Adsorption News

Vol.10, No.2 (April 1996) 通卷 No.37

目 次		
○巻頭言		
エントロピーの世界観安田	祐介	2
○日本吸着学会第10回研究発表会のご案内安部	郁夫	3
○第8回吸着シンポジウムのお知らせ		
音羽 利郎・迫田	章義	3
○研究ハイライト		
生物活性炭法に関する研究中野	; 重和	4
アパタイトへのタンパク質吸着神鳥	和彦	10
0技術ハイライト		
深冷空気分離装置とフロン規制…中村 守光・川井	雅人	14
• Tea Break		
天然ガス吸蔵材料・・・・・嘉数	隆敬	18
○関連学会のお知らせ	13	• 19

日本吸着学会

The Japan Society on Adsorption

卷 頭 E

エントロピーの世界観

A view on our world in the light of entropy

富山大学理学部	安	田	祐	介
Faculty of Science	Yus	suke	YASI	JDA
Toyama University				

もう一年程まえになるけれども、日本のトキの絶 滅が報じられた。鳥類に限っても、北米の渡り鳥で あったリョコウバトなど、1600年以降に100種もの鳥 が絶滅したという。そしてその殆どは、肉が旨いだ とか、羽毛が高く売れるとか、あるいは撒いたタネ がすぐ食べられてしまうなどの理由(最近は農薬が 原因)で、人間が滅ぼしてしまったものである。個々 人の過ちなら後悔することで済むことでも、それが 人類のスケールになると取り返しがつかない。従っ て危機は「予測」して対処しなければならない。し かしながら、200億年も遡って宇宙の創成について論 じることの出来る人智をもってしても、石油の枯渇、 CO₂ ガスの増加、オゾンホールの拡大などの問題に ついては、高々50年先ぐらいまでを外挿によって推 測できるだけで、100年先は皆目わからない。

未経験の事態を予測して対処するためには、(各論 ではなく)一般則の確立が不可欠である。我々の身 辺で何らかの変化が起こっている時には、エントロ ピーの総量が必ず増加している [=熱力学の第2法 則]と、確信を持って言うことができる。従って、 人間が活動すればする程エントロピーは増大し、(エ ントロピー量が大きな)廃物や廃熱が必然的に生じ る;我々の体内で増大したエントロピーは"物エン トロピー"の形で排泄され、また発汗などによって、 "熱エントロピー"の形で放出されている。しかし ながら、これが工場や都市の単位になると、この廃 物や廃熱の処理が正常に出来なくなってきていて、 苦しみが始まっている。もう一つ、我々が日常生活 の中で確信を持って言えることに、[質量保存則]が ある。地底から毎日大量に汲み上げられている原油 は、確実に地表に累積して消えることは無いし、毎 日大量に日本に海外から運び込まれている食料や飼 料は、地球上の物質の偏在をもたらし、自然界の大 切なサイクルである「窒素循環」が狂って、(硝酸性 窒素によって)日本の土壌に変化が現れてきている という。

一昨年は平安遷都から1200年ということで、いろ いろな催しがあったらしい。京都には平安時代の遺 物がまだあちこちに残っていて、時のつながりが感



じられるけれども、これから1200年後の京都を想像 することは極めて難しい。

地球は太陽から(エントロピーの極めて小さい) 光エネルギーを受取り、地表の様々な活動によって 生じるエントロピーは宇宙に放出して、定常状態を 保っている。この時放出できるのは明らかに熱エン トロピー(廃熱)だけで、物エントロピーは地球上 で処分しなければならない:確かに動物界の食物連 鎖の究極の廃物である CO₂は、植物による光合成の 原料となって循環している。この過程ですべての物 エントロピーは熱エントロピーに変換されて、(長波 長輻射により)宇宙に排出されていることになる。 こうして地球は数十億年の進化を続けてきた。地球 のガン細胞にも例えられる人類が、安定して存続す るためには、当面は「棲み分け」が必要であろう: 人間がコロニー(都市+田園)を造ってその外界 (自然保存区)とを峻別する。この時、物エントロピー (ゴミ)の処理法が問題となろう。特に生物界の食物 連鎖に乗らない無機廃物は、(厳格なリサイクルをもっ てしても)結局は分子レベルで混在した高エントロ ピーの廃物となる。そしてこの時に活躍するのが様々 な「吸着技術」である筈である。廃物をエントロピー の小さい資源に、(代償として熱エントロピーを生じ るけれども)人工的に変えられるからである。

食物と排泄なくしては活動することが出来ない一 つの系、自然に動く物、である人間の本性を、一般 的・客観的に描き出せる [熱力学第4法則] の確立 が待たれる。

安田	祐介	富山; 理学	大学理学部 専士	(反応物性科	学)	教授、
略歴	193 196 196 196 196	8年京都 2年 7年 8-9年 0年	都市生まれ 京都大学 京都大学 湯川奨学 富山大学 経て、'9	理理生理年	学部卒業 学研究科博士 (大阪大学 学部講師、 より現職	:課 理 学 助	呈修了 ^注 部) 教授を

-2-

日本吸着学会

第10回研究発表会のご案内

- 主 催 日本吸着学会
- 協 賛 日本化学会・化学工学会はじめ関連学協会(予定)
- 日時 平成8年11月27日(州午後~ 11月28日(州午前、午後 11月29日())午前、午後
- 場所 アビオ大阪(大阪市立労働会館) (大阪市中央区森/宮1-17-5) 小ホール(研究発表会、総会) 301号室(ポスター発表)
 203号室(理事・評議員会)
- 懇親会 日時 平成8年11月27日(秋) 総会終了後

会 場 KKR HOTEL OSAKA (大阪市中央区馬場町 2-24)

4.申し込み
 講演申込締切
 9月6日俭(必着)
 (申込者には講演要旨執筆要領を送付します)
 講演要旨締切
 10月25日俭(必着)
 参加予約申込締切
 10月25日俭

なお、詳細は次号以下の Adsorption News でお 知らせいたします。

問い合わせ先

〒536	大阪市城東区森/宮1-6-50					
	大阪市	ī立工業研究所				
	安部	郁夫				
	TEL	06-969-1031	(内線336)			
	FAX	06-968-9966				

第8回吸着シンポジウムのお知らせ

第8回吸着シンポジウムを下記のように開催いた します。今回は初めての試みとして、工場見学を組 み込んだプログラムを企画しました。会員の皆様に は、今回も奮ってご参加いただきますようご案内申 し上げます。プログラムの詳細や会場への交通機関、 宿泊施設等は次号でご案内する予定です。

(企画:音羽利郎、迫田章義)

- 日時 1996年8月22日(木) シンポジウム 14:00~15:00 工場見学 15:00~17:30 懇親会 18:00~20:00 1996年8月23日(金) シンポジウム 9:00~15:00 (予定)
- 2.会場
 関西熱化学株式会社 加古川工場 (加古川市金沢町7番地、 最寄り駅:山陽電鉄別府(ベふ)駅、 車10分)
 当日2日間は送迎バスを手配します

工場見学先:株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所(PSA プラント他) 関西熱化学株式会社 加古川工場

3. テーマ 「吸着剤と吸着技術の実用化例(仮)」

4.話題

CO-PSA プロセスの実際と吸着剤(神戸製鋼)を 始め、繊維状活性炭の新規用途、浄水器・空気清浄 器用吸着剤の最近の進歩、活性炭のエレクトロニク ス分野への新展開、等を予定しています。(各1時間 5件程度)

5. 参加費(予定)

シンポジウム	3	思親会	
会員	¥ 5,000円	一律	¥ 5,000円
会員 (学生)	¥ 2,000円		
非会員	¥10,000円		

6. お問い合わせ先

〒106 東京都港区六本木7-22-1 東京大学生産技術研究所 第4部鈴木研究室 日本吸着学会 事務局 迫田章義 Phone (03) 3408-1483 Fax (03) 3408-1486

研究ハイライ

生物活性炭法に関する研究

Water Purification by Biological Activated Carbon

大阪市立工業研究所

Osaka Municipal Technical Research Institute

中野重和

Shigekazu Nakano

1. はじめに

生物活性炭 (BAC) なる用語は、浄水高度処理の 分野で最初に用いられ、オゾン処理後の粒状活性炭 処理において、好気性微生物の働きにより処理効果 が吸着現象から予想されるよりははるかに長い期間 持続することを特徴とする方法に対して命名された。 すなわち活性炭という材料に微生物が介在し、吸着 のほかにオゾン分解と生分解という現象が複合して 生じているプロセスないしはそのような機能をもつ 材料のことを意味している。活性炭は水中有機物の 吸着剤としてだけでなく、オゾン分解触媒や微生物 担体としての機能も果たすことはよく知られている が、それらが一つの反応場で生じるとその解析は複 雑となる¹⁾。BACのプロセスでは、Table 1 に示し たような現象が生じていると考えられ、上記のほか 活性炭は Delay Bed として一旦吸着した毒性有機物 を加水分解等の機構により微生物分解が容易な構造 にする働きも確かめられている²⁾。

このように生物活性炭プロセスは活性炭を吸着剤 としてだけでなく、触媒および微生物担体としての 性質も活用しようとする方法であるが、その働きに ついては未解明な部分が多い。ここでは筆者等が取 り組んだいくつかの課題について紹介する。

2.活性炭吸着に及ぼすオゾン酸化及び生物分解の 役割

BAC法におけるオゾンの役割は Table 1 にまとめ た通りである。廃水処理分野では前処理にオゾン酸 化を行わないこともあるが、オゾン処理は微量有機 物を分解することによって生物活性炭層に流入する 有機物負荷を低減し、かつ易分解性にするとともに、 生物活性炭層に溶存酸素を供給することによって好 気性微生物の生息環境を維持することに役立ってい る。しかし一方では、有機物の低分子化や親水性化 は活性炭吸着の立場からは望ましくない現象と考え られている。

また、好気性が維持される BAC 床内において生物分解は有機物除去に大きく寄与していると考えられる。活性炭にとって生物分解の進行は有機物負荷の低減や生物再生効果など有利な側面もあるが、生物分解に伴う有機物の低分子化や親水性化、あるいは代謝産物の生成といった現象は不利な側面をも

Table 1 Role of GAC, Microorganism and Ozone in BAC Process

[GAC]
Adsorption of non-degradable and degradable-resistant organics
Adsorption of by-products from ozonation and biodegradation
Decomposition of ozone
Carrier of biological growth
Delay bed of refractory organics
[Microorganism]
Oxidation of by-products from ozonation
Nitrification
Biological regeneration of GAC
[Ozone]
Reduction of organic load to BAC
Decomposition and hydrophilicication of high molecular compounds
Source of dissolved oxygen

っことになる。LAS (n-dodecyl alkylbenzene sulphonate)の生物酸化とフミン水溶液のオゾン酸 化の活性炭吸着性に及ぼす影響について調べた結果 を以下に示した^{3, 4)}。

Fig.1はLAS30mg/l を含む模擬廃水の生物分解の 進行による活性炭に対する平衡吸着量の変化を MBASとして定量した結果である。14日間における 生物分解の進行とともに LAS 濃度は減少したが、分 解に伴って MBAS の平衡吸着量は著しく低下する傾 向を示した。MBAS は炭素数 6 以上の LAS に対し て定量性があるとされるところから、この現象は LASの分解が進行してアルキル基の炭素数が減少し たことや親水性化が生じたことを反映していると考 えられる。同じ液について TOC を指標として吸着平 衡関係をみると、Fig.2に示すように、みかけの吸 着等温線
⁶⁾の勾配が生物分解の進行に伴って大きく なる傾向がみられた。このことは生物分解の進行に 伴って吸着されにくい成分が生成されることを示唆 している。Table 2 は濃度30mg/ℓの LAS (MBAS) を生物酸化と活性炭吸着により0.5mg/lとするのに要 する活性炭量Mを生物分解度 Br との関係で示した ものである。M'は生物分解を受けても活性炭吸着性 に変化がないと考えたときの必要活性炭量であり、 Mの値はM'よりもかなり高くなっている。すなわち 生物分解により90%の MBAS が除去された後に活性 炭吸着により MBAS を0.5mg/l にするには131mg/l の活性炭が必要になり、活性炭吸着性に変化がない と考えたときの必要活性炭量18mg/lに比べて多量の 活性炭を必要とすることとなる。実際の BAC プロ

Table 2 Quantities of activated carbon required to remove MBAS less than 0.5mg/l

$B_{\tau}(-)$	$C_e(\mathrm{mg}/\ell)$	$M' \pmod{\ell}$	$M \left(mg/\ell \right)$
0.0	30	203	203
0.1	27	184	196
0.2	24	163	193
0.3	21	143	190
0.4	18	122	184
0.5	15	101	179
0.6	13	81	172
0.7	9	60	158
0.8	6	39	139
0.9	3	18	131

C_e: conc. of MBAS after biodegradation i.e. initial conc. of MBAS for adsorption セスでは低分子化された LAS はさらに生物分解を受けると考えられるので、活性炭への吸着量が低下しても一概にこのような現象を不利とは言い難いが、 生物活性炭の機構としては留意すべき点ではないか と考える。

Fig.3はフミン質溶液をオゾン酸化することによ る活性炭吸着平衡関係の変化を調べたものである。 フミン質を紫外部吸光度(260nm)で測定したとき、 オゾン注入率が高くなるにつれて、平衡吸着量が減 少する傾向が認められる。オゾン処理により紫外部 吸光度とTOCの比は小さくなることや、活性炭に吸 着しやすいフミン質成分(疎水的成分)がオゾン処 理によって減少したことがその理由として推察でき る。またFig.4はフミン質溶液をオゾン酸化するこ とによる活性炭吸着速度の変化を示したものである が、吸着速度はオゾン注入率が大きいほど大きくな







E: Attainable ratio to equilibrium

る傾向を示した。この現象はフミン質の低分子化に よるものと考えられた。

このようにオゾン酸化についても生物分解と同様 に、その効果は活性炭への平衡吸着量を低下させる 傾向がみられる。しかしオゾン酸化を受けたフミン 質はFig.5に示すように生物分解性(BOD/TOC) が高まる傾向を示すので、実際のBACプロセスで は活性炭に対する吸着負荷は減少すると考えられる。 その結果オゾン酸化や生物分解の困難な物質の吸着 容量が増加して寿命延長に寄与すると考えられるの



Fig. 5 Change of BOD/TOC of humic solution after ozonation

で、必ずしも不利な現象となるわけではない。

3. 微生物による活性炭の再生効果

浄水高度処理における生物活性炭法は、オゾン処 理後の粒状活性炭処理において、好気性微生物の働 きによりいくつかの水質指標に関して処理効果が持 続することを特徴とする方法である。いくつかの水 質指標とは微量有害有機物に関するものやアンモニ ア性窒素などである。粒状活性炭層での処理効果の 持続は微生物分解の作用によるところが大きいと考 えられているが、活性炭上に吸着された有機物の微 生物による摂取も処理効果の持続に重要と考えられ ている。このような機構は活性炭の微生物再生と呼 ばれるが、この現象を基礎的に検討するために、吸 着された有機物が水中へ脱着する過程が存在しては じめて微生物再生が可能であるとの仮説のもとに実 験した結果を報告する⁶⁰。

活性炭に吸着した有機物の微生物による摂取(再 生)はFig.6に示すようなプロセスで進行すると考 える。すなわち微生物が液中の有機物を摂取するこ とによって有機物濃度が低下すると、活性炭表面か ら液中に有機物が脱離し、これを微生物が摂取する 過程があると考えられる。有機物が液中濃度の変化 により吸着剤表面から脱離する過程がその種類(物 性)によってどのように異なるかを調べるために次 のような回分操作による吸・脱着実験を行った。

一定量V(ℓ)の有機物水溶液に粉末状(37-74μm) にした活性炭W(g)を加え25℃で一昼夜振とう後、

ろ過しろ液を定量すると共にろ過後の活性炭ケーキ の重量を測定した。活性炭ケーキはⅤ(ℓ)の蒸留 水で別の容器に移し再び25℃で一昼夜振とうした後、 ろ過しろ液を定量した。以下この操作を繰り返し行 い、i回目の操作における吸着量 qi と脱着量 di を求 めた。有機物としてはサッカロース、フェノールな ど生分解性や活性炭吸着性の異なるもの数種類を用 い、定量は TOC あるいは紫外部吸収によった。

Table3は25℃において表中に示す条件でサッカ ロースの脱着と吸着を繰り返したときの結果である。 1回目の脱着操作によりサッカロースは吸着量の約 12%が脱離した。また Fig.7 はサッカロースの吸着



Fig. 6 A proposed mechanism on biological regeneration

solute activated carbon u bacteria

と脱着を繰り返したときの活性炭への累積吸着量を 示したものである。6回の吸脱着操作を行うとこの 活性炭はもとの平衡吸着量のほぼ2倍の吸着容量を 示すことになる。この実験では脱離操作を蒸留水を 用いて行ったが液中の有機物が微生物分解されれば 同様の現象は起こると考えられ、活性炭は微生物再 生されたことになる。また吸着量に対する脱着量の 割合は Fig.8 に示すように吸着質の種類によって異 なった。すなわちサッカロースやプロピルアルコー ルのような有機物では脱着され易く、これらは吸着 エネルギーが小さいため可逆吸着の割合が高いと考 えられた。一方メチレンブルーやフタル酸のような



(25°C)

Table 3 Results of batch experiments (alternately operation for adsorption and desorption)

W = 1.0		V = 1.0 g	V = 5	$V = 50 m \ell$ $C_0 = 200 mg/\ell$			solute : sucrose					
i	C_{0i}	C'01	$C_{\rm ei}$	Q _i	C_{doi}	$C'_{\tiny doi}$	$C_{\scriptscriptstyle dei}$	d i	X_{ai}	X_{di}	Σq_i	Σd_i
1	203.0		22.5	9.03	0	0.3	22.3	1.12	4.006	4.273	9.03	1.12
2	203.0	201.9	58.4	7.23	0	3.5	45.4	2.27	4.187	4.237	16.26	3.39
3	203.0	202.8	87.3	5.79	0	5.2	58.4	2.92	4.219	4.237	22.05	6.31
4	203.0	202.8	109.4	4.68	0	6.4	62.7	3.14	4.134	4.241	26.73	9.45
5	209.7	206.5	119.7	4.50	0	7.2	73.7	3.69	4.226	3.944	31.23	13,14
6	205.6	203.7	119.7	4.30	0	6.9	73.7	3.69	4.070	3.907	35.53	16.83

i : number of operation

- q_i : adsorption quantities (mg/g)
- d: : desorption quantities (mg/g)
- V : volume of solution added (ml)

 C_{0_i} : apparent initial concentration before adsorption (mg/l) C'_{0_1} : corrected initial concentration before adsorption (mg/ ℓ) C_{ei} : equilibrium concentration after adsorption (mg/l) C_{doi} : apparent initial concentration before desorption (mg/l) C'_{doi} : corrected initial concentration before desorption (mg/l)W : weight of activated carbon (g) C_{det} : equilibrium concentration after desorption (mg/ℓ) X_{di} : volume of water in cake after desorption (ml)

 X_{ai} : volume of water in cake after adsorption (ml)



有機物では脱着され難く、吸着エネルギーが大きい ため不可逆吸着の割合が高いと考えられた。この傾 向を図中のアルコール同族列についてみれば、炭素 数が増加するにつれて吸着量は増大し脱着する割合 は小さくなる。

BAC プロセスで生じている活性炭の微生物再生に 関しては、ここで示唆されたように有機物の種類 (構造や物性)による検討が必要と思われ、脱着しや すいものは微生物再生が可能であろう。すなわち微 生物再生効果は有機物の脱着され易さと生物分解性 に左右されると考えられる。

4. 生物活性炭の再生

BAC プロセスにおける浄化機構を考えれば、生物 分解は基本的に定常状態で推移するのに対し、吸着 は非定常的に進行し破過すれば再生が必要となる。 3.では活性炭表面の微生物再生について検討した結 果を示したが、吸着性の高い農薬類や有機塩素化合 物は水中へ脱着し難いので、このような成分を吸着 している表面は微生物再生は受け難いと予想される (但し、このような成分も活性炭表面で部分的に加水 分解などを受けると吸着性が変化(低下)するので、 全く生物再生の可能性がないわけではない²⁾)。

っまり生物活性炭は活性炭吸着性能に関わる部分 だけを再生すれば良いのであるが、生物分解やオゾ ン分解の機能を保存したままで(特に in-situ で)吸 着性能を回復させることは現在のところ困難である。 そこで、生物活性炭を取り出して熱再生する場合に、 付着した微生物を予め脱離させて(灰分や揮発分の 低減につながる)、加熱水蒸気による再生を有利に進 め(収率や硬さの低下を少なくできる)、再生した活 性炭に脱離させておいた生物懸濁液を付着させ生物 活性炭としての立ち上がりを早めようとする試みを 以下に示した⁷¹。

浄水高度処理で2年間連続使用された生物活性炭 を加熱再生する前に、超音波をかけ、微生物を含む 表面付着物を脱離させたときの活性炭の灰分、揮発 分、よう素吸着性能の変化はTable4に示すような 結果となった。表に示すいずれの超音波処理条件に

Table 4 Effects of ultrasonic treatment on used BAC

Illingoonio	Ach	Veletile	Indina
Treatment	Content (%)	Matter (%)	Number (mg/g)
non-treatment	7.0	8.3	820
28kHz, 10min.	6.2	7.3	834
28kHz, 30min.	6.0	7.2	865
100kHz, 10min.	5.9	7.6	847

おいても、灰分、揮発分の減少とよう素吸着性能の 向上がみられ加熱再生にとって望ましい変化が確認 できた。またこの活性炭を850℃で20分間水蒸気再生 したときの再生結果の一例は Table 5 に示す通りで ある。この条件で、使用済み生物活性炭はほぼ再生 されているが、比表面積や細孔容積に関しては超音 波による前処理をしたほうが良好な結果が得られた。

また加熱再生した粒状活性炭に使用済み生物活性 炭からの脱離液を加えて好気的に振とうしたときの、 アンモニア濃度の変化を Fig.9 に示した。加熱再生 した活性炭では硝化活性は6日後でも発現しないの に対し、脱離液を加えた場合、3日後にはほぼ90% 以上の硝化活性を示し6日後では100%のアンモニア が除去された。すなわち加熱再生した活性炭に生物 活性炭からの脱離液中の硝化細菌が付着し、生物活 性炭としての立ち上がりを早めることができたと考

	Apparent Density (g/ml)	Iodine Number (mg/g)	Volatile Matter (%)	Ash Content (%)	Surface Area (m²/g)	Pore Volume (mℓ/g)
New carbon	0.44	1000	<1.0	7.0	954	0.61
Used carbon	0.47	820	8.3	7.0	759	0.48
RGAC	0.44	1020	2.2	7.8	874	0.57
RGAC-U	0.43	1030	2.0	7.6	929	0.61

Table 5 Thermal regeneration of BAC

RGAC: regenerated at 850°C for 20min.

RGAC-U: RGAC pretreated by ultrasonic



Fig. 9 Nitrification rate by regenerated BAC
(initial conc. of NH₃: 0.36-0.48mg/l)
RGAC: regenerated GAC

えられる。

生物活性炭は上に述べたように吸着性能に関する 部分を塔内で再生できることがより望ましいと考え るが、当面はここに述べたような方式で加熱再生と 再生後の生物活性炭への立ち上がりを早くすること も工夫の一つではないかと考える。

5. おわりに

生物活性炭と呼ばれるプロセスについて、有機物 の活性炭に対する吸着性が生物分解やオゾン酸化に より変化すること、液濃度変化による活性炭からの 脱着現象を微生物再生と関連づけて検討できること ならびに加熱再生に関しての工夫について報告させ て頂いた。BAC法に関しては、現象が複雑で出口濃 度プロファイルを予測することが困難であるなど解 明すべき課題が多いと思われる。生物分解やオゾン 酸化と吸着が複合したこの方法の工学的制御が可能 になれば、水処理や脱臭だけでなく生物工学一般へ の適用も期待できると思われる。ここに紹介した研 究が生物活性炭の機構を解明する一助になれば幸い である。

6. 参考文献

- 1) 中野重和、田村知子:工業用水 No. 411, 41 (1992)
- 2)田村知子、中野重和:水環境学会誌15,799(1992)
- 3)中野重和、林勝巳、北川睦夫:水質汚濁研究3、 168(1980)
- 4)中野重和、福原知子、山下満郎:第44回全国水 道研究発表会(1993)
- 5) 中野重和、林勝巳、北川睦夫:水質汚濁研究2、 109 (1979)
- 6)中野重和、林勝巳、北川睦夫:日化第44秋季年 会(1981)
- 7)中野重和、福原知子、山下満郎、藤原裕巳:第 45回全国水道研究発表会(1994)

山 野 重



現	職	大阪市立工業研究所
		研究副主幹
197	1年	京都大学大学院(衛
		生工学)修士修了
197	1年	大阪市立工業研究所
		入所。研究員、研究
		主任を経て1994年よ
		り現職
研	究	活性炭関連工学、生
		産環境工学

和

趣 味 海歩き

アパタイトへのタンパク質吸着 Adsorption of Proteins on Apatites

大阪教育大学教育学部理科教育講座

神鳥和彦 Kazuhiko Kandori

はじめに

カルシウムヒドロキシアパタイト [Ca₁₀(PO₄)。 (OH)₂; CaHAP] は生体アパタイトの主成分を成す 物質であり、生体親和性が大変高い材料として近年 注目を集めている素材である。このような点から CaHAPの液体クロマトグラフィーカラムへの応用 が指摘され、実用化されようとしている¹⁻³⁾。しかし ながら、このように応用面では実用化の域に入った ものの、アパタイト吸着剤の種類、表面性状、表面 電荷、粒子形態、粒子サイズ等々の観点からタンパ ク質の吸着現象を系統的かつ基礎的に取り扱った研 究はないように思われる。今回は、当研究室で近年 行っている、様々な組成、大きさ、カチオンに対す るリンのモル比を有する種々のアパタイト粒子への 牛血清アルブミン (BSA;等電点4.7)の吸着に関す る研究を紹介する⁴⁻⁸⁾。

1. アパタイト粒子の調製と BSA の吸着実験

CaHAP 粒子は0.4 mol の Ca(OH) をテフロン容 器中20 dmの脱炭酸水に1日攪拌して溶解した後、よ くかき混ぜながら0.163 molのH₃PO4 水溶液をすば やく加え、生じた白色沈澱をさらに密栓した後100℃ で24~96時間(オリジナルは48時間)空気恒温槽中 で熟成して合成した。この方法で約30×50nmの比較 的均一な棒状粒子が得られたが、熟成時間や添加す るH₃PO₄濃度によってCa/Pモル比(化学量論比 は1.67)や大きさが変化した。CaHAPと同族体のス トロンチウムヒドロキシアパタイト [Srio (PO4)6 (OH)₂; SrHAP]は、Ca(OH)₂の代わりにSr(OH)₂ を用いて同様に合成した。ただし、H₃PO4 濃度は 0.178molとした。カルシウムストロンチウムヒドロ キシアパタイト固溶体粒子 [CaSrHAP] は Ca(OH)2-Sr(OH)』混合水溶液にH₃PO4水溶液(0.080~0.178 mol)を加え、様々なSr/(Ca+Sr)比、(Ca+Sr)/ P比ならびに大きさを有する試料を合成した。炭酸 イオン含有カルシウムヒドロキシアパタイト [CAP]

は、0.54 mol/dm の Ca(CH₃COO)₂ 水溶液250mlを、 0~0.1 mol/dm NaHCO₃ を含む9 dm の0.036 mol/dm Na₂HPO₄ 水溶液中に良くかき混ぜながらすばやく 添加し、窒素雰囲気下10 dm のテフロン容器中で24時 間100℃で熟成して合成した。

BSA の吸着量は10⁻⁴MKCl 溶液 (pH 6) 中15℃で 測定した。BSA の定量はミクロビュレット法によっ て行った。

2. CaHAPへの BSA 吸着

30×50 nm⁴の大きさを持つ棒状粒子への BSA の吸 着量の測定を行ったところ、図1に示すように BSA の吸着はすべてラングミュアー型を示し、CaHAP は BSA に対して高親和性を示した。この際マイナス に帯電している BSA の吸着によって CaHAP 粒子 の負の電荷が増大し、BSA の吸着量が一定となる濃 度以上でゼータ電位も一定となるという対応が見ら れた。

pH6の10⁻⁴MKCl溶液中における粒子のゼータ電 位ならびにBSAの飽和吸着量(ns)とCa/Pモル 比との関係を調べてみると、Ca/P比の増大と共に ゼータ電位はよりポジティブとなり ns も増大した。 これはCa/P比の増大によって表面のCaイオン数 が増え表面電位がよりポジティブとなり、CaHAP 粒子とBSA との間の静電的引力が強くなるためと説 明できる。図2には pH6 での粒子のゼータ電位と



Fig. 1 (a) Adsorption isotherms; (b) zeta potentials of BSA at pH 6.0.

ns との関係をプロットした。これより、静電的引力 の影響が強いことが判る(図中〇)。同様な傾向は 粒子表面をケイ酸で処理した粒子においても見られ る(図中●)。すなわち、ケイ酸処理によって粒子 表面は酸性となり、表面電位がより負となることか ら ns は低下し、オリジナル CaHAP粒子に見られた 直線関係によく従う。ところが、高濃度のFイオン で処理した場合(半黒丸)では ns が急激に増大して いる。このことはFイオン処理 CaHAP、CaF² なら びにカルシウムフルオロアパタイト(FAP)粒子の ゼータ電位測定から、低濃度Fイオン処理では CaH AP粒子表面近傍によりネガティブな FAPが生成す るのに対して、高濃度ではよりポジティブな CaF² が生成することから説明できた。このように、Fイ オン処理は CaHAP粒子表面の組成や結晶構造の変



Fig. 2 Relationship between ns and Ca∕P ratio for O, unmodified; ●, silicate-modified; and ①, fluoridemodified HAP



Fig. 3 Plots of n_s as a function of particle length of CaHAP particles.

化を引き起こし、ns に対して非常に大きな影響を及ぼす。

一方、大きさの異なる CaHAP では、nsと粒子の Ca/P比との間には明瞭な関係は見られなかった。 そこで、nsを平均長軸長に対してプロットすると、 図3のように粒子の大きさの増大と共にnsが増加す る傾向が見られる。これは表面に露出する結晶面の 違いによって説明できる。すなわち、bc又はac 面には Ca イオンからなるポジティブサイト (Cサ イト)が、一方、a b面には3つのリン酸イオンに 配位した6つの酸素原子からなるネガティブサイト (Pサイト)が生成すると考えられている^{1,2)}。従っ て、CaHAPはC軸に沿って成長した棒状粒子であ り、粒子が大きいものほど b c 又は a c 面の割合が 大きくCサイトの割合が高いため、静電的引力によっ て BSA の吸着量が増大するものと説明できる。以上 の結果から、同程度の大きさの CaHAP 粒子では Ca/P比が支配的因子となるが、大きさの異なる粒 子ではそれ以上に粒子の大きさ、すなわち露出する 結晶面の違いがnsを決定する因子となる。

3. SrHAP 粒子への BSA 吸着

SrHAP粒子は長軸長が179~215 nm であり、粒子 は棒状ではあるが CaHAPよりも大きい。図4には nsのSr/Pによる変化を示した(図中■)。このよ うに SrHAPにおいても ns と Sr/P比との間に直 線関係が見られることから、この系においても静電



Fig. 4 Relationship between n_s and (Ca + Sr) ∕P ratio for CaSrHAP particles. The symbols ■ and □ represent respectively the data for SrHAP and CaHPA.

的引力が BSA 吸着量を決定する因子となっているこ とが判る。しかしながら、ns は CaHAP (図中□) と比較すると約4~5倍大きく、BSA 分子に対して かなり高い親和性を示唆している。すなわち、前述 したように CaHAP 粒子よりも SrHAP 粒子の方が 大きいことから、ns に対する粒子の大きさの影響が 顕著に発現したものと思われる。さらにこの点を明 らかにする目的で、次に Sr/(Ca+Sr) 比を変化さ れることによって粒子サイズと組成を連続的に変化 させた CaSrHAP 固溶体粒子を合成し、検討した。

4. CaSrHAP 粒子への BSA の吸着

CaSrHAP粒子は、熟成溶液のSr/(Ca+Sr)比 が大きくなるに従って粒子は大きくなり、比表面積 は小さくなった。また、Sr/(Ca+Sr)比が0.3付近 では"すぬけ状"の凝集形態を持った粒子が生成し た。この粒子における nsの (Ca+Sr)/P比依存性 を図4に示した(図中丸印)。ここで2つの粒子 (図中●)を除く○で示した粒子の ns は、(Ca+Sr)/ P比の増大と共に左下の CaHAP から右上の SrHAP へと増加してゆき、nsの (Ca+Sr)/P比依存性が 見られる。ここで、黒丸で示した4cと4dの粒子は "すぬけ状"の凝集粒子であるので、粒子の露出する 結晶面が不均一となり、他の粒子に見られる関係か ら逸脱したものと考えられる。これは、先に提案し た粒子の大きさと形状、すなわち結晶面の違いが BSA の吸着量に強い影響を与えることを裏付ける結 果となった。

5. CAP 粒子への BSA の吸着

 $0 \sim 10.1 \text{ wt}\% \text{o} 6 k \phi x CO_3^{2-} (オ > x を含有した CAP$ 粒子を調製した。一般に生体アパタイトには5~8 $wt%の CO_3^{2-} (オ > x が 含有していることから、合成$ CAP 粒子は生体アパタイトのモデル粒子として適していると考えられる。粒子は棒状であるがその大き $さは CO_3^{2-} (イオ > x の取り込みとともに短軸長は変化$ しないものの、長軸長が 90 nm から33 nm までしだ $いに小さくなった。これから、 CO_3^{2-} (イオ > x は粒子$ の C 軸方向への結晶成長を抑制しているものと考えられる。XRD 測定から求めた格子定数の a 軸は低 $下し c 軸は増加したことから、偏平な CO_3^{2-} (イオ > x)$ が格子内に取り込まれていることが確認された。 $CO_3^{2-} (イオ > x) (への BSA (のの ぞ))$ ではのであることが IR 測定から確認された。CAP 粒子への BSA 吸着等温線もやはりラ





ングミュアー型で、BSA に対して高親和性を示した。 CAP の Ca/P 比は1.57~1.62とあまり違いがないの で、ns とCa/P 比との関係については言及すること は出来ない。そこで、粒子の CO₃²⁻イオン含有量に 対して ns をプロットしたのが図 5 である (図中〇)。 このように CO₃²⁻イオン含有量と共に ns は低下し ている。前述したように、粒子の大きさは CO₃²⁻イ オン含有量と共に小さくなるので、粒子の長軸長を図 5に一緒にプロットした (図中△)。 この図から、ns と粒子サイズはいずれも CO₃²⁻イオン含有量と共に 低下するという関係が見られ、CAP 粒子系において も先に説明した粒子の形状、すなわち表面に露出す る結晶面の違いが強く影響していることが示唆された。

6. おわりに

今回示したように、アパタイトはタンパク質に対 して高い親和性を有することが分かった。しかし、 その吸着挙動は粒子の大きさ、種類、カチオン/P のモル比等様々な因子に支配されるので、これらの 点からさらに詳細な検討が必要と思われる。

なお筆者らは、これまでに種々のアパタイト粒子 を合成し、それらの特性を分子吸着や FTIR から研 究を行っている⁹⁻¹³⁾。

参考文献

- T. Kawasaki, M. Niikura, S. Takahashi and W. Kobayashi, Biochemistry International 13, 969 (1986).
- T. Kawasaki, S. Takahashi, and K. Ikeda, Eur. J. Biochem., 152, 361 (1985).

- M. John and J. Schmidt, Analy. Biochem, 141, 466 (1984).
- K. Kandori, S. Sawai, Y. Yamamoto, H. Saito and T. Ishikawa, Colloids and Surface, 68, 283 (1992).
- K, Kandori, Y. Yamamoto, H. Saito and T. Ishikawa, Colloids and Surfaces A, 80, 287 (1993).
- K. Kandori, M. Saito, H. Saito A, Yasukawa and T. Ishikawa, Colloids and Surfaces A, 94, 225 (1995).
- K. Kandori, M. Saito, T. Takebe, A. Yasukawa and T. Ishikawa, J. Colloid Interface Sci., 174, 124 (1995).
- K. Kandori, T. Shimidu A. Yasukawa and T. Ishikawa, Colloids and Surfaces B, 5, 81 (1995).
- T. Ishikawa, M. Wakamura, T. Kawase and S. Kondo, Langmuir, 5, 140 (1991).
- 10. T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K.

会のお知らせ

COPS-IV

This meeting is organised under the auspices of the School of Materials Science of the University of Bath, UK.

15-18 September 1996

The Scope of the Symposium

COPS-IV will be 4th Symposium in the series devoted to the characterisation of porous solids. The previous symposia were held at Bad-Soden, Germany (1987), Alicante, Spain (1990) and Marseille, France (1993). The aim of COPS-IV is to provide an up-to-date survey on both theoretical and applied aspects of the characterisation of porous solids. The papers presented will be published in the Symposium Proceedings. The language will be English.

The programme will include the following areas:

- 1. Novel theoretical treatments of pore structure characterisation.
- 2. Novel experimental techniques and refinements of existing techniques.
- 3. Modelling and simulation of pore structures and related processes.
- 4. Reference materials.
- 5. Characterisation of technically important porous materials.

Dates to Note

31 July 1996Closing date for applications15 September 1996Receipt of manuscripts

Secretariat

Elaine Wellingham, Conference Secretariat, Field End House, Bude Close, Nailsea, Bristol BS19 2FQ, UK. Telephone and fax: +44 (0) 1275 853311

Kandori, J. Chem Soc. Faraday Trans., 89, 3821 (1993).

- A. Yasukawa, H. Takase, K. Kandori, and T. Ishikawa, Polyhedron, 13, 3071 (1994).
- K. Kandori, A. Yasukawa and T. Ishikawa, Chemistry of Materials, 7, 26 (1995).
- T. Ishikawa, H. Saito, A. Yasukawa and K. Kandori, Bull. Chem. Soc. Jpn., (in press).



神 鳥 和 彦
 大阪教育大学 教育学部化学
 教室助教授
 東京理科大学大学院博士課程
 昭和60年修了
 東京理科大学工学部 助手、
 テキサス大学オースチン校博
 士研究員などを経て
 平成元年より現職。

技術ハイライト

深冷空気分離装置とフロン規制

Regulation for the refrigerant and Cryogenic Air Separation Plant

> 日本酸素株式会社 プラント事業本部 技術開発部 NIPPON SANSO CORPORATION, Plant & Machinery Div. Technology Development Dpt.

中村守光,川井雅人 M. Nakamura M. Kawai

1. はじめに

フロン類の使用に関して、1995年末の特定フロン の廃止、また代替フロンについても2004年からの段 階的削減が決まっている。深冷空気分離装置は、空 気を冷却液化して蒸留で酸素/窒素に分離する装置 であるから、冷却のためにフロンを大いに使ってい ると思われるかもしれないが、実際には装置を低温 状態に保つための寒冷は、膨張タービンを用いた圧 縮空気の断熱膨張によって発生しているため、特殊 な例を除き本来の空気を低温化するという目的には 使っていない。では空気分離装置とフロンはどうい う関わり合いがあるのか。

本稿ではフロン規制が深冷空気分離装置に及ぼす 影響と、これに対応した当社の新しい技術の内容に ついて紹介する。

2. 深冷空気分離装置におけるフロンの利用

深冷空気分離装置では空気を液化するために、予 め空気に含まれる水/炭酸ガスを極限まで除去する 事が、前処理として重要な工程となっている。

これは水、炭酸ガスが空気の冷却過程で固化し、 熱交換器あるいは蒸留塔の目皿の閉塞等を引き起こ すためである。

深冷空気分離装置では、大気空気は原料空気圧縮 機により0.6~0.9MPaに圧縮された後、水冷却器で 約40℃まで冷却され、さらにフロン冷凍機により5 ~10℃まで冷却されて飽和水蒸気圧を下げてから、 前処理吸着器に入る。

ここで水/炭酸ガスともに1ppm以下まで除去され てから、熱交換器等を経て蒸留塔に入り液化分離さ れる。前処理装置として吸着器が用いられるように なったのは比較的近年のことで、再生エネルギーの 低減に伴って、他の方法に無い利点が見直されたこ とによる。¹¹空気の蒸留工程では原理的には酸素/ 窒素の完全分離も可能であって、原料空気に対する 製品の採取率を高めることがガスの生産コストの低 減につながることは言うまでもない。製品採取率を 下げる大きな要素として、前述の原料空気に含まれ る水/炭酸ガスを除去するための吸着器において、 吸着剤の再生ガスを多く必要とすることがあった。

一般的には吸着剤として水分除去用に活性アルミ ナ、炭酸ガス除去にはゼオライトを用い、TSA 操作 による水/炭酸ガス除去が行われているが、必要と する再生ガス量は用いる吸着塔の大きさによって決 まってくることから、吸着塔に入る空気を冷凍機を 用いて5~10℃に冷却することは、分離器全体のエ ネルギー消費から見れば極めて有効な操作であった。 深冷空気分離装置の簡単な系統図を図-1に示す。

3. フロン規制とその対策

フロン規制が実施されても代替フロンの使用とい う道は残されているわけであるが、環境保護に対す る意識の高まりから、むしろガスのユーザーからフ ロンレスプロセスの実施を強く要請されているのが 現状である。

これは窒素ガスの主要なユーザーが半導体業界であっ て、半導体製品をアメリカなど環境保護について先 進的な国に輸出する際、製品の製造工程にフロンを 使わないことを求められているためである。

フロンレスすなわち原料空気を冷凍機で冷やすこ となく吸着器に導入した場合、原料空気の温度は約 40℃になるため冷凍機を付けて10℃に冷やした場合 と比較して、吸着器には約6倍量の水分が入るとと もに、吸着温度の上昇により炭酸ガス吸着量は約 1/3に減少する。これを処理するためには極めて 多量の吸着剤が必要となり、加熱再生のための再生 ガスの必要量が増加して、加熱再生は成立しなくな る。

この対策として①サイクルタイムの短縮による負荷量の削減、②炭酸ガス吸着量の多い吸着剤の選択、 ③再生加熱温度とパージ量の最適化を試みた。



Fig. 1 High purity nitrogen generator

4. 吸着器再生方法の選択

深冷空気分離装置の原料空気圧力は0.6~0.9MPa と装置によって大きな幅があるし、原料空気に対す る製品採取率も40~80%と様々である。 大まかに 区別するならば大型装置では原料空気圧力は低く製 品採取率は高い。小型装置では窒素のみを製品とす る場合が多く、原料空気圧力は高く製品採取率は低 い。このような事情から原則的に大型装置向けには TSA、小型装置には PSA という方針でフロンレス 吸着器の開発を行った。

4-1 TSA 吸着器

吸着器には水分除去用吸着剤として活性アルミナ を、炭酸ガス除去用吸着剤として13X系合成ゼオラ イトを充填した積層型吸着器を用いた。

ここで用いたゼオライトは各種吸着剤の炭酸ガス の平衡吸着量および動的吸着量を評価して、高吸着 量の剤を選定した。図-2に各種吸着剤の炭酸ガス の吸着等温線を示す。

吸着工程における塔内温度の測定結果(図-3) から水分の吸着帯の進行状況が確認された。また再 生工程における塔内温度の測定結果(図-4)から、 吸着剤の再生状況が判る。

これらの状況を見ながら加熱温度とパージ率を変え ることにより、定常状態が成立する条件を求めた。



on various zeolites

結果を図-5に示す。

まず吸着工程での塔内温度は、原料空気40℃に対 して約60℃になっている。これは活性アルミナ層で の水分吸着の吸着熱によるもので、この温度上昇は ゼオライト層での炭酸ガス吸着に大きな影響を与え る。一方再生工程では、適切なパージ量と温度で再 生を行うことによって、吸着塔下部でも速やかな温 度の立ち上がりが見られ、再生が良好に行われてい ることが判る。図-5においてパージ率30%以下で は熱の移動速度が遅いため吸着塔下部での温度上昇 が見られず、活性アルミナ層が再生不良になってサ イクルの繰り返しとともに水分の吸着帯が前進する 様子が見られた。また加熱温度を下げる方向におい ては、加熱温度約100℃以下では活性アルミナにおけ る水分の脱着が不確実になって、定常状態が得られ ない。

ノンフロン条件で成立する TSA の成立範囲は、図-5に示された通りであるが、適切なサイクルタイム の選定と先に述べた高性能の吸着剤の選択により、 結果的には従来の吸着器規模とほとんど同等の吸着 剤使用量で、40℃の原料空気を処理する事ができる ようになった。

4-2 PTSA 吸着器

PSA 法では従来からノンフロンすなわち空気温度 の高い条件で吸着器は使用されていた。しかし PSA 法では負荷の増大とともに、吸着器の原料ガス入り 口付近に低温度領域が形成され、パージガス率の増 大を招くことが知られており、実用的にもかなり高 いパージ率で使われてきた。パージ率改善の対策と







Fig. 4 Temperature profile of adsorption column during regeneration step

して加熱の併用が有効である。2)

加熱方法としてはパージガスを加温して吸着塔に 供給する方法を採った。深冷分離装置では空気の圧 縮熱を利用できることから、軽微の加熱は電力を必 要としないメリットがある。

PTSA法においても、吸着塔内の水/炭酸ガスの 挙動を測定することによって、加熱温度とパージ率 を最適化する手法はTSAと同様である。PSAでは 特に水分の吸着帯が塔内に長く伸びており、これが 製品出口端に向かって移動すると炭酸ガスを置換脱 着するため、定常サイクルの確認には長時間を要す る。循環定常状態が得られた条件での吸着工程にお ける炭酸ガス濃度分布を図-6に示す。炭酸ガスの



吸着帯は極めてシャープであり、吸着剤の性能が優れていることを示している。また炭酸ガス濃度の減少が塔内の比較的高い位置から始まっていることから、炭酸ガス吸着に対する水分の影響を伺わせる。この時の塔内温度分布を図-7に示す。パージ率が少ないため、加熱された吸着剤は吸着塔のほぼ上半分に限られているが循環定常状態は成立しており、 PTSAでは必ずしも吸着剤全体が加熱されることが成立条件とはならないことを示している。

加熱温度とパージ率による PTSA の定常状態の成立 範囲を図-8に示す。図-8においてパージ率50% 以上では、PSA の成立範囲に近づいており加熱は必 要としない。パージ率を少なくする方向では図-7 に示したように、温度を上げる効果が吸着塔上部に 限られるため、吸着塔下部における水分のパージ脱









着が不十分になって、水の吸着帯は製品出口端側に 移動して定常状態は成立しない。

5. 終わりに

ご承知のようにフロン規制は、モントリオール議 定書に基づいた世界共通の動きであり、避けては通 れない。工業ガス製造という分野においても、フロ ンを使用する工程があり対応を迫られた。本文で述 べたように、フロンレスの条件は吸着精製プロセス にとってはまことに難しい条件であったが、高負荷 の条件に対応したプロセスの開発ができた。 特に PTSA 法では従来より大幅にパージ率を改善した吸 着器の開発ができ、結果的には TSA よりパージ率が 低くなった。もちろんこれには吸着圧力の違いが影 響しているわけであるが、TSA/PSA の従来のイメー ジを変えることができるのではないかと考えている。

参考文献

- 1)本田秀幸,桝井義行 日本酸素技報 No.9. P40 (1990)
- 2) T. Kawai, Proceedings of Seiken Symposium, Vol. 7. P33 (1991)

Ē

Ē



Þ	村	守		光						
沂	属;	日	本	酸	素	株	式	会	社	
		プ	ラ	v	۲	事	業	本	部	
		技	術	開	発	部				
各	歷;									
	1988年	3	月		明	治	大	学	大学	
					院	I.	学	研	究科	
					修	士	課	睈伯	修了	
	1988年	4	月		日	本	酸	素	株式	
					会	社	入	社		



所	属	• •	日	本	酸	素	株	式	会	社	
			7°	ラ	V	٢	事	業	本	部	
			技	術	開	発	部				
略	歴	;									
1	9724	年	3	月	200	埼	玉	大	学	理	I
					1	学	部	応	用	化	学
					9	科	卒	業			

川井雅人

1973年4月 日本酸素株式 会社入社

Tea Break

天然ガス吸蔵材料

天然ガスを自動車の燃料として利用することは、 一部の天然ガス産出国では古くから行われていたが、 石油ショックを機に利用が広まり、現在、世界で合 計50万台が普及している。わが国でも第二次世界大 戦前後に千台以上が走行していたといわれ、その後 姿を消していたが、最近再び関心が持たれている。

天然ガス自動車の排気ガス性状は、ガソリン車と 比べて一酸化炭素、窒素酸化物、炭酸ガスが少なく、 環境保全性に優れているが、天然ガスの単位体積あ たりの発熱量は、ガソリンの1/4程度で、航続距離が 短いという欠点を持っている。そこで、できるだけ 低い圧力下で天然ガスを吸蔵する物質とその利用シ ステムの開発が国内外で行われている。

これまで活性炭、モレキュラシーブカーボン、ゼ オライト、シリカゲル、活性アルミナなどへのメタ ン吸着平衡の測定が行われている。最も吸着性能に 優れているものは炭素系吸着材であり、ゼオライト、 高分子吸着材よりも優れている。特に高比表面積活 性炭の場合、3.5MPa あたりでは容器容積の140倍の 吸蔵量が望める。しかしながら、この程度の吸蔵能 力では自動車用貯蔵には不十分であり、更に性能を 向上させる必要がある。当面は圧縮天然ガスボンベ と同等のガス量を3.5Mpaの圧力下で貯蔵できるこ とを目標としている。

(出日本ガス協会でもこの目的に叶う活性炭のある べき構造を考えるために、東京大学鈴木教授と大阪 大学新田教授にコンピュータシミュレーションによ る活性炭の最適構造モデルの構築に関する研究を委 託している。この分野では、米国の Cornell 大学の Gubbins 教授や Pennsylvania 大学の Myers 教授が 有名であるが、日本の両先生には、炭素のミクロ構 造まで考慮した構造モデルによるシミュレーション の研究をお願いしている。

一方このような目的で用いる活性炭の限界許容コストは、1,000~2,000円/kg程度であり、安価な汎用活性炭を改善して能力向上を図る手法として有効な添着法の研究を千葉大学の金子教授に委託している。

当社でも吸着材の研究を続けており、従来の炭素

系とは全く異なる成分からなる新規吸着材を開発中 である。

日本国内の高圧ガスに関連する法規制は、米国の 3.5Mpaより低い10kgf/cmであり、吸蔵目標設定は 厳しいものとなっている。しかも使用条件によって は、室温よりも高い温度での吸着能力が重要であり、 さらに吸脱着熱の影響を受ける吸脱着速度に対する 要求も無視できない。

また天然ガスの吸蔵材に求められる要件は、高い 吸着性能だけではない。日本が輸入している LNG (液化天然ガス)は、北米産の天然ガスとは異なり、 主成分のメタンの構成比は90%未満であり、C2以上 成分は、吸脱着の繰り返し操作において吸着材に蓄 積して容量低下をもたらす。都市ガス中に混入させ ている付臭材はガス漏洩に対する安全策として法令 で定められているが、いったん吸着された都市ガス 中の付臭材は吸着材にトラップされ、その結果脱着 ガスは無臭となってしまうという問題点もある。

このように天然ガス吸蔵材を使用する自動車の開 発への道のりは平坦なものではない。しかし、高圧 ガス規制がマイルドな米国や英国では、試作車が走 行テストを行うまでになっている。特に、英国の BGplcが開発した吸蔵器は、アルミ製のフラットタ ンクに比べて設置罰所をトランクからルーフに変更 することも可能であるとしている。

天然ガス吸蔵材の用途は、自動車に限定されるも のではない。日本のように地価の高い国にあっては、 ガスホルダは地上式、地下式にかかわらず広い設置 面積を必要としているので、コスト高の一因となっ ている。また、日本近海に存在する海上中小ガス田 の利用には、高価な海上液化設備が必要になる。天 然ガス吸蔵材はこうした問題に対しても有効な解決 手段を与えると考えられる。今後の息の長い研究開 発が望まれる。

嘉数 隆敬 大阪ガス㈱開発研究所 エネルギー材料技術チーム マネージャー

Natural Gas Storange Materials Takahiro Kasuh Osaka Gas R&D Center

関連学会のお知らせ

「第8回無機リン化学基礎講座」のご案内

上記の基礎講座、主題「21世紀に向けての人と環境の対話型無機リン化合物」を下記の要領で開催致します。 講師の先生方は、その分野を代表される研究者です。 是非、ご参加頂けますようご案内申し上げます。

- 主 催:日本無機リン化学会
- 協 賛:日本イオン交換学会、日本セラミックス協会、日本吸着学会、無機マテリアル学会、 水環境学会他

記

- 1. 日 時 平成8年6月11日(火)
- 2.場所千葉工業大学津田沼校舎(JR総武線津田沼駅前)
 - 〒275 習志野市津田沼 2-17-1
 - 連絡先: 戸田善久 TEL 0474-78-0410、FAX 0474-78-0439
- 3. プログラム 主題『21世紀に向けての人と環境の対話型無機リン化合物』 午前の部 (9:30~11:40)
 - 1. 人と環境の対話型無機リン材料
 - 鈴木 喬(山梨大学)
 - 2. 歯牙関連アパタイトの界面反応特性
 - 谷沢善明(ライオン㈱ 分析センター)
 - 午後の部(13:00~16:20)
 - 3. リン酸塩系の抗菌性多孔質結晶化ガラス

阿部良弘、春日敏宏(名古屋工業大学)

- 4. セラミックス系抗菌剤の評価方法と応用例
 - 橋本和明(千葉工業大学)
- 5. 火山灰土壌によるリンの除去

鮎沢信家(山梨県工業技術センター)

4. 参加費 主催および協賛学協会会員:9,000円、会員学生:1,500円

- 非会員:15,000円、非会員学生:3,000円
- 5. 参加申込方法 参加費を、銀行振替(山梨中央銀行武田通支店、普通預金口座番号513624 日本無機リン化学会)で払込むと同時に、ハガキに「第8回無機リン化学基礎講座申込」と明記して氏名・勤務先・会員、学生の区別を明記した上、下記へお申込下さい。
- 6. 参加申込締切 定員(100名)になり次第。

7. 問合せ・申込先 山梨大学工学部化学生物工学科 鈴木 喬、初鹿敏明

- 〒400 山梨県甲府市武田4-3-11
- TEL 0552-20-8558(鈴木) FAX 0552-20-8772
 - TEL 0552-20-8557 (初鹿)

入会申込書・変更届(正会員)

					平成	年	月	日	会	員番	号				
フ 氏	IJ	ガ	ナ 名						男・女	生	年 日	西暦	年	月	Β
最	終	学	歴				卒業	年次				学位			
#4	名		称												
到	部		署								職	3 名			
務	所	在	地												
先	電		話						Fax						
ご 〒	自宅	住	所(必ずしも	記入の必	要はありま	せん)	電話	/Fax						
そ	の他	b •	連絡	事項											
連	終	\$	先	勤務先	・自宅(何	「れかに〇	を)								

変更の場合は、必ず会員番号と氏名をご記入のうえ、該当する項目のみをご記入下さい。

編集委員

委員長 委 員	金子 石川 音羽 川井 迫田	克美(千葉大学理学部)上甲 勲(栗田工業)達雄(大阪教育大学)鈴木 孝臣(千葉大学理学部)利郎(関西熱化学)田門 肇(京都大学)雅人(日本酸素)近沢 正敏(東京都立大学)章義(東京大学)茅原 一之(明治大学)	
			Adsorption News Vol.10 No.2 (1996) 通巻No.37 1996年4月30日発行 事務局 〒106 東京都港区六本木7-22-1 東京大学生産技術研究所 第4部 鈴木研究室気付 TEL:03-3408-1483 FAX:03-3408-1486 印刷 〒260 千葉市中央区都町2-5-5 株式会社 正 文 社 TEL:043-233-2235 FAX:043-231-5562
			General Secretary Institute of Industrial Science, University of Tokyo 7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106, JAPAN Tel. 81-3-3408-1483 Fax. 81-3-3408-1486

Faculty of Science, Chiba University 1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263 Tel. 81-43-290-2779 Fax. 81-43-290-2788

Editorial Chairman

Prof. K. Kaneko