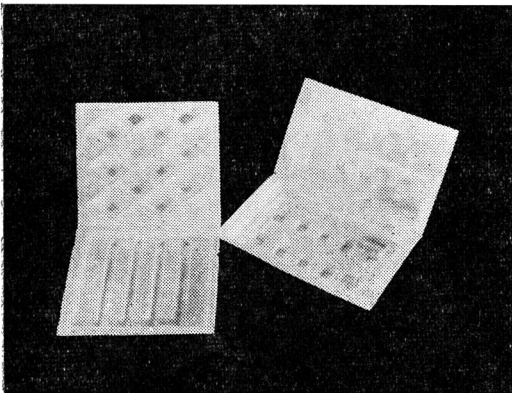


写真4 ポリスチレンペーパー真空成型品

晶出操作と晶出装置設計について

(そのI) 晶 出 操 作

(昭和36年11月10日受理)

豊 倉 賢*

1. 緒 言

晶出は化学工業においてはなほ重要な単位操作であるが、この現象は作用因子が非常に多くしかもそれらが複雑に関連し合っているため研究し難く、近年まで化学工業的研究成果は余り得られていなかった。

しかし最近各方面の研究が進むにつれて晶出に関する研究も進歩し、従来固体としての精製分離操作法の一つとしてのみ考えられていた晶出操作法はその適用範囲が拡大されるようになってきた。

すなわち最近金属方面において高純度物質を得るために熔融金属からの連結再結晶によるゾーンメルテング法が注目され、その理論が発展してきた。³⁴⁾³⁵⁾³⁹⁾ この操作法の化学工業への適用も次第に研究されるようになり、その結果化学工業における新しい操作法が生まれれてきた。石油工業においては現在メタ・パラキシレンのように蒸溜法によっては分離困難な分離に用いられるようになってきている²⁵⁾⁵¹⁾。またアメリカでは需要の増大している都市上水の源として海水が問題になっており、それからの水の精製分離法とし晶出操作が大規模に研究されている²⁰⁾⁴⁴⁾。蒸溜法に精製分離法と晶出法による精製分離法を比較してみると、一般に気化の潜熱は固化の潜熱より非常に大きく、その点のみから考えると晶出操作は非常に安価に精製分離操作法とみることができる。従来から化合物においては市場における商品価値より固体として取り出すことが要求される場合がある。その方法としては一般に噴霧乾燥による固化法や高温加熱状態からの粒状化法および晶出法の三つの方法が考えられていた。これらの操作法において、その操作費からみると晶出法は必ずしも最も安価なものではないが、製品の商品価値を左右する硬度、粒径分布、純度、密度らを考え、また固化後の処理費をも考慮に入ると最も有力な固化法として考えられている。以上のように晶出操作は非常に重要な単位操作であり、将来ますますその適用範囲は拡張されてゆく分野である。ここではこれら各方面への適用の基礎となり、現在製塩、精糖、肥料らの化

学工業において大規模に操作されている晶出について扱う。この分野の晶出においては一般に粒径分布が均一に揃ったしかも大きなもので、形状純度の比較的良好な結晶が短時間に大量に得られることが望まれる。そのためには結晶の生成、成長機構をよく知り、それから合理的な操作法および晶出装置を考えることが妥当である。第一部においては晶出理論とその理論に基づいた晶出操作条件の設定について扱い、次号の第二部において実際の晶出装置を中心に現在どのようなものが用いられ、それらはどの点に注意されながら設計され、またスケールアップされるべきかについて扱う。

2. 晶出の基礎概念

晶出現象が起る場合には過飽和状態にあることが必要である。この過飽和状態における溶質分子の衝突は、結晶の成長となるが結晶の存在しない場合には過飽和度が、ある値を越えるまでは変化がみられず、ある値を越えると微小結晶が発生しそれが成長することが観察されている。このように晶出は過飽和状態によって異なる二つの現象を示すので以下それらについて扱う。

2.1. 結晶核の生成と過飽和溶液の過飽和度

従来溶解度と結晶粒径との間の関係は理学的に研究され図-1に示すような測定結果が得られており、ある微小粒径の結晶と平衡にある溶液の濃度は飽和濃度より高いことを示している²⁶⁾。この溶解度からの考察によっても Ostwald³²⁾が提出し、Miers²⁸⁾²⁹⁾らによって実証された準安定域、不安定域の概念は了解出来る。すなわち飽和濃度(粒径 ∞ に相当する溶解度)よ

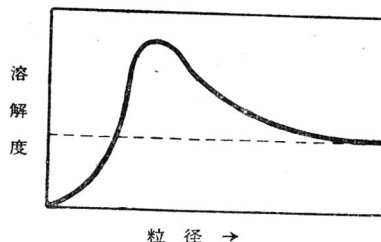


図-1 結晶粒径と溶解度

* 早稲田大学大学院理工学研究科

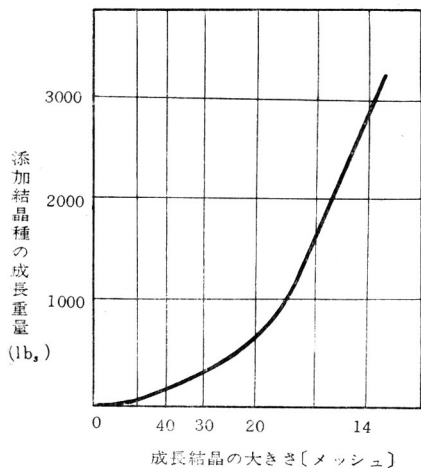
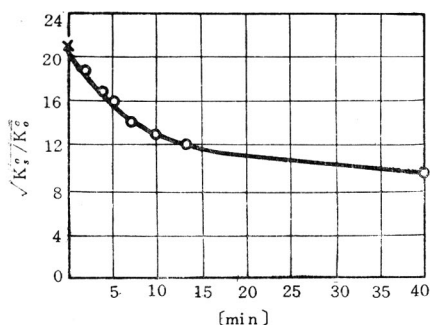


図-2 140 メッシュの KCl の結晶 1 ポンド投入時の生成結晶の最終重量を大きさとの関係³¹⁾



- Ba(NO₃)₂ と Na₂SO₄ の直接混合より⁴⁹⁾
- × S₂O₈⁼ + 2 S₂O₃ → S₂O₆⁼ + 2 SO₄⁼ の反応によって SO₄ を徐々につくった場合の SO₄⁼ と Ba⁺⁺ の反応による²³⁾

図-3 Ks⁰/K⁰ と結晶発生までの待ち時間の関係

り僅かに濃い濃度においては新しい微小結晶を発生することなくとどまることができ、そこに結晶種になり得るものが存在するとその結晶は成長する。この過飽和度がある値を越えると微小結晶を発生するようになる。この時限界になる過飽和濃度に対して過飽和曲線を考えることが出来る。晶出操作において微小結晶が多数発生することは急激な過飽和度の低下を示し、大きな結晶をつくるのに不適當である。得られる結晶の大きさと結晶種の量との間には 図-2 に示すような関係があって、充分大きな結晶を得るためには過剰結晶種を避けることが大きな問題になっている¹²⁾³¹⁾。過剰な微小結晶の生成を防ぐためには晶出操作を過飽和

曲線より小さな範囲で行うことが必要であり、そのために過飽和曲線を求めることが重要である。これについては Von Weierm⁴⁹⁾, La Mer²³⁾, Young⁵⁴⁾⁵⁵⁾, Mc Cabe⁴⁶⁾らが理学的にまた工学的に研究している。その結果、図-3 に示すように待ち時間の長いほど小さな過飽和度で結晶の現われてくることを示し、また攪拌、振動などの機械的作用、結晶種の量および大きさ、過飽和度をつくるための冷却速度によってもその範囲が異っていることを示しており、現在は Miers らの示したような定った過飽和曲線は存在せず、むしろ Schoen⁴¹⁾の述べているように種の表面、過飽和生成速度、機械的作用などの因子によって影響される過飽和曲線が考えられている。

過飽和状態について少し詳細に扱ってみる。過飽和度についての考察は微小結晶の生成と結びつけねば理解することが出来ない。ここで結晶が生成するときの自由エネルギーの変化を考えてみる。結晶が球形であると仮定すると La Mer²²⁾ によって計算されているように次式で表わされる。

$$G = 4 \pi \sigma \left\{ r^2 - \frac{2}{3} r^3 - \frac{r^3}{r_c} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで r_c は臨界半径である。この r に対する G の変化は (1) 式より (2) 式のようにになる。

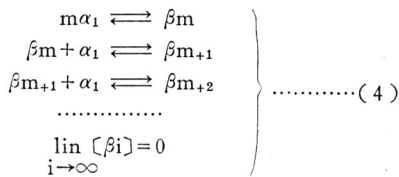
$$\frac{\partial G}{\partial r} = 8 \pi \sigma r \left\{ 1 - \frac{r}{r_c} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

r > r_c の場合は (2) 式より ∂G/∂r < 0 となり、結晶粒子半径の増大は自由エネルギーの減少を示し、そのままの状態では結晶が成長してゆくことを示している。また r < r_c では ∂G/∂r > 0 となり結晶粒子半径の減少が自由エネルギーの減少を示し、結晶粒子は溶解してゆくことを示している。この結晶の臨界半径 r_c に対しては Thompson の公式²¹⁾によって湿度 過飽和度 ΔT との間には (3) 式の関係が存在している。

$$r_c = 2 \sigma v T / Q \Delta T \dots \dots \dots (3)$$

この式から明らかなように過飽和度が大きくなると臨界半径 r_c は減少する。Preckshot³⁷⁾ らは塩化カリにおいて飽和温度が 49.45°C の溶液を 40°C, 35°C, 20°C に保ったときの臨界の大きさは一辺がそれぞれ 30Å, 19Å, 14Å である立方体と計算している。

微小結晶の生成機構については Becker²⁾, Turm-bull⁴⁷⁾, La Mer²²⁾, Kantrowitz¹⁹⁾ など多くの人が扱っている。その考えは溶質分子相互の衝突に基づいており、凝縮系において次のように扱われている。過冷却状態を数分子会合したものが存在する均一系としそれらの間には次のような関係があると考えた。



ここで α_1 は α 相の単一分子であり、 β_i は i 個の分子を含む β 相の核であって、 β_m は β 相の最小核を表わし、 i が m より小さい範囲の i をもつ集合体は核になり得ず消滅し、また大きさ無限大のものは存在しないと考えた。そこで $\beta_i + \alpha_1 \rightleftharpoons \beta_{i+1}$ になる反応に絶対反応速度理論を用い、 i に対して臨界の大きさの条件を入れて近似計算すると結晶核生成速度は (5) 式で表わされる。

$$\text{結晶核生成速度} \propto e^{-G/kT} \dots\dots\dots (5)$$

G は結晶核生成のために必要な活性化の自由エネルギーであり均一系からの生成においては (6)²²⁾ 式また不均一系においてはそれぞれの場合において (7)³⁶⁾ 式 (8)⁵⁰⁾ 式が算出されている。

$$G = \frac{16 \pi M_a^2 \sigma^3}{3 \rho^2 (\Delta F_B)^2} \text{ (均一系) } \dots\dots\dots (6)$$

$$G = \frac{\pi M_a^2 (2 \sigma_{SBLB} + \sigma_{SASB} - \sigma_{SASB})^3}{3 \rho^2 (\Delta F_B)^2} \dots\dots\dots (7)$$

(他物質表面上の半球形核生成 (7) 式)

$$\begin{aligned}
 G = & \frac{16 \pi M_a^2 \sigma^3_{SBLB}}{3 \rho^2 (\Delta F_B)^2} + 4 \pi (r_0^2 \sigma_{SASB} - \sigma_{SASB}) \\
 & - \frac{4 \pi \rho (\Delta F_B) r_0^3}{3 M_a} \dots\dots\dots (8)
 \end{aligned}$$

(球形の他物質上への核生成 (8) 式)

晶出操作で重要な過飽和曲線を考えるとき問題になるのは r_c の大きさ、すなわちミクロ的には溶液内で不均一になっているとみられる m 個の分子の集団であり、これは Thompson の公式より温度過飽和が大きくなれば r_c は小さくなり従ってこの臨界の大きさにおける分子数 m は小さくなる。 m が小さくなれば分子の衝突により m を越える分子集団の出来る確率は大きくなる。またこの m を越える数の分子集団の出来る確率は機械的作用、冷却速度および待ち時間の長さによって変わってくることは容易に理解出来る。これらの因子は晶出装置の装置特性や操作法と密接な関係があるので許容過飽和の大きさは装置特性などと結びつけて考えねばならない。晶出装置においては夫々装置に特有な過飽和度の変化特性をもっている。その代表的な形状は 図-4³¹⁾ に示す如くである。その過飽和度はそれぞれ特有な周期をもっており、その振巾の大きさと周期の長さは許容過飽和度と関係がある。また

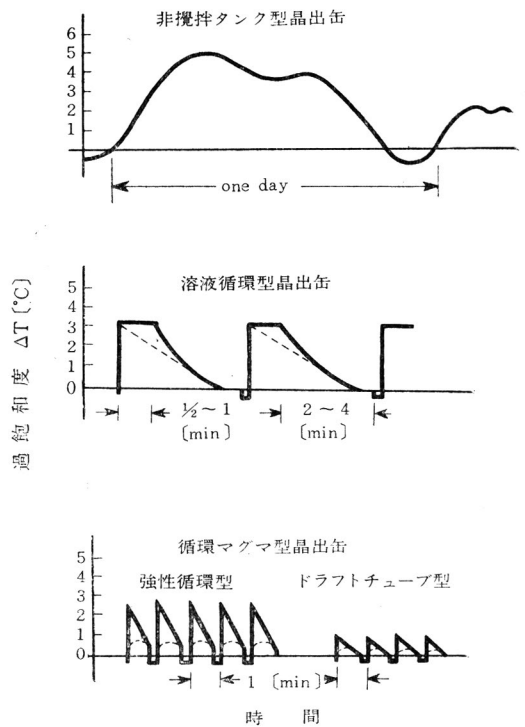


図-4 種々の型の晶出缶内における時間に対する過飽和度の変化

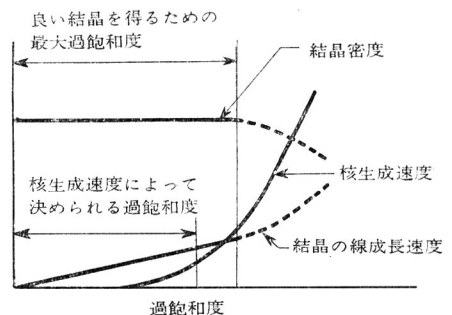


図-5 過飽和度と結晶密度、核生成速度および結晶の線成長速度の関係⁴⁰⁾

成長速度は過飽和度が大きくなるにつれて速くなる。一般に結晶成長速度が速くなると結晶の質は低下し易くなる。これは成長が速すぎるために結晶周囲の母液の除去が不完全となり母液などの内部包含となったり、結晶格子配列の乱れのためと考えられている。これら結晶の品質、結晶成長速度および核生成速度と過飽和度との間には 図-5 に示すような代表的な形状の関係が存在している。この図より概念的には許容過飽和度の範囲を限定することが出来る。実際の晶出操作においては許容過飽和度の範囲が 60°F ないしそれ以上

上になることもあるが、一般には2~3°Fで場合によっては0.5°Fぐらいのこともある¹⁵⁾。この操作過飽和度の範囲が大であればある程装置費や操業費は安価にすませることが出来る。また添加物が加えられる場合に許容過飽和度の範囲が影響されることがある¹⁶⁾。それらについては現在一般理論は提出されておらず、個々の系について特有の性質を実験的に求めねばならない。

2.2. 結晶成長

実際の晶出操作において重要なことは晶出装置内の結晶の成長量であり、結晶の単位時間内の取量について考慮する場合には結晶成長速度が重要な問題となる。結晶の成長機構については古くから研究がなされ、すでに Berthoud⁴⁾によって溶液内から結晶表面までは Fick の法測による拡散理論、また表面における晶出現象を一次反応と考えた(9)式が提出されている。

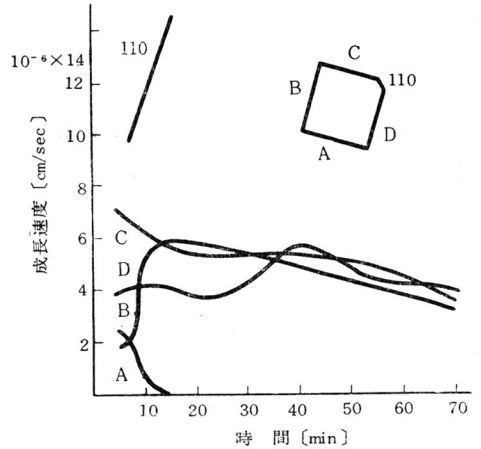
$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dW'}{d\theta} = \frac{\Delta}{Dm(C-C_0)} + \frac{1}{F_R(C-C_0)} \dots \dots \dots (9)$$

その後 Miers²⁷⁾, Berg³⁾, Bunn⁷⁾⁸⁾らの実験や Amelinckx の理論¹⁾によりそれらの機構が明らかになってきた。そこで過飽和溶液内に結晶種が存在する場合について考えてみる。まず結晶表面に溶質が晶出し、その結果徐々に結晶周辺の濃度は低下する。そのために結晶周辺に濃度勾配ができそれによって結晶から十分離れた濃度均一と考えられる部分からの拡散が起り、溶質は結晶表面に次々に晶出する。この時の結晶表面濃度は Miers²⁹⁾が光線の生反射角を用いて測定しており、表-1に示す如くその表面濃度はその温度における飽和濃度より高いことを示している。その後 Bunn⁷⁾は結晶周辺の濃度分布と結晶成長速度の関係を塩素酸ソーダの水溶液において実験し 図-6の如き結果を得た。すなわち結晶成長速度は一つの角を溶解することによって得られた(110)面の成長が速く、また各面の成長速度は時間に対して一定でなく変化し

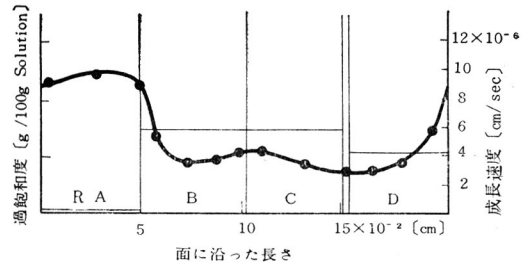
表-1 結晶表面における溶液濃度²⁹⁾(14°C, %)

塩	飽和溶液の濃度	結晶と接している層内の溶液濃度
カリ明礬	8.5	9.3
NaClO ₃	47.36	47.73
NaNO ₃	47.65	48.88

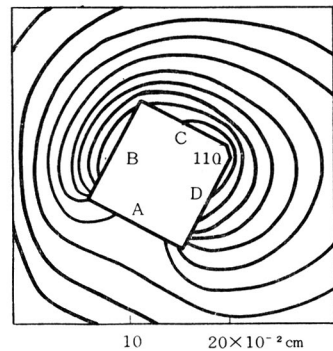
ており、結晶表面の濃度は余り成長速度に関係なく、むしろ結晶周辺の濃度勾配が成長速度と密接な関係をもっていると結論している。このことは塩素酸ソーダの晶出のための活性化の自由エネルギーが約4kcal/mol⁵⁶⁾⁶¹⁾で一般に拡散のための活性化の自由エネルギーと



(a) 各面の成長速度



(b) (a)図の13分経過時における面に沿った過飽和度と成長速度



(c) (a)図の13分経過時における結晶種周辺の濃度分布

図-6 NaClO₃結晶の成長速度と結晶表面における溶液濃度(3.36g/100g Solu)⁷⁾

ほぼ同程度であるので、この系は拡散段階が支配的であることは想像出来、この結果このように結晶周辺の濃度分布が成長速度に特に関係するという実験結果が得られたと考えられる。Amelinckx¹⁾はこの拡散段階の現象に対して Fick の法則を適用し、表面晶出速度を表面濃度と飽和濃度の差に比例すると仮定して結晶周辺の濃度分布を (10) 式

$$C_x = C_\infty - \frac{aFr}{Dm} \cdot \frac{(C_\infty - C_0) \ln \Delta/x}{1 + \frac{Fr \cdot a}{Dm} \ln \frac{\Delta \cdot \cos \theta'}{a}} \dots \dots \dots (10)$$

のごとく表わした。この分布は 図-7 に示すごとく Bunn らが考えたものとはほぼ同じものである。彼は更に表面上の位置と濃度勾配の大きさの関係をみるために (10) 式を変形し、その結果から結晶面の中央部が一番濃度勾配の大きいことを示し Bunn⁸⁾らの実験結果同様結晶の中央部の晶出が他の部分より大きいと説明している。このように結晶周辺の濃度勾配は成長速度に大きな影響を与えているので結晶周辺の溶液に移動が起ると濃度勾配の変化がおき、その結果当然結晶成長速度に大きな影響を与えると考えられる。これらについての研究は McCabe²⁴⁾, Hixson¹⁷⁾らによりなされており、低流速域では一般に流速の増大につれて成長速度は速くなっている。筆者⁶¹⁾らの測定結果によると塩素酸ソーダ系の単晶種の実験において 図-8 に示するような関係となっている。また Hixson は硫酸銅や硫酸マグネシウムの系において拡散による物質移動係数 Fd を (11) 式のように定義し、従来からしばしば用いられている無次元式 (12) に適用して実験結果を整理し 図-9 に示すような結果を得ている。

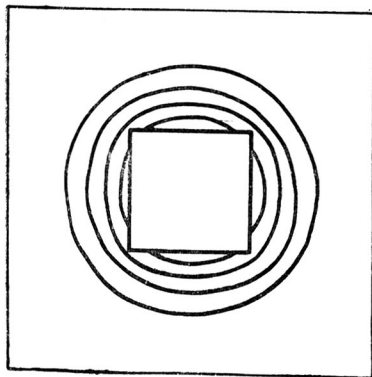


図-7 各面が同じ結晶成長をする場合の結晶周辺の等濃度線図

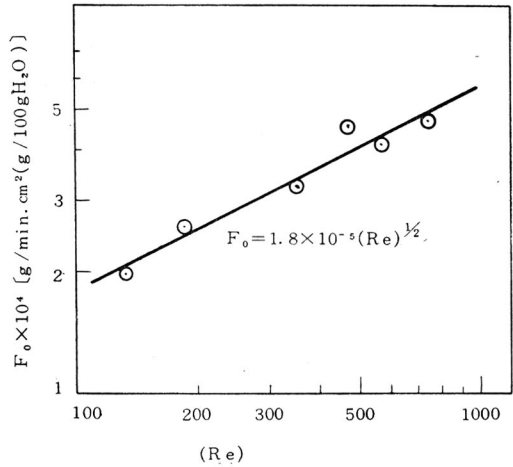


図-8 $F_0 - Re$ の関係, 20°C 塩素酸ソーダ系の単晶種実験結果⁶¹⁾

$$F_d = \frac{\left(\frac{M_b}{M_b - M_a} - C_f \right) \int_{C_\infty}^{C_f} \frac{dc}{M_b - M_a} - C}{(1 - C_f) \int_{C_\infty}^{C_f} \frac{dc}{1 - C}} \dots \dots \dots (11)$$

$$(sh) \propto (Re)^{0.6} (Sc)^{0.3} \dots \dots \dots (12)$$

しかし流速が大きくなると結晶周辺の濃度境界層の厚みが薄くなり結晶表面における晶出が支配的になってくる。これについては Amelinckx¹⁾ が溶液内の溶質の速度分布を Maxwell 分布をしていると仮定し、また溶質の結晶表面における晶出速度を溶質分子の運動によっておこる衝突からの付着速度と分離エネルギーから考えた溶質の分離速度の差として晶出速度式 (13) を誘導した。

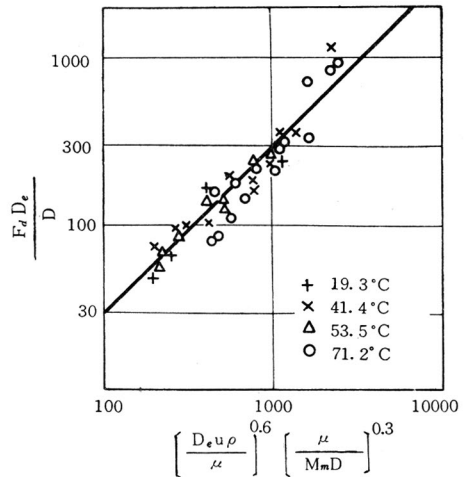


図-9 硫酸銅の系における (12) 式より算出した値の相関関係

$$\frac{1}{S} \frac{dw}{d\theta} = \frac{1}{4} (c_s' \bar{u}_s - c_0' \bar{u}_0) - \frac{ma}{\tau S_{hkl}} \left(e^{-U_s/\kappa T} - e^{-U_0/\kappa T} \right) \dots\dots\dots(13)$$

ここでは溶質の平均流速、Uは分離エネルギー、添字Oはそれぞれ飽和時および過飽和時を表わす。U_sを飽和濃度C₀'付近のC_s'に対する値と考え、Taylor展開しその第一近似をとり、また平均流速 \bar{u}_s も \bar{u}_0 に近似的に等しいと考えて \bar{u} で表わすと(13)式は(14)式になる。

$$\frac{1}{S} \frac{dw}{d\theta} = (C_s' - C_0') \left\{ \frac{1}{4} \bar{u} - \frac{\sigma_{mac} e^{-U_0/\kappa T}}{\tau S_{hkl}} \right\} \dots\dots\dots(14)$$

この(14)式に対して、Cartier¹³⁾は(15)のような近似仮定をたてた。

$$\left. \begin{array}{l} \text{平均流速 } \bar{u} \propto T^{1/2} \\ \sigma' = A - B/T : A, B \text{ は常数 } e^{-U_0/RT} \\ \text{は温度に対して減少するが、} T_0 \text{ も減} \\ \text{少しその結果 } ma e^{-U_0/\kappa T} / \tau S_{hkl} \text{ は近} \\ \text{似的に一定} \end{array} \right\} \dots\dots\dots(15)$$

$$e^{\sigma'(C_f - C_0)} = 1 + \sigma'(C_f' - C_0')$$

その結果(14)式は(16)式に示す如くなる。

$$\frac{1}{S} \frac{dw}{d\theta} = \left\{ e^{(A-B/T)(C_f' - C_0')} - 1 \right\} \left\{ A'T^{3/2} + B' \right\} \dots\dots\dots(16)$$

この式に対してイタコン酸およびクエン酸の結晶成長速度が流速 2 feet/sec 以上では両者ともほぼ流速に関係なく一定になることを実験的に示し、このときの値を表面晶出速度として(16)式と比較してよい一致を得ている。

現在化学工業的分野からみた晶出機構は以上のように拡散段階と表面晶出段階の二つの現象が直列的に起っていると考えられている。そこで結晶成長に影響を与える因子を考える場合にはこの一方か両方にどのように影響するかを調べればよいことになる。そこで次にそれらの因子について扱う。

3. 結晶成長速度に影響をおよぼす重要な因子について

3.1. 微小結晶の生成に影響を与える因子

微小結晶の生成機構を議論するために Young⁵⁴⁾55) Mc Cabe⁴⁶⁾, Von Weimarn⁴⁹⁾らの実験を扱った。この時、待ち時間や機械的エネルギーの作用などは重要な因子であることはわかる。これらは微小結晶核生成時の自由エネルギーの変化を扱うときに問題になる臨界の大きさに関係している。この臨界の大きさという点

に着目すると溶質以外の物質の影響も考えられる。それは第三物質の存在がその臨界の大きさを越えることを容易にさせる場合であって、これについては Reiss³⁸⁾らの考えている溶媒などが考えられている。第三物質の作用については、Preckshot³⁷⁾らが塩化の影響を調べ表-2に示すような結果を得ている。Turnbull⁴⁸⁾らも結晶形や結晶格子間隔の同じ化合物は微小結晶の生成に効果的であることを示している。

表-2 KClの微小結晶生成のための活性化エネルギー (Gram Cal/Gram Mole) 飽和温度 49.45°C 添加結晶 pbSe, pbTe, SnTe, SnTe, pbS の場合

	温 度 (°K)				
	(318.2)	313.2	308.2	303.2	(297.2)
pbSe	(9,200)	1400	560	320	(220)
pbTe	(14,000)	2900	1200	610	(230)
SnTe	(24,400)	5090	2000	1100	(570)
pbS	(30,600)	6400	2500	1300	(720)
none	(35,300)	7400	2900	1500	(830)

3.2. 結晶成長に影響を与える因子

結晶周辺の溶質の拡散に影響を与える因子は濃度境界層の厚みが考えられる。これは溶液の流動速度により影響をうけることは前に扱ったが、また第三物質の添加や混合溶媒を用いた溶媒組成の変化による粘度の変化によっても影響を受ける。Jenkins¹⁸⁾は硝酸アンモンと尿素の系に対して混合溶媒を用いた場合の結晶成長速度係数への影響は(17)式で表わされる関係があることを示した。

$$F_0 = \text{const} / \mu^{0.59} \dots\dots\dots(17)$$

添加物の影響としては結晶形に影響を与えるものが多く報告されている⁶⁾¹⁶⁾。これらのうち有機物質は無機物質より一般に濃度稀薄の状態で作作用する。これらの作用機構については結晶格子間距離、結晶形の類似などがあげられているが、一つの目安にしか過ぎず、そのみにて論じることが出来ない。現在晶出に作用をおよぼすと考えられる物質の数は非常に多く報告されているが、それらの間には適格な理論はまだ確立されていない。Whetstone¹¹⁾⁵²⁾⁵³⁾は染料の晶出に対する作用について多くの研究をおこない、スルホン基など特殊基の作用や偏光による作用面の状態について定性的な報告を行っている。また Slavnova⁴³⁾は硝酸バリウムや硝酸ナマリの晶出に対するメチレンブルーの作用を調べ、メチレンブルーの濃度が結晶表面の作用

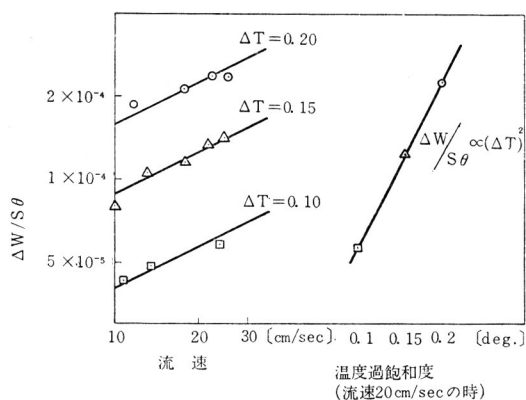


図-10 総括晶出速度定数と流速および温度飽和度の関係、系は Badische Anilina and Soda Falrik 製の染料 Neptune Green SG (Calour inedia No. 667) および尿素添加系の塩化アンモン水溶液、実験温度 35°C

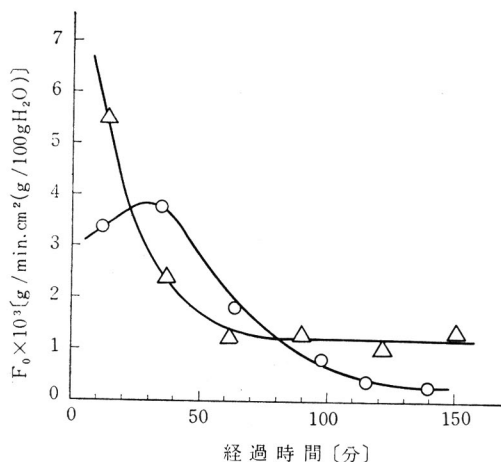
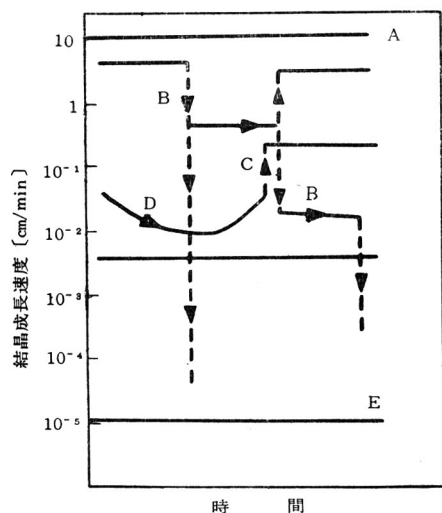


図-12 経過時間と総括晶出速度係数 F_0 との関係
塩素酸ソーダ系、20°C、 $Re=10^4$ のときの値



12°C~14°C の $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 過冷融解液中
時間は数十分~数十時間

- A) 核試料を乳パチで強くすって得られる成長速度の最高値
- B) 時々成長が突然遅くなり事実上止ってしまうことがある場合
- C) 管に軽いショックを与えた場合の成長速度は急増してほとんどA程度になる。
- D) 成長速度が連続的に変る場合
- E) 薄い溶液の蒸発や焼なましでつくった活性の小さな結晶核

図-11 いろいろの処理をした $Na_2S_2O_3$ 粉末を核とした結晶成長速度⁵⁷⁾

と密接な関係のあることを示している。筆者らは尿素添加系における塩化アンモン結晶成長速度に対する染料の影響を研究し、その結果染料の中には図-10に示すように過飽和度の二乗と考えられていた塩化アンモン結晶成長速度が過飽和度の二乗に比例するように変化させるもの存在することが明らかになった。その結果過飽和度の大きさによっては染料添加の影響は必ずしも晶出速度を遅くするものでなく、晶出速度を速くすることも可能となった。また結晶成長速度に影響を与える重要な因子に結晶表面の状態が考えられる。これについては工学的な研究はほとんどないが、理学的な研究は近年なされている。荻原氏⁵⁷⁾の報告によると種々の処理をした結晶種の結晶成長速度は図-11をみれば明かなように時間に対して一定でなく、また場合によっては時間の関数として値を変えており、処理の程度によっては広い範囲の数値をとっている。これらの現象は結晶表面の幾何学的凹凸によると考えられている。この結晶の表面構造については Frank¹⁴⁾, Burton¹⁰⁾らが階段 (Step), 曲り角 (Kink), 転位 (dislocation) の概念を議論しているがまだ充分な段階ではない。筆者らの実験による結晶成長速度と低過飽和度において成長させた経過時間との間には図-12に示すような結果が得られている。これから荻原らの扱ったような微小な結晶における実験結果は、数ミリメートル以上の大きさの結晶においてもみられることがわかり、この方面の工学的な研究も重要になってくる。

4. 晶出操作条件の決定について

晶出の基礎概念より晶出操作条件の決定には、晶出

装置の特性と結びつけて考えねばならないものと、それとは別に結晶の特性よりまたはそれと関連しているが、その結晶の用途から要求される商品価値より決定される操作条件がある。装置との相関性において論ぜられねばならない操作条件は次号にゆづり、ここでは結晶の特性、特に物理的性質より決められるものについて扱う。得られる結晶の物理的性質に影響を与える因子には、過飽和溶液の作成法、操作温度、添加物の選択、操作溶液の pH、晶出速度と操作過飽和度、溶媒の選択、結晶種の問題などがある。しかしこれらのものはそれらの系において特有な特殊なもので、各項目毎に個々の系によって異なるものであり、余り注意する必要のない場合もあるが、場合によっては非常に大きな影響を与えるため重要となる場合もある。過飽和溶液の作成法は重要な問題で晶出装置選択のもとになる。その作成法には通常、i) 化学反応をおこさせて化合物をつくることによる場合、ii) 冷却による温度降下によりつくる場合、iii) 蒸発によりつくる場合 iv) 冷却と蒸発を組み合わせてつくる場合の四通りが考えられている。ii)~iv) の選択はその物質の特性により決められるものである。すなわち溶解度の温度に対する変化が小さい食塩のような場合には蒸発法により、また明礬のように温度変化が結晶の質に影響しないものでは冷却法がとられている。しかし多くの物質のなかには温度による結晶形の変化のためやまたその他の物理的性質のために狭い特定の温度範囲で晶出を行わねばならない場合があり、そのために特定の晶出操作温度が決定される。例えば硝酸アンモンの結晶³⁰⁾は表-3に示すように I~V までの変体がある。そのために晶出操作温度をどの範囲にしてどの結晶形をつくるかという問題がある。このときの操作温度は後の乾燥操作と結びつけて考えねばならず、乾燥するためには温度は高い方が具合がよく、また III 型は物理的強度もよいので晶出操作温度は室温より高い 90.1 °F 以上の 95°~120°F で行うのがよいとされている。

表-3 硝酸アンモンの結晶形の変化と温度との関係

相変化	結晶形の変化	温度 (°F)	体積変化 (cu in / lb)	転化熱 (Btu / lb)
Melt - I	液 状—等軸晶形	337.1	...	32.8
I — II	等軸晶形—正方晶形	257.4	-0.36	21.4
II — III	正方晶形— α 斜方晶形	183.6	+0.22	9.5
III — IV	α 斜方晶形— β 斜方晶形	90.1	-0.61	9.0
IV — V	β 斜方晶形—擬六方晶形	-0.4	+0.47	2.9
II — IV	正方晶形— β 斜方晶形	122.9	-0.36	...

このような理由や他の操作上の熱的な問題、さらに晶出速度から最適操作温度は決定せねばならない。添加物の有無は晶出操作において重要な問題である。添加物の影響については前に扱ったが工業的な操作においても結晶形の変化や晶出速度の調制に第三物質の添加をすることが必要な場合がある¹⁶⁾。例えば塩化アンモンの晶出は純水溶液からでは、Papapetron³⁶⁾の報告にあるように樹枝状の結晶となって固液の分離が困難であり、しかも大きな結晶を得ることは出来ず工業的晶出の対象にはならない。しかしこの系にペクチン酸を添加すると円筒形の結晶が得られ、また尿素の添加では六面体の結晶を得ることが出来ることをミクロ的には Bunn⁹⁾が、工学的には守山⁵⁸⁾、大塚⁵⁹⁾、城塚⁶⁰⁾が報告している。塩化アンモンの他にも工業的にこのようなものを添加する例は硫酸など多くの系で扱われている。pH の影響が結晶形の変化に重要な場合がある。例えば⁴²⁾磷酸 2 水素 1 アンモンでは水溶液からは鋭くとがったプリズム形の結晶となるが、アンモニウム塩やアンモニヤを添加して pH を上げると、とがった刃のない大きな結晶を得ることが出来る。また硫酸カルシウムの場合には Ca^{++} が過剰の場合には球形であるが、 $SO_4^{=}$ が過剰では長いよい結果を得ている。このようなことは硫酸銅や他の塩でも種々報告されている。

操作中の過飽和度の範囲は晶出装置に特有な溶液の循環周期や装置のパイプ中の流速なども関連して決められねばならない。また前にも扱ったように成長速度が速くなると結晶品質の低下となるので、商品価値としてからの制限も受ける。これらを見極めてその系に特有な最適の過飽和度を決めねばならない。また溶媒の影響も添加物、pH などと同様に重要である。特に有機物においては種々の溶媒が用いられ、それによって有利な特殊な形状の結晶を得ている。アスピリン⁴⁵⁾においては水溶液からは長い針状のものが得られるが、他の溶媒からは板状のものが得られるようになる。結晶種添加の目的は選択的に一方の結晶を得るのに用いられたり⁵⁾、また大きな結晶を得るために必要である。種になる結晶は別に作成したものをを用いることもあるが、多くの場合には装置内で自然に発生するものの数が必要な数より多くなり、逆に如何にしてその過剰部分を除去するかが問題になっている。これについては次号で装置内の除去装置として扱う。

以上扱ったような操作条件は晶出操作を行うに必要であるが、その決定法についての一般理論はなく、個々の目的とする系について個々の実験結果を基にして

決めねばならないのが現状である。その時行うべき実験について以上論じたような点に注意することが必要である。装置から離れて考えられる操作条件はこのようにして決められるので次号において晶出装置に関係した種々のものについて扱う。

附記：御懇切な御指導をうけました早大城塚正助教授に厚く感謝致します。

記号

A：定数 $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$

A'：定数 $A'T^{3/2} + B' = \frac{\bar{u}}{4\sigma'} - \frac{mae^{-U_0/kT}}{\tau \text{Shkl}}$
 $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{deg}^{-3/2}]$

a：立方体結晶の一稜の長さ $[\text{cm}]$

B：定数 $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{deg}]$

B'：定数 $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$

C：溶液濃度 $[\text{mole 分率}]$

C'：溶液濃度 $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$

C''：溶液濃度 $[\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}]$

De：結晶と同じ表面積をもつ球の直径 $[\text{cm}]$

Dm：拡散係数 $-Dm \cdot dc/dx = dw/S \cdot d\theta$
 $[\text{mole} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$

ΔF_B ：晶出時の自由エネルギーの変化 $[\text{cal} \cdot \text{mole}^{-1}]$

Fd：拡散による物質移動係数 $[\text{mole} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$

F₀：総括晶出速度係数 $F_0 = \frac{dw}{d\theta} / S(\Delta C'')$
 $[\text{g}/\text{min} \cdot \text{cm}^2(\text{g}/100\text{gH}_2\text{O})]$

F_R：表面晶出段階の晶出速度係数 $[\text{mole} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$

G：晶出のための活性化の自由エネルギー $[\text{cal}]$

k：ボルツマン定数 $[\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1}]$

K°：平均活動度係数で補正された溶解度

Ma：溶質の分子量 $[\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}]$

Mb：溶媒の分子量 $[\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}]$

Mm：溶液の平均分子量 $[\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}]$

m：臨界の大きさの結晶のもっている分子数

ma：粒子の質量 $[\text{g}]$

Q：晶出熱 $[\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}]$

r：結晶半径 $[\text{cm}]$

r₀：結晶核として作用する異物質の半径 $[\text{cm}]$

r_c：結晶の臨界半径 $[\text{cm}]$

S：結晶表面積 $[\text{cm}^2]$

Shkl：結晶表面の網目面積 $[\text{cm}^2]$

T：溶液温度 $[\text{°K}]$

ΔT ：温度過飽和度 $[\text{deg}]$

u：溶液の流速 $[\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}]$

\bar{u} ：溶液中の溶質の平均流速 $[\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}]$

U：溶質の結晶表面から分離エネルギー $[\text{cal}]$

v：分子容 $[\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}]$

w：結晶成長量 $[\text{g}]$

w'：結晶成長量 $[\text{mole}]$

x：結晶からの距離 $[\text{cm}]$

α_1 ：溶質分子

β ：臨界の大きさ以上に会合した溶質分子

l：境界層の厚さ $[\text{cm}]$

θ ：時間（結晶成長量に対しては単位は[分]) $[\text{sec}]$

θ' ：角度 $[-]$

μ ：溶液の粘度 $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$

ρ ：溶液の密度 $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$

σ ：界面張力 $[\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}]$

σ' ： $(\frac{\partial U}{\partial C'})/kT$ $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$

τ ：網状組織の熱振動の平均周期 $[\text{sec}]$

無次元項： $sh = (Fd \cdot De/Dm)$, $Re = (De \cdot u \cdot \rho/\mu)$,

$Sc = (\mu/Mm \cdot Dm)^*$

添字： f ：固液界面， 0 ：飽和時， x ：結晶から x 離れたところ， ∞ ：自由流れの場， S ：過飽和時， $SASB$ ：結晶と他の核になるものとの間， SB ：液と結晶との間， $SALB$ ：液と他の核になるものとの間

* Mm は平均分子量 $[\text{g}/\text{mole}]$ であるが拡散定数 Dm の次元が $[\text{mole} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ であるので通常の Sc と同じになる。

文 献

- 1) Amelinckx, S. : J.Chim. Phys., **47**, 208, 213 (1950)
- 2) Becker, R. : Ann. Physik., **32**, 128 (1938)
- 3) Berg, W.F. : Proc. Roy. Soc. London, **A146**, 79 (1938)
- 4) Berthoud, A. : J.Chim. Phys., **10**, 624 (1912)
- 5) Bixler, G.H. & Sawyer, D.L. : Ind. Eng. Chem., **49**, 322 (1957)
- 6) Buckley, H.E. : "Crystal Growth" (1951), John Wiley & Sons, Inc.
- 7) Bunn, C.W. : Discussions of the Faraday Society, **5**, 132 (1949)
- 8) Bunn, C.W., Emmett, H. : *ibid*, **5**, 119 (1949)
- 9) Bunn, C.W. : Proc. Roy. Soc. London, **A141**, 567 (1933)
- 10) Burton, W.K., Cabrera, N. : Discussions of the Faraday Society, **5**, 33 (1949)
- 11) Butchart, A., Whetstone, J. : *ibid.*, **5**, 254

- (1949)
- 12) Caldwell, H.B. : *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 115 (1961)
 - 13) Cartier, R., Pindzola, D., Bruins, P.F. : *ibid.*, **51**, 1409 (1959)
 - 14) Frank, F.C. : *Discussions of the Faraday Society*, **5**, 48 (1949)
 - 15) Garrett, D.E. : *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 623 (1961)
 - 16) Garrett, D.E. : *British chem. Eng.*, No. 12, 673 (1959)
 - 17) Hixson, A.W., Knox, K.L. : *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 2144 (1951)
 - 18) Jenkins, J.D. : *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 903 (1925)
 - 19) Kantrowitz, A. : *J. Chem. Phys.*, **19**, 1097 (1951)
 - 20) Karnofsky, G. : *Chem. Eng. Prog.*, **57**, No. 1, 42 (1961)
 - 21) Khaimov-Mal'kov, V.Ya. : "Growth of Crystal Volume 2" translated from Russian, **3**, (1958) [Reports at the First Conference on Crystal Growth 5~10 March (1956)]
 - 22) La Mer, V.K. : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270 (1952)
 - 23) La Mer, V.K., Dinegar, R.H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 380 (1951)
 - 24) Mc Cabe, W.L., Stevens, R.P. : *Chem. Eng. Prog.*, **47**, No. 4, 168 (1951)
 - 25) McKay, D.L., Dale, G.H., Weedman, J. A. : *Ind. Enh. Chem.*, **52**, 197 (1960)
 - 26) Mullin, J.W. : "Crytallization" (1961) Butterworths (London)
 - 27) Miers, H.A. : *Trans. Roy. Soc. London*, **202**, 459 (1903)
 - 28) Miers, H.A., Isaac, F. : *J. Chem. Soc.*, **89** 413 (1906)
 - 29) Miers, H.A., Isaac, F. : *Proc. Roy. Soc.*, **A79**, 322 (1907)
 - 30) Miller, P. & Saeman, W.C. : *Chem. Eng. Prog.*, **43**, 667 (1947)
 - 31) Newman, H.H., Bennett, R.C. : *Chem. Eng. Prog.*, **55**, No. 3, 65 (1959)
 - 32) Ostwald, W. : *Z. Physik. Chem.*, **22**, 289 (1897)
 - 33) Papapetron, A. : *Z. Krist.*, **A92**, 89 (1935)
 - 34) Pfann, W.G. : *Trans. AIME* **203**, 297 (1955), **194**, 747 (1952)
 - 35) Pfann, W.G. : "Zone Melting" (1958) John wiley & Sons, Inc., Nen York
 - 36) Pound, G.M., La Mer, V.K. : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2323 (1952)
 - 37) Preckshot, G.W., Brown, G.G. : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1314 (1952)
 - 38) Reiss, H. : *J. Chem. Phys.*, **18**, 840 (1950)
 - 39) Reiss, H. : *Trans. AIME.*, **200**, 1053 (1954)
 - 40) Saeman, W.C. : *Ind. End. Chem.*, **53**, 612 (1961)
 - 41) Schoen, H.M. : *ibid.*, **53**, 607 (1961)
 - 42) Sheftal, N.N. : "Growth of Crystal Volume" translated from Russian, **5** (1958) [Reports at the First Conference on Crystal Growth 5~10 March (1956)]
 - 43) Slavnova, E.N. : *ibid.*, 117 (1958)
 - 44) Strobel, J.J. : *Chem. Eng. Prog.*, **57**, No. 1, 37 (1961)
 - 45) Svanoë, H. : *ibid.*, **55**, No. 5, 47 (1959)
 - 46) Ting, H.H., Mc Cabe, W.L. : *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1201 (1934)
 - 47) Turnbull, D., Fischer, J.C. : *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949)
 - 48) Turnbull, D., Vonnegut, B. : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1292 (1952)
 - 49) Von Weimarn, P.P. : *Chem. Revs.* **2**, 217 (1926)
 - 50) Volmer, M. : *Z. Elektrochem.*, **35**, 555 (1929)
 - 51) Weedman, J.A., Findlay, R.A. : *Petrol. Refiner*, **37**, No. 11, 195 (1958)
 - 52) Whetstone, J. : *Transactions of the Faraday Society*, **51**, 132 (1954), **51**, 973, 1142 (1955)
 - 53) Whetstone, J. : *Discussions of the Faraday Society*, **5**, 261 (1949)
 - 54) Young, S.W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 148 (1911)
 - 55) Young, S.W. : Van Sicklen, W.F. : *ibid.*, **35**, 1067 (1913)
 - 56) 桐山良一 : *日化誌*, **71**, 4, 243 (1950)
 - 57) 荻原逸朗, 岡田昌子, 浅野覚 : *ibid.*, **80**, No. 11, 1235 (1959)
 - 58) 守山逸朗 : *旭硝子中研報告*, **4**, 1, 42 (1954)
 - 59) 大塚 : *日本特殊*, 昭36—3360
 - 60) 城塚正, 豊倉賢, 松本要 : *化工25年会発表*(1960)
 - 61) 城塚正, 豊倉賢, 藤本健 : *化工26年会発表*(1961)

庶務報告

1. 昭和36年度卒業生送別会を2月16日9号館409教室で行い、併て小林賞を馬場哲男君に送り之を表彰した。
1. 新入生歓迎会開催、5月13日、8号館講堂で肝付新会長以下役員が出席し、学生の紹介並びに余興等賑やかに午後のひと時を過ぎた。
1. 5月18日応化会役員会を開き本年度新役員を下記の様決めた。会長、肝付兼英、副会長、色川御胤、石川平七、監査、水野敏行、庶務、藤井修治、会計、鈴木晴男、編集、城塚正の七氏、新評議員(下表参照)
1. 本年度第1回常会を6月26日、大隈会館で行い、水野敏行氏の歌米視察談、関根古郎氏のスライドによる中南米探検談の講演を催し、出席者80名で盛会を極めた。

早稲田応用化学会評議員役員名簿

(昭36年6月)

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 山 沢 松 男 | 2 稲 田 勇 太 郎 |
| 3 桑 原 光 雄 | 4 小 川 政 得 |
| 5 芳 賀 惣 治 | 5 坂 田 誠 |
| 6 斎 藤 繁 雄 | 6 鳥 居 敬 文 |
| 7 荒 木 一 郎 | 7 海 野 景 正 |
| 8 高 木 暢 太 郎 | 9 牧 親 彦 |
| 9 宮 本 五 郎 | 10 神 原 周 |
| 11 綾 井 貞 夫 | 11 木 村 正 次 |
| 11 照 井 総 治 | 12 青 山 固 |
| 13 小 寺 孝 男 | 13 田 上 信 |
| 13 富 岡 安 二 | 14 畑 山 三 郎 |
| 14 横 山 鹿 之 亮 | 15 堀 米 耕 平 |
| 15 山 本 明 正 | 16 出 雲 敏 男 |
| 16 山 口 恒 太 | 17 伊 藤 孝 |
| 17 百 武 寛 | 18 飯 島 義 郎 |
| 18 春日井 佐太郎 | 19 大 友 恒 夫 |
| 19 山 本 研 二 郎 | 20 井 上 勇 |
| 21 岩 崎 馨 | 21 小 野 隆 |
| 22 森 下 久 | 22 関 根 吉 郎 |
| 23 織 田 宗 光 | 23 柴 田 和 雄 |
| 24 石 井 欣 二 | 24 甲 谷 孝 一 |
| 25 内 富 実 | 25 西 脇 六 郎 |
| 26 高 嶋 幹 | 26 塩 沢 清 茂 |
| 27 田 中 甫 | 27 中 曾 根 莊 三 |
| 28 宇 津 木 庫 夫 | 29 高 橋 栄 二 |
| 29 山 崎 剛 介 | 30 岡 本 重 晴 |

- | | |
|---------------|---------------|
| 30 遠 山 俊 二 郎 | 31 柏 木 希 介 |
| 31 伊 藤 政 勝 | 32 小 林 謙 三 |
| 1 平 尾 浩 一 | 1 百 目 鬼 清 |
| 2 田 中 守 | 2 本 田 尚 士 |
| 3 木 邑 隆 保 | 4 大 野 博 英 |
| 4 堀 内 志 郎 | 5 宇 佐 美 昭 次 |
| 5 山 沢 貞 夫 | 6 田 和 恭 介 |
| 7 寺 内 淑 晃 | 7 中 川 文 博 |
| 8 高 橋 信 男 | 8 岡 田 豊 |
| 10 滝 沢 秀 彦 | 燃 1 保 正 秀 雄 |
| 燃 2 小 田 五 郎 | 〃 3 吉 田 茂 治 |
| 〃 4 北 沢 清 | 〃 5 若 松 緑 郎 |
| 〃 6 伊 藤 輝 夫 | 〃 7 山 田 寅 之 助 |
| 工 1 藤 井 達 夫 | 工 2 更 科 貞 夫 |
| 〃 3 村 松 林 太 郎 | 〃 5 板 倉 宗 男 |
| 〃 6 岩 城 兼 太 郎 | 〃 7 大 塚 克 己 |
| 〃 8 安 塚 久 夫 | 〃 9 石 館 遠 二 |
| 〃 10 菅 野 智 彦 | 〃 11 渡 辺 敏 弘 |
| 〃 12 横 溝 克 己 | 新大 星 野 二 郎 |
| 新大 平 田 彰 | |

(教室側)

- (名) 富 井 六 造
山口 栄 一
宇 野 昌 平
村 井 資 長
篠 原 功
(編) 城 塚 正
長 谷 川 肇
(会) 鈴 木 晴 男
高 宮 信 夫

- (前) 武 富 昇
(前) 山 本 研 一
大 坪 義 雄
吉 田 忠
森 田 義 郎
加 藤 忠 藏
宮 崎 智 雄
(庶) 藤 井 修 治
佐 藤 匡

名: 名誉会員, 前: 前会長, 編: 編輯, 会: 会計, 庶: 庶務

昭和35年度会計報告

貸借対照表

(昭和36年3月31日)

借 方		貸 方	
摘 要	金額	摘 要	金額
現 金	857	前納会費積立金	358,550
振 普 貯 金	320	正会員	210,350
定 期 預 金	200,000	学生会員	148,200
普 通 預 金	349,960	次期繰越金	222,037
郵 便 貯 金	29,450		
	580,587		580,587

収 支 決 算 表

(自昭和35年4月1日
至昭和36年3月31日)

収 入			支 出		
摘 要	金 額	予 算	摘 要	金 額	予 算
前期繰越金	146,163	146,163	会報費	151,945	300,000
正会員会費	370,550	} 300,000	名簿費	202,500	250,000
有志会員会費	6,500		集會費	11,685	30,000
学生会員会費	123,000		学生会費	40,000	45,000
広告料金	32,500	140,000	集會費	31,460	35,000
利子	20,015	15,000	支部費	10,000	10,000
雑収入	5,260	10,000	用品費	2,735	10,000
			事務費	27,000	25,000
			臨時費	2,470	—
			雑費	2,156	6,163
			次期繰越金	222,037	—
	703,988	711,163		703,988	711,163

昭 和 36 年 度 予 算 表

収 入		支 出	
摘 要	金 額	摘 要	金 額
前期繰越金	222,037	会報費	560,000
正有志会員会費	330,000	集會費	40,000
学生会員会費	102,000	学生会費	50,000
広告料金	80,000	集金費	35,000
利子	16,000	支部費	10,000
雑収入	10,000	用品費	20,000
		事務費	35,000
		雑費	10,037
	760,037		760,037

小林奨学基金利息収支決算表

(自昭和35年4月1日
至昭和36年3月31日)

収 入		支 出	
摘 要	金 額	摘 要	金 額
前期繰越金	55,691	教員研究費(2名)	80,000
基金A貸付信託 収益金	39,000	第7回小林費(1名)	7,875
基金B	50,700	雑費	200
基金C	7,800	次期繰越金	66,431
普通預金利息	1,315		
	154,506		154,506

基金A：50万円，基金B：65万円，基金C：10万円

編 集 委 員 会

今年度より新たに編集委員会制をとることになり下記委員が任命されて編集業務に協力をいただいている。

(委員長) 城塚 正, (学内) 田中 甫
(学外) 中曽根莊三, 増井 賢, 今津清吉, 上田忠雄,
高島一夫, 山口賢治,

第1回委員会, 7月28日午後5時30分～8時, 於大隈会館書院。石川副会長より新しい応用化学会運営の大体について説明あり73号発行, 今後の会誌のあり方に対する各委員意見交換があった。

第2回委員会, 9月30日午後5時30分～8時, 於大

隈会館書院。委員長より各委員の正式委嘱状を発送したことの確認があり, 編集方針として本文50～60頁だてとすること, その他査読の実施, 校正の実施等について具体的な決定がなされた。又広告については庶務の方にも協力願い10～15頁を原則とし, 料金は従来のもより1.5～2倍に値上げすることと先般の役員会の決定を具体化する方法につき協議した。又増井委員の努力により用紙の実費提供の申出があった。

第3回委員会, 11月10日午後6時～8時, 於大隈会館和室。第28巻73号の到着原稿の報告, 査読の依頼分担, 掲載順序の決定, 広告依頼などがあった。第29巻74号は化学工学特集として広く校友に呼びかけて原稿を募集することを決定した。

応用化学科研究室の近況

応用化学科各研究室の様子の概略を御報せする代りに卒論題目を掲げました。夫々のテーマより現状を御推察下されば幸です。

昭和36年度卒論題目一覧 (順不同)

武富。鈴木研究室 (11名)

- 吸着剤表面における酵素の活性。
- 黒カビ糖化酵素の液内培養による生産 (その1 紫外線変異株の酵素力価)
- 黒カビ糖化酵素の液内培養による生産 (その2 培養条件の影響)
- 黒カビ紫外線変異株の諸性質
- 糖蜜を原料とするクエン酸発酵
- 自記光電濃度計によるアミノ酸の簡易定量
- ジカルボキシルテンパン
- Benzyl starch の製造
- リン酸テンパン
- ヒドロキシ・エチルテンパン
- 黒カビによるクエン酸生産に及ぼすメタノール添加効果

山口研究室 (3名)

- 油脂の安定度
- 電解法水酸化銅ニッケルについて
- 漆原触媒について

山本。森田研究室 (11名)

- 炭化水素の部分酸化に於ける触媒の調整
- C₆ 炭化水素と水蒸気と CO₂ との反応性について
- 接触分解用触媒のX線的研究
- 部分酸化用 Ni 触媒の還元に関する研究
- トルオールの化学的利用法
- セタン-空気-水蒸気反応
- 重質油の連続都市ガス化の研究
- n-Butane の酸化
- 純粉炭化水素-水蒸気-空気反応の研究
- C₄ 炭化水素の接触燃焼

宇野研究室 (6名)

- CaCO₃ の結晶形及びその吸着性について
- 鉄鋼酸洗い廃液の処理に関する研究
- Na₂CO₃-H₃PO₄-H₂O の平衡関係
- 硫磷酸アンモニウム結晶に関する研究
- 無機質コロイドの凍結に関する研究

石川研究室 (7名)

- 連続加圧濾過機の研究

- 粉炭の流動ガス化
- 膠質土による重油の脱流法
- 膠質土による軽質油の流動層接触分解
- 膠質土による SO₂, SO₃ ガスの吸収
- 膠質土より無機イオン交換体の合成

大坪研究室 (4名)

- K₂O-li₂O-SO₃-CrO₃ 化合物について
- CaO-Fe₂O₃ 系化合物について
- K₂O-Rb₂O-Fe₂O₃ 系化合物について
- SrO-(K₂O)-Fe₂O₃ 系化合物について

吉田研究室 (5名)

- Fe の腐蝕に対する Inhibitor の効果
- Hull cell

城塚研究室 (3名)

- シスリーレン法による液-液系物質移動
- 晶出速度の化学工学的研究
- 超音速流中の物質移動に関する研究

篠原研究室 (7名)

- オリゴステレンの分子量分布について
- m*-アミノオリゴステレンカルボン酸の合成
- ゴムの塩素化について
- m*-hydroxyoligostyrene carboxylic acid の合成及び T.D.I. とその反応によるエラストマーの合成

- m*-カルボキシオリゴステレンスルホン酸の合成

- 立体特異性オリゴステレンの合成

加藤研究室 (4名)

- シュランクガラス及びゼオライトの加熱による構造及び性状変化

- シュランクガラスとゼオライトのイオン交換性能と染色性の加熱による変化

- 赤外線吸収スペクトルによる粘土鉱物の研究

長谷川研究室 (2名)

- ポリエチレンによる酸性白土の呈色

- 酸性白土の脱色と呈色の関係

藤井研究室 (村井研究室) (3名)

- 赤外線吸収スペクトルによる石炭構造研究

- エチルベンゼンの水素添加分解

宮崎研究室 (3名)

- 無水マレイン酸共重合体の反応

- ポリビニールアルコールの分子内水素結合について

- DTAによる高分子化合物の熱分解及びその他

佐藤研究室 (3名)

- Pteroylglutamic acid (folic acid) の合成

- シアルデヒドテンパン及びその誘導体の合成

発行人 藤井修治

編集人 城塚正

印刷所 博興社 村井印刷所

東京都新宿区戸塚町1丁目647番地

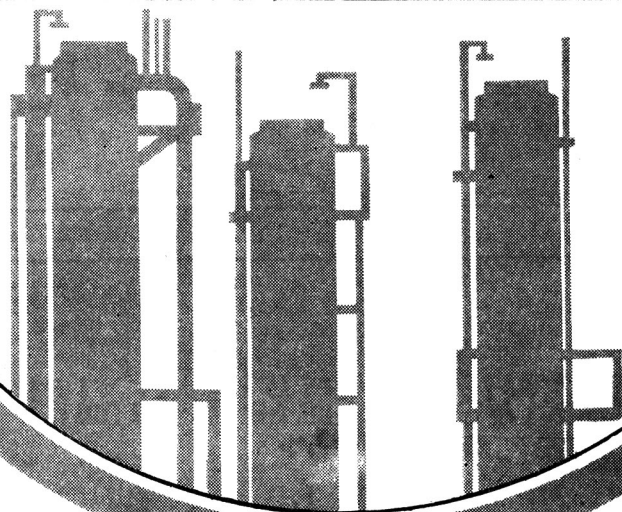
発行所

早稲田大学理工学部応用化学科内 早稲田応用化学会

電話 (341) 2140~9 4140~9 振替 口座東京 62921

＊ 実験から
建設まで…

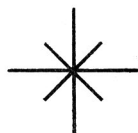
鉄鋼・化学プラント



八幡化工機株式会社

本社 東京・銀座東7-5 八幡製鉄別館

電話 (541) 4086 (代表)



ポ リ ゴ ン

(水溶性イオン交換能を有する無機界面活性剤)

(用 途)

- ① 繊維処理助剤として、スカム防止、キャリアー染色のターリング防止、有機界面活性剤の安定化、漂白液の安定化、捺染糊の改善に著効があります。
- ② 食品用助剤として、ハム、ソーセージの保水性増強、ジュースの安定化、及び佃煮、缶詰類の品質改善剤です。
- ③ 油の精製の脱鉄剤として役立ちます。

ダ ッ ク ロ イ ド

(アルギン酸プロピレングリコールエステル)

一般のアルギン酸ソーダやCMCと異り、エステルですから酸やカルシウムイオンにも安定であり、乳化性もあるので食品方面を始め種々の用途に適した増粘剤です。

ア ネ ビ ツ ト (油溶性) アネピトール (水溶性)

(BHA, BHT)

油類の酸化防止剤で、食品及び工業方面に利用されます。

株式会社 千代田化学工業所

東京都千代田区神田紺屋町 6 番地

Tel. (251) 3 1 4 7, 3 1 4 8

小型電気炉 定温器 高温計

理 化 学 器 械 一 般

竹内化学機械製作所

東京都中野区大和町 105 番地

電 話 (385) 5 6 0 5 番

プラスチック成型加工

各種工業部品
各種容器一切

株式会社

ドツヂ商会

横浜工場 横浜市港北区菊名町 271

TEL 横浜 (49) 4 4 8 6

試 薬

理化学器械

の御用命は当店へ!!

- ◎ 迅速サービスをモットーと致します
- ◎ 御一報直ちに参上致します

有限
会社

高橋藤吉商店

東京都豊島区千早町 1 丁目 25 番地

TEL (951) 0 4 6 7・2 5 0 3

KUROITA

最新！ 経 済！ 品質向上！ 自動制御！

ホッパー ドライヤー（押出機 射出成型機用）

最高能率！ 粉体に有効

ブレンダー

株式会社 **黒板工業所**

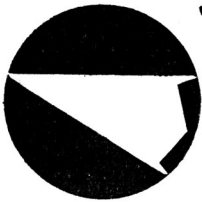
会 社	長 社	(現月島機械KK社長) 黒板駿策
本 社		東京都中央区銀座東1の8
		電話 (561) 8441~5・8124
出張所		福岡市高畑新町24
		電話 福岡西(2) 2277
工場		第一工場 東京都江東区南砂町8の2335
		電話 (644) 1336
		第二工場 東京都江東区南砂町7の50
		電話 (644) 4710

設 計 製 作 据 付

一 般 化 学 工 業 製 造 用 機 械 プラスチック用機械

硫 安 尿 素 製 造 用 機 械 精製糖用機械

KUROITA



プラスチック製品の
射出成型及加工

矢崎化工株式会社

東京都台東区御徒町3丁目93番地

電話 (866) 4205-9番

大阪・名古屋・福岡・札幌・静岡・広島・高松・豊田

このマークが保証する製品→



活性白土.....石油、油脂の精製

ニッカゲルL.....親油性粘土

ニッカペレット.....油及び各種溶剤の
微量水分吸着用



日本活性白土株式会社

本社 東京都千代田区丸ノ内2の18(内外ビル)
TEL 東京 (281) 5516~8
青海工場 新潟県西頸城郡青海町字田海
TEL 青海 35番

合成
樹脂

ライホールド
ライホールド
ライホールド
ライホールド

塗料用樹脂
繊維用樹脂
紙加工用樹脂
接着用樹脂
鑄物用樹脂
ポリエステル樹脂



日本ライホールド 化学工業株式会社

本社 東京都中央区日本橋通3-3
電話東京 (271) 3451・7811
大阪営業所 大阪市南区順慶町4-18
電話大阪 (25) 2135~8
工場 東京・蕨・大阪・美川

石油精製

東亜燃料工業株式会社

取締役社長 中 原 延 平

本 社 東京都千代田区大手町 1 丁目 3 番地

工 場 清 水・和 歌 山・川 崎

石油化学

東燃石油化学株式会社

取締役社長 中 原 延 平

本 社 東京都港区芝田村町 5 丁目 9 番地

工 場 川 崎

煤煙防止適性炭



神 の 山 炭
中 郷 炭
長 倉 炭

常 磐 炭 礦

本 社 東 京 都 銀 座 三 原 橋
鉦業所 福 島 常 磐 市 ・ 茨 城 県 北 茨 城 市

膠質土製品の製造販売

各種耐火断熱煉瓦
吸着剤

触媒及び担体

T C I (耐火物)	耐火断熱レンガ第一種～五種
	高アルミナ質レンガ (SK35～40)
	粘土質レンガ (SK28～34)
	特殊可塑性耐火物 (SK30～39)
	特殊水硬性耐火物 (SK30～36)
	粘土質モルタル

T C E (脱酸, 脱硫) (脱色, 脱水)	T. C. E, 100;	—ドライクリーニング溶剤の精製用等
	T. C. E, 200;	—石油類, 油脂類, 溶剤一般の精製用オイルガス, 重油の脱硫等
	触媒	灯軽油, 接触分解用, LPG 変性用触媒及びその担体
	吸着剤	アイソトープ汚染物の吸着除却
	乾燥剤	一般工業用

東洋化成株式会社

取締役社長 小林忠則

本社 東京都千代田区大手町一丁目一番地
(三井生命ビル内) 電話 東京 (211) 6038・6039

研究所 東京都中野区上高田二丁目三三〇番地

北上工場 岩手県北上市黒沢尻町常盤台

真岡工場 栃木県真岡市寺内

主要營業種目

テレックス硝子及容器
石英硝子及容器
倉田高級耐火物
各種ガス分析器
度量衡計量器
六五〇度高温度計
イタノメーター
Y・M・式石油ガス
湧出速度測定器
理化学医療器械一般

合資

昭

商

会

代表社員

森

川

正

明

理化学器械の御用命は
何卒校友の当社に!!

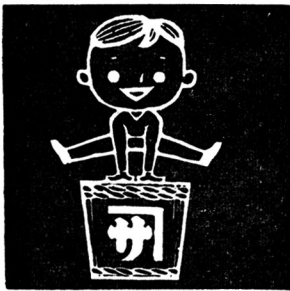
東京都中央区日本橋室町四ノ三
電話日本橋(241)二六七一・一九〇五番
振替 東京 四七三二四番

サ

津軽三年味噌

甘味噌

お嫁に来てからもう三年
毎朝つくるお味噌汁
カネサの味は妻の味
カネサのお味噌 三年味噌



阿保味噌醸造株式会社 電話(2)8188

青森市浦町橋本111



Plastics

化 学 機 械

サンメタル製・電解装置

ライニング工事
(ゴム・レヂン・塩化ビニール)

配 管 工 事

設 計 施 工

曹達商事株式会社
工事部門

東京都中央区日本橋室町二丁目八番地
古河ビル五階 電話(211)1681

ウ/ザウ

ポンプ



営業製作品目

汽動各種ポンプ

渦巻タービンポンプ

暖房ポンプ

空気ガス圧縮機

真空ポンプ

ルーツブロワ

空気力輸送機

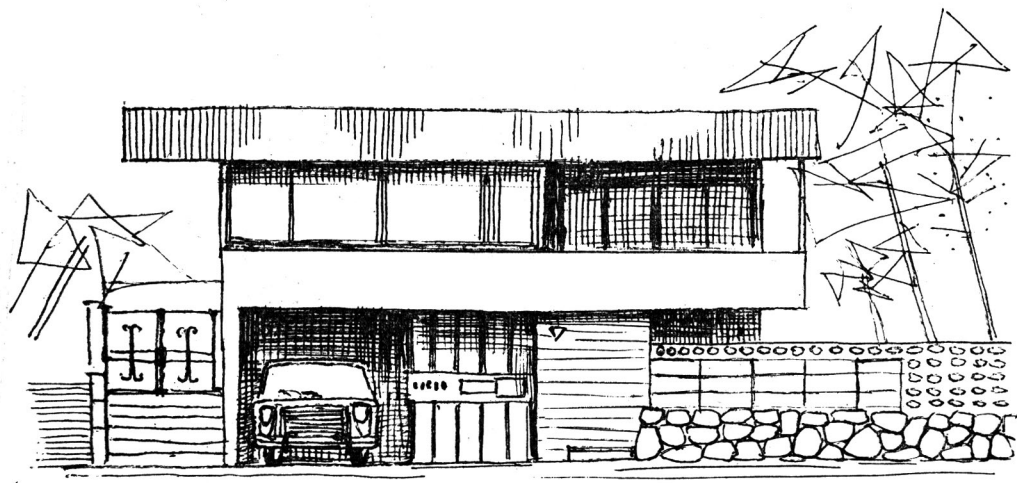
宇野澤組鉄工所

取締役社長 宇野 沢 辰 次

本社及渋谷工場 東京都渋谷区山下町62 電話 東京(441)2211(代)

玉川工場 東京都大田区矢口町945 電話 東京(738)4191(代)

住宅から工場までみんな**不燃建築**に



浅野



軽量・耐火・断熱・遮音

パーライトボード

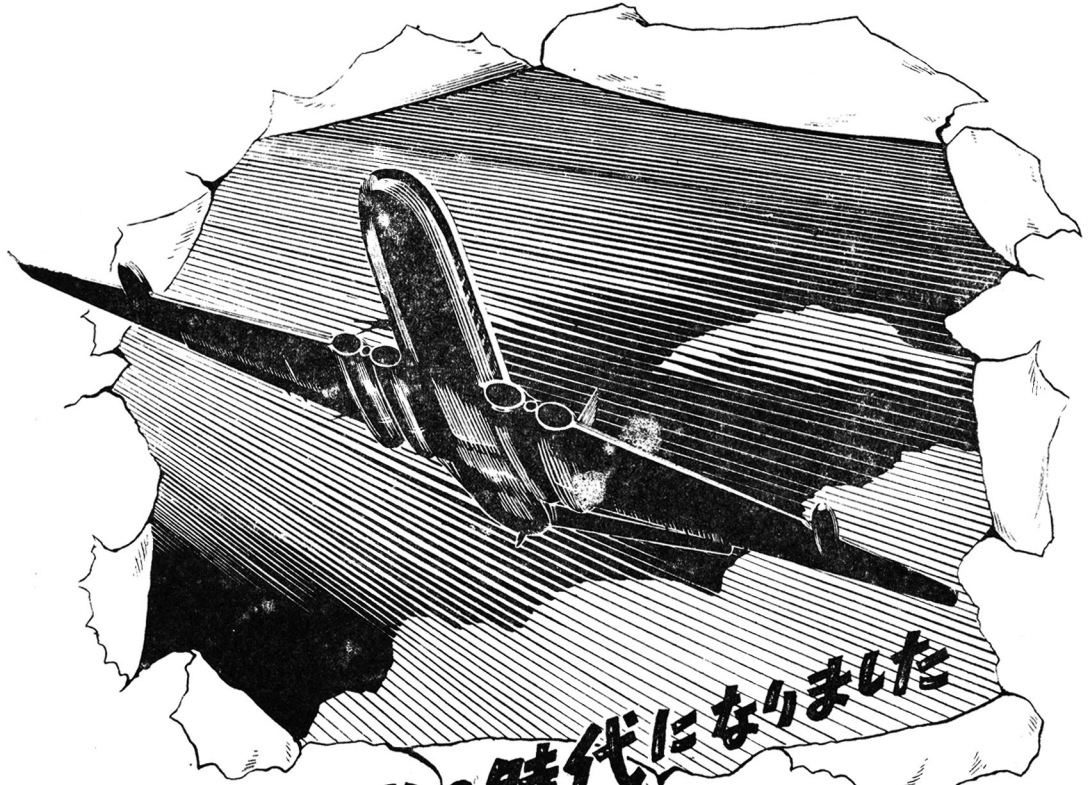
浅野パーライト吸音板

法定不燃材料・吸音化粧板

浅野スレート株式会社

本社・東京支店	東京都港区芝浜松町4の2	電(431)7411 (代)
名古屋支店	名古屋市中区裏門前町4の42	電(32)8161 ~ 5
大阪支店	大阪市北区芝田町35	電(34)4673 ~ 6
福岡支店	福岡市本町76本町ビル	電(76)5235 ~ 7
札幌営業所	札幌市南一条西2の10秋山ビル	電(6)9201 ~ 3
静岡営業所	静岡市紺屋町11	電(3)6136 ~ 8





ジェット機時代になりました

耐油性目地枚に

タイユシール (加熱注入タイプ)

タイユシルコールド (冷工式タイプ)

耐油性表面処理に

タイユコート (冷工式タイプ)

日瀝化学工業株式会社



取締役社長 池田 英一

本社 東京都中央区八重洲1丁目3番地
 東京営業所 東京都荒川区尾久町6丁目101番地
 大阪営業所 大阪市東淀川区堀上通り3丁目39番地
 名古屋営業所 名古屋市港区南11番町2丁目6番地
 福岡営業所 福岡市山荘通1丁目52番地

電話 東京(271) 7000・5463~5
 電話 東京(807) 代表0161~5
 電話 大阪(39) 0924~5・2045・2079
 電話 名古屋(66) 8251~5
 電話 福岡(75) 6424

特許

ウノ式沈降装置



早稲田大学応用化学科 宇野昌平教授の発明せられた画期的装置です。尚この特許は昭和34年5月18日発明奨励審議会に於ける審議で昭和33年度の注目発明に選定せられました。

営業品目

ウノ式沈降装置 化学工場、鉍山の濃縮機
化学、鉍山機械 工場用廃水処理装置
上下水道処理装置

株式
会社

ワセダ工業所

取締役社長 出雲敏男 (昭11年応化卒)

東京都新宿区戸塚町1丁目285

電話池袋 (971) 1758・8786