

Adsorption News

Vol. 7, No. 1 (January 1993) 通巻No.24

目 次

巻頭言

K.K.Dの吸着装置	山本 高敬	2
日本吸着学会第6回研究発表会を終えて	遠藤 敦	3
平成4年度吸着学会奨励賞・技術賞		4
研究ハイライト		
多孔質シリカへの高分子吸着	川口 正美	8
技術ハイライト		
ドライクリーニング用溶剤回収装置とその吸着材の 選定について	前田 武士	13
会員紹介		
株式会社神戸製鋼所		19

日 本 吸 着 学 会

The Japan Society of Adsorption

K.K.D の吸着装置

山本 高敬



1955年当時、戦後の日本にアメリカから石油化学技術が次々と上陸し、国内至るところに石油コンビナートが建設されていた。そのころが日本の吸着技術発達の端緒であったと思われる。その時すでに私たちが商品化していたシリカゲルによるドライヤーは、空気をはじめ各種気体の乾燥装置として使用されてはいたが、学問的には勿論、技術的にも未熟で経験、勘、度胸（K.K.D）によるものであった。産業界の旺盛な設備投資の恩恵を受けて、ドライヤーの需要は増加の一途を辿るに供えて、遅れ馳せながら研究所にパイロットプラントを設置し、各種の条件設定による吸着実験を繰り返し、基本設計基準を確立してようやくエンジニアリングといえるに至った。そのころ、川崎地区の某石油化学会社から持ち込まれた難題があった。液状炭化水素の脱水精製装置の製作である。そもそも乾燥剤に液体を流すなど考えても見なかった当社の技術、しかしアメリカで経験のあるものと聞いて我々にできない筈はないとの度胸で早速実験に取り掛かった。今は亡き大阪大学の船久保博士、東京工業大学の永廻博士など諸先生の御指導のもと見事にプラントは完成し国産では液体連続精製装置の第一号となり、ユーザーからも多大の賛辞を頂戴した。その数年後、またまた難問を日本酸素さんから戴いた。今日では一般的な技術になっている空気の深冷分離用原料空気の脱水・脱CO₂を吸着でとの要望であった。当時手元の合成ゼオライトに関する基礎データを頼りに検討にはいり、これも実験で確かめることにした。これが今日の日本吸着学会の諸先生方にお世話になる発端となる。東大生産技術研究所の河添博士の研究室で川井、竹内両先生らに実験の指導、吸着理論の講義を受けた。

私はその時初めてKFavという奇妙な言葉を聞いた。その記憶は鮮明だが、恥ずかしながらいまだにそれが何かよく理解できないでいる。この装置も日本酸素さん、ユーザーさんにはいろいろご迷惑は掛けたが国産第一号

として現在も稼働している。顧みればその時私どもが空気分離装置について多少の知識があったので、その後の優れたPSA脱CO₂装置の開発に結びついたのであると自負している。戦後吸着技術は著しい発展をした。その間また吸着剤も進歩しシリカゲル、米国製活性アルミナ、合成ゼオライトの一部のグレード程度であったが今日では国産、輸入品多種多様の吸着剤に恵まれ目的により最適の銘柄を選べるようになったことは吸着技術発達に大きく貢献している。ただ吸着装置メーカーとしては、吸着剤の反復使用が必須条件であるため、再生技術が最も重要である。しかしながら活性炭を除いて再生技術は比較的遅れているのではないだろうか。近年PSA技術が盛んに取り上げられて研究されているが、これこそ吸着よりむしろ再生の技術だと思う。我々装置メーカーが尤も神経を使うのはこの再生システムで、与えられたユーティリティを最小限に使用しいかにして要求された性能を保証するかである。

当社ではこれもK.K.Dにものを言わせている。

技術が進歩しコンピューターによる設計が出来る時代が近付いていると聞き及んでいるが、キーボードをポンと叩けば吸着装置の設計が出来るようになった時は我々のK.K.D技術が廃業する時だと思う。

昨年は念願の国際吸着学会が開催され、大成功を治められたことをお慶び申し上げます。これ偏に竹内雍、鈴木基之他諸先生方の永年のご努力の成果であると心から敬意を表すると共に、当社は今後も諸先生方のご指導を賜りながらも我社独特の吸着装置を造り続けたいと考えています。

日本吸着学会のますますの御発展を祈念しております。

山本高敬 丸谷化工機株式会社

日本吸着学会第6回研究 発表会を終えて

平成4年11月30日、12月1日の2日間に渡って行われた第6回日本吸着学会の研究発表会を終えて、丁度1週間になる今、振り返ってみています。参加登録を戴いた方々は約170名にのぼり、大勢の方に、宇都宮にお出戴いたという感が深い。こういう行事をやったことで、宇都宮が東京から新幹線で1時間の距離にあることをご自覚願えたのではないかと思います。

昨年の今頃、浜松での第5回の研究発表会が大変立派に行われたのを拝見して、これは大変なことを請け負ってしまったなと反省しきりであった。今年8月には第3回シンポジウムが幕張で行われ、続いて同じ関東の宇都宮で開催したのは、参加人数が減るのではないかと心配が先立ちました。この間、竹内会長はじめ、色々な方とご相談をさせて頂き、結局は、研究発表会にはシンポジウムは並立させず、依頼講演の形でカラーを出そうということに決定した。すなわち、吸着剤を作るメーカーの立場から、そしてその吸着剤を利用する立場から、また吸着そのものを研究なさっておられる方の立場からと、それぞれ吸着剤をとりまく3つの異なった、作る、利用する、研究する各立場の方の話が伺えればいいのではないかということになった。そして更に、宇都宮の地方の

カラーも出せればなお結構である。幸いにも、宇都宮大学ゆかりの先生、宇津木弘先生には研究の話を、田中南先生に大谷石、鹿沼土でと特別講演でカラーを出して戴けることになった。あとはそれぞれの立場のメーカーの方に協力して貰えることになって依頼講演の骨組が出来上がった。計らずも、依頼講演者は遠方の方々ばかりにもかかわらず、ご快諾戴いて、紙上をもってあらためて感謝申し上げます。もちろん、一般講演、ポスター発表も従来どおり行うことになって開催要領が出来上がったわけです。

しかし、これらの要領の発表が Adsorption News Vol. 6, No. 3 号の掲載に間にあわず、個別にダイレクトメールすることになってしまい、事務局やら参加者にご迷惑をおかけした点反省しております。こんな状況下、どの位の発表申込数があるか気にかかっていたところ、ほぼ昨年並の数となり一安心したところでした。1会場2日の発表で20分の発表時間の確保は、必然一日当りの発表数を縛ることになり、無理々々ポスター発表に組替えさせていただいた方もおられ、誠に、申し訳ないことでした。このあたりは来年にむかって、一件当りの発表時間の見直しが必要なのかもしれない。ただポスター発表では場所の確保が出来る限り、いくらでも吸収出来るので、心配ないと言え言えないこともない。

今度の発表に使用した会場・栃木県総合文化センターは、口頭、ポスターいずれの発表にも対応できる会場であった点は、我々にとって、非常に幸運だったと言える。



昨年11月に完成したばかりで、新しい建物、最新の設備(?)を使えたことも良かった点にはいるものと思っている。ただ、今回は運営の面で、初日の受付に時間がかかったり、参加者名簿を配布しなかったり、ご迷惑をおかけした点お詫び申し上げます。我々の実行委員会は藤郷森地域共同研究センター助教授、鈴木昇助教授、高岸裕圭講師、長谷川技官夫妻のスタッフであり、絶大な協力を戴いたことは記して、感謝申し上げます。

幸いにも初日は好天に恵まれ、懇親会場への移動にも

平成4年度日本吸着学会 奨励賞・技術賞

I) 平成4年度奨励賞(東洋カルゴン賞)

1. 古谷英二君 明治大学助教授
2. 田門 肇君 京都大学助教授

II) 平成4年度吸着学会技術賞

1. 大阪ガス株式会社/株式会社アサヒ製作所: ドライクリーニング用溶剤回収装置
前田武士、松下保男、由口治和、竹本哲也、
安藤明男、上田僚則
2. 株式会社西部技研: 無機吸着剤ハニカムによる気体分離装置
隅 利實、岡野浩志、泉 宏暁

支障なく、二日めも終了時まで、天気がもってくれてなによりであった。遠方からお出くださった方にとっては天候も気になることの一つ、無事の帰宅を祈って後片付けをおえたことでした。

遠藤 敦 宇都宮大学工学部
実行委員長

3. 日本ベル株式会社: 個体表面分子吸着量の精密測定装置

義元得治、仲井和之、小林 勇、其田譲治

4. 丸谷化工機株式会社: 省エネルギー型吸着除湿装置
木村平吉、榎本俊二、松永正明、鈴木謙一郎

以下に奨励賞受賞者に関しては受賞対象研究、推薦理由また技術賞に関してはその技術の概要を示します。

I) 平成4年度奨励賞(東洋カルゴン賞) 受賞者の概要

1. 古谷英二君 明治大学助教授 工博(明治大学)
受賞対象研究: 多孔性樹脂吸着剤内における有機物の拡散に関する研究

受賞理由: 吸着剤内における拡散については従来より多くの検討が加えられており、その多くは多孔質内の拡散を細孔拡散と表面拡散の和として考え、従来の吸着剤に関する整理を行っている。古谷英二君は比較的新し



い吸着剤として今後の利用が考えられる多孔性樹脂吸着剤を用いた液相の吸着における系統的な吸着速度の検討を重ね、この粒子内の拡散が従来の考え方のみでは整理出来ず、樹脂内のマイクロ粒子ーマイクロ粒子間の移動を考慮する表面拡散と分子拡散の直列機構の重要性を指摘している。この考え方に基づいて、フェノール類のデータを統一的に整理し、また多成分系においても同様の考え方の適用性を示すなどこの分野に対して新しい貢献をしている。この結論は樹脂吸着剤を液相吸着に用いる際の重要な指針となるものであり、日本吸着学会の奨励賞を授与するにふさわしいものである。

2. 田門肇君 京都大学助教授 工博(京都大学)
受賞対象研究：活性炭の溶媒再生の基礎研究

受賞理由：田門肇君は現在まで吸着平衡と多孔質個体内の移動現象に関して広範な研究を行ってきた。特に吸着性気体の表面拡散に関して多分子層、凝縮相の影響を考慮したモデルを提案するなど種々の活発な成果を挙げている。近年は吸着質を溶媒を用いて脱着するいわゆる溶媒再生に関して基礎的な検討を行い、吸着剤と有機物の電子状態が脱着特性に大きく影響することを指摘し、更に実排水の吸着処理に用いた活性炭の溶媒再生に関する研究を行っている。この研究が経緯となり、吸着質・吸着剤の電子状態を分子軌道法で評価し液相吸着における吸着質ー吸着剤間の相互作用を評価する方法を提案するなど今後の研究に期待されるものが多い。よって同君は日本吸着学会の奨励賞を授与するにふさわしいものである。



II) 平成4年度吸着学会技術賞の概要

1) ドライクリーニング用溶剤回収装置(大阪ガス株式会社/株式会社アサヒ製作所)

地球環境の保全に関してフロン113、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン等の溶剤の大気中への放出が問題となっている。本技術は、その主要排出源の一つであるドライクリーニングからの溶剤の排出を防止し回収利用するための装置(商品名:コレクト30)の開発である。

その最大の特徴は、ドライクリーニング機と完全連動

型の単塔式の回収システムとなっていることで、生産工程と一体化している設備として今後の吸着利用の一つの方向を示している。この形を技術的に具体化するにあたっては、(1)繊維状活性炭の利用、(2)特殊なクッションタンクの設置、(3)特殊弁付セパレーターの開発により、ドライクリ

ーニングの1工程20分程度のサイクルに吸着・再生工程を組み合わせることに成功している。

本技術は既に、60例以上の納入実績を有し、いずれも順調に稼働し、高い評価を得ている。よって、本技術は日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。

2) 無機吸着剤ハニカムによる気体分離装置(株式会社西部技研)

本技術は無機吸着剤をハニカム積層体に担持し、温度スイング吸着法により種々の気体を吸着・脱着出来るようにしたロータリー式連続吸着装置の実用化である。吸着体としては、無機繊維紙の空隙内にシリカゲル、金属珪酸塩、あるいは特殊機能を有する吸着剤などを合成あるいは複合化する方法を開発した。これによりハニカムの特長である吸着速度の速さ、熱移動の容易さを活かし、除湿や有機溶剤の濃縮除去などの面で特長のある吸着設備を完成させることに成功している。

本設備は、吸着と再生を一体化した連続装置として、或はハニカムローター単体として国内はもとより欧州、米国、アジア地区など世界中で広く使用されるに到っている。納入実績は国内において200基を超え、また海外においても数十箇所への導入実績を挙げる事となっている。この独自の技術開発は数多くの学会発表等を通じて高い評価を得ており、他の分野へも波及効果の大きいものであり、日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。

3) 個体表面分子吸着量の精密測定装置(日本ベル株式会社)

吸着技術の利用、開発、研究においては、多孔質吸着剤の吸着特性を測定することは細孔分布や表面特性の決定など種々の基礎的な面で重要である。本装置は窒素、クリプトンなど種々のガスの吸着平衡を自動測定する装

置(BELSORP28, BELSORP36)であるが、特に、大気圧の変動を校正し、飽和蒸気圧付近の測定の精度を高めた点や、コンピューターとの直結による自動測定の簡易化に成功したこと、さらに独自にソフトウェアの開発を行い、人工知能の考え方の導入による測定精度の向上を実現したことなどその開発段階で取り入れられたオリジナルな機構は見るべきものがある。さらに、最近では吸着速度の測定も可能としたこと、吸着質として水を用いる測定装置(BELSORP18)をも開発するなどこの分野の研究に大きく貢献することを得ている。

納入実績も70台に達するなど、使用者の評価も高く日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。

4) 省エネルギー型吸着除湿装置(丸谷化工機株式会社)

乾燥空気を得るための除湿装置としては、従来2塔式の吸着装置をタイマーにより切り替え、加熱再生を行う方式の吸着装置が多用されてきた。本技術(商品名: AUTOPUREXSE)は、従来の固定式タイマーに代り、吸着塔内の吸着水分量を検出し、それに応じたフレックス型の切り替え方式を導入することにより加熱再生回数を最小必要限に抑えることに成功している。この方式によれば大幅な省エネルギーが可能であることに特長がある。この技術の開発に当っては、自社開発の廉価な相対湿度計を採用しているなど、技術的にも特記すべき点がある。

本技術は既に250件以上の納入実績を挙げており、日本吸着学会の技術賞を授与するに相応しいものである。





多孔質シリカへの高分子吸着

三重大学 川口 正美

1. はじめに

高分子の吸着現象は、インクや塗料の無機物質の分散、濡れ、接着、無機物質と高分子の複合材料、石油の回収などの工業分野のみならず、環境問題（汚水の清浄、土壌改質）、医学（医用高分子材料と生体高分子の吸着など）生物学、細胞工学などの分野に深い関わりを持っている。これら広い分野において、高分子が吸着する吸着媒体の多くは平らな表面ではなく、物理的あるいは化学的に不均一な表面である場合が多い。しかしながら、学問的には平らな表面への高分子吸着が精力的に研究され多大な成果^{1,2)}を納め、現在でもなお盛んに研究が行われている。

一方、不均一表面への高分子吸着は、最近になってようやく実験及び理論的基礎研究がなされはじめ、特にフラクタルの概念³⁾を導入しての実験結果の解析や吸着理論の提出などが注目されている。しかしながら、不均一表面への高分子吸着に関する基礎的な実験結果は余りなく、データの蓄積が望まれる。ここでは、表面の性質が明らかになっている多孔質シリカ表面へのポリスチレンの θ 溶媒および良溶媒からの吸着について無孔性シリカの場合と比較しながら述べることにする。

2. 単独吸着⁴⁾

多孔質シリカには、細孔の平均サイズ（ d ）及びその分布（D90、D10）、表面積（ S ）の分かっている100から200メッシュの大きさの3種類のものを用いた。ここで、細孔のサイズの90%はD90より大きく、細孔のサイ

ズの10%はD10より大きいことが分かっている。それらシリカの表面特性をTable 1に示す。

高分子には、単分散（ $M_w/M_n < 1.1$ ）ポリスチレン（PS）およびラジカル重合で得た多分散（ $M_w/M_n \sim 4.26$ ）PSを用いた。なお、溶媒にはPSの θ 溶媒のシクロヘキサンおよびその良溶媒の四塩化炭素を用いた。

単分散のPS-38（ $M_w = 38 \times 10^3$ ）とPS-355（ $M_w = 355 \times 10^3$ ）の3種類のシリカ表面への単独吸着の動力学的結果をそれぞれFig. 1およびFig. 2に示す。ただし、PSの仕込濃度（ C_0 ）は吸着等温線の立ち上がり部分に相当する。細孔のサイズとPSの分子サイズとの比（サイズ比）が2を超えると、溶媒の種類に関係なく、5時間で吸着平衡に達することが分かる。しかしながら、サイズ比が2以下になると、吸着の動力学的曲線は一変する。すなわち、細孔の中での吸着高分子の再配列のために吸着量のほとんど変化しない吸着時間が観察され、その後吸着量はゆっくりと増加し吸着平衡に達することが分かる。これら吸着の動力学的は拡散過程によって支配されているとして解析したところ、5時間以内の吸着時間での吸着量は吸着時間の平方根に比例して増加することが分かった。また、PS濃度あるいは溶媒によらずほぼ24時間で吸着平衡に達することが分かった。

単分散PSの吸着等温線のプラトー領域でのシクロヘキサンおよび四塩化炭素中におけるPSの吸着量の分子重量依存性をそれぞれFig. 3およびFig. 4に示す。 $M_w < 10^5$ のPSの吸着量はシリカの種類に関係なくほぼ同じであり、また、その値は無孔性シリカにおける吸着量ともよく一致することが分かる。ところが、 $M_w > 355 \times 10^3$ では、細孔の中にPSが入れないために、その吸着量はサイズ比の減少とともに少なくなることが分かる。特に、四塩化炭素においては、高分子量（ $M_w > 355 \times 10^3$ ）のPSはほとんど細孔内に入れないことが分かる。これは、排除体積効果によってPSの分子サイズが大きくなったことと良溶媒であるために吸着エネルギーが低い⁵⁾ことによる。

Table 1
Characteristics for Silica Surfaces

Silica	d , nm	D90, nm	D10, nm	S , m ² /g
MB-300	28.5	23	44	118
MB-800	81.3	75	112	45
MB-1300	129.9	122	174	27

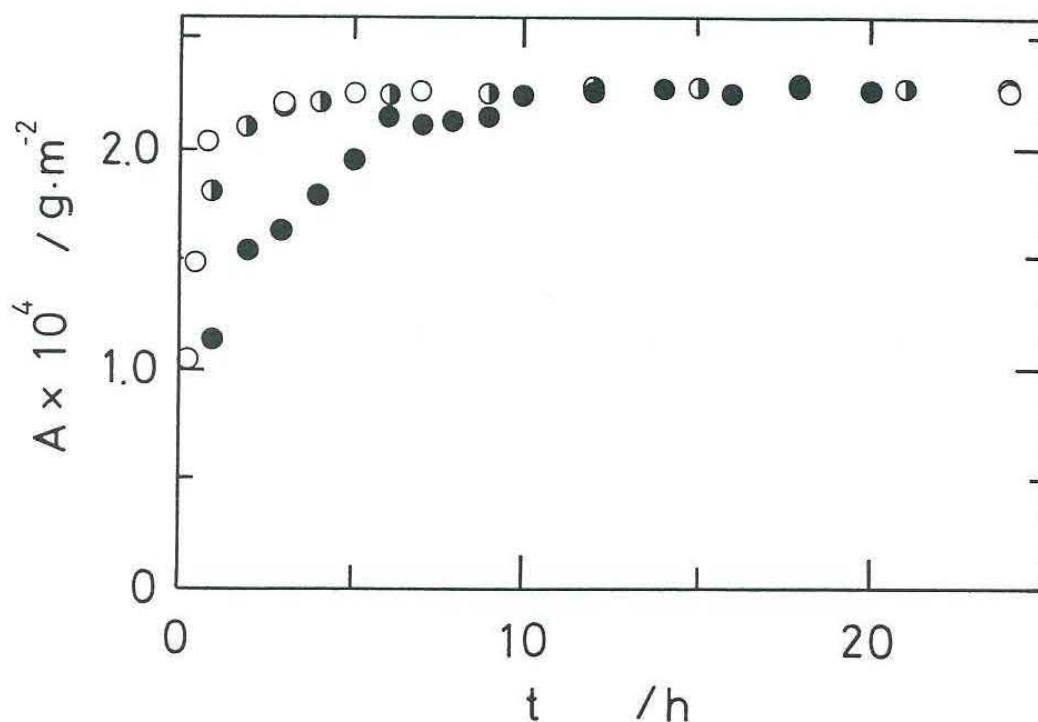


Fig. 1 Adsorbed amounts, A of PS-38 for porous silicas as a function of adsorption time, t at the initial added concentration, $C_0 = 0.02 \text{ g}/100 \text{ mL}$ in carbon tetrachloride: MB-300 (●); MB-800 (◐); MB-1300 (○).

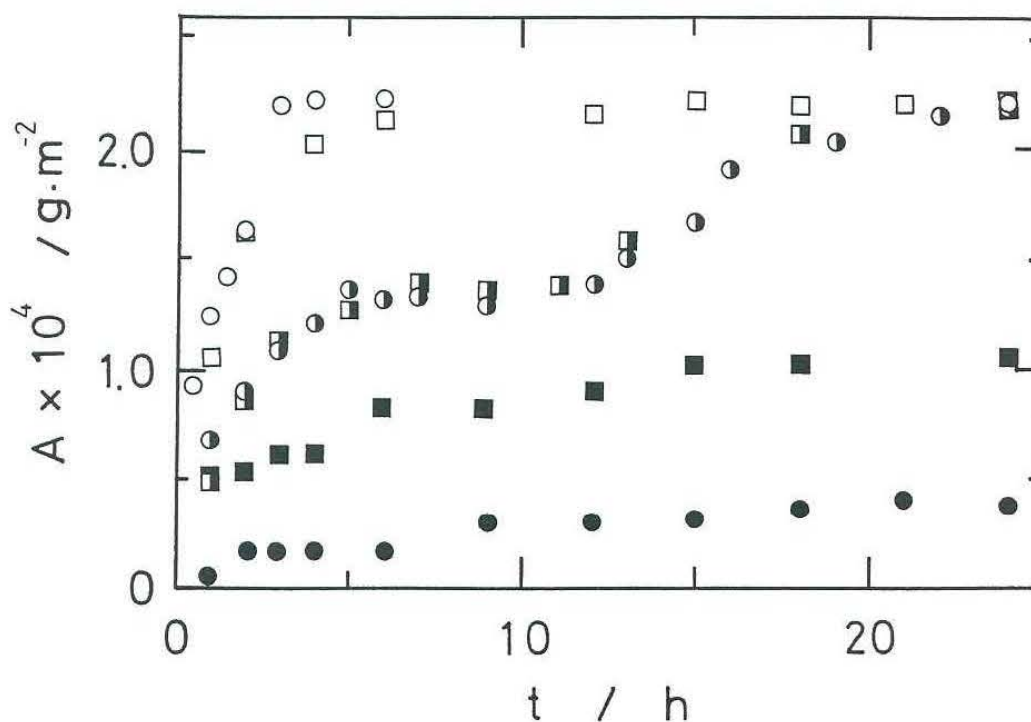


Fig. 2 Adsorbed amounts, A of PS-355 for porous silicas as a function t at $C_0 = 0.02 \text{ g}/100 \text{ mL}$ in cyclohexane and carbon tetrachloride: MB-300 in cyclohexane (■) and carbon tetrachloride (●); MB-800 in cyclohexane (◐) and carbon tetrachloride (◑); MB-1300 in cyclohexane (□) and carbon tetrachloride (○).

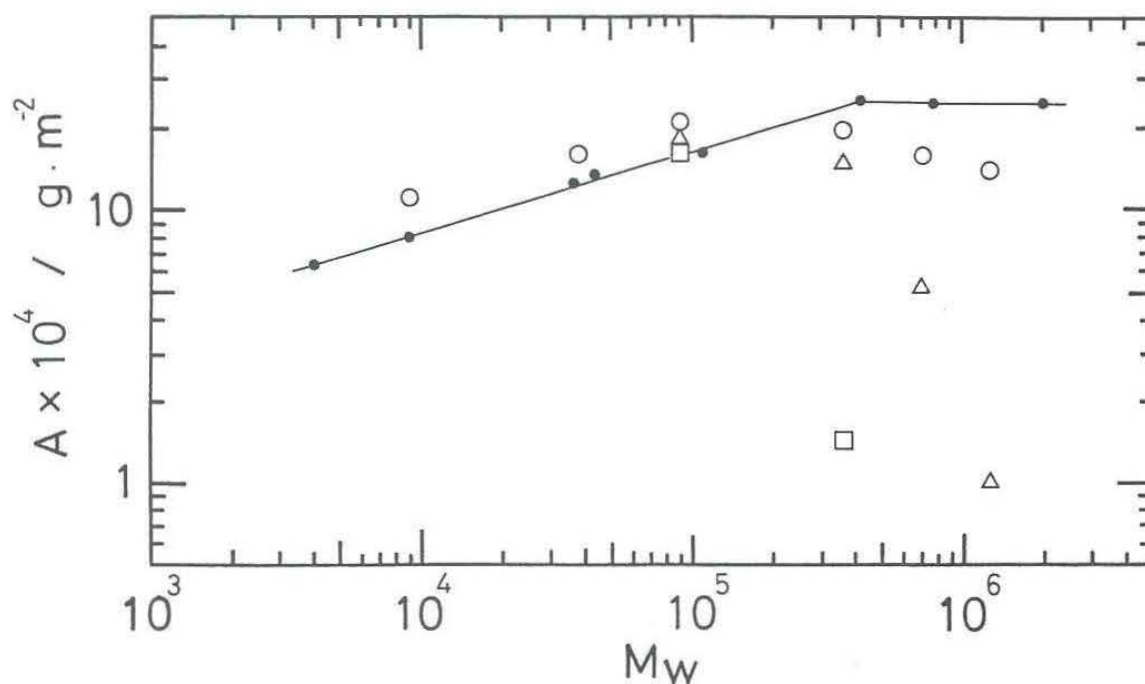


Fig. 3 Double-logarithmic plots of the amounts adsorbed at the plateau in cyclohexane for various silica surfaces against the weight-average molecular weight: MB-300 ($\square$); MB-800 ($\triangle$); MB-1300 ($\circ$); non-porous silica ($\bullet$). Since the respective amounts adsorbed for PS-9 ($M_w = 9 \times 10^3$) and PS-38 are almost independent of the silica surface, the data are represented by the symbol ($\circ$) for MB-1300.

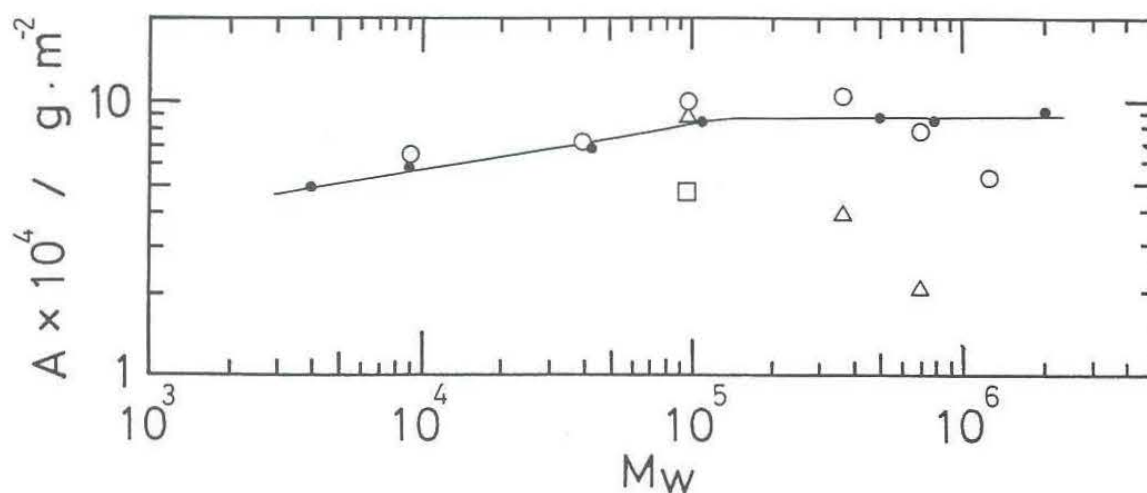


Fig. 4 Double-logarithmic plots of the amounts absorbed at the plateau in carbon tetrachloride for various silica surfaces against the weight-average molecular weight. The symbols are the same as in Fig. 3.

3. 競争吸着^{4, 6)}

高分子を低分子化合物と比較した場合の特徴の一つは、同じ物質にもかかわらず分子量の異なったものや分子量分布の広いものが得られることである。PS-96 ($M_w = 96 \times 10^3$) と PS-355 の二成分混合物の競争吸着を 2 種類の PS が共にシリカの細孔に容易に入るシリカ (MB-1300) と、高分子量の PS-355 は細孔内に入りにくい、低分子量の PS-96 は容易に入るシリカ (MB-800) について検討した。

良溶媒中での MB-1300 への競争吸着の動力学的結果に依れば、短い吸着時間における低分子量の吸着量はその拡散係数の大きいことを反映して多くなった。しかしながら、吸着時間と共に高分子量による低分子の置き換えが進み、特に吸着等温線のプラトー領域に相当する濃度になると、吸着平衡では高分子量のみ吸着することが分かった。一方、MB-800 の場合には、PS-355 が細孔

内に入れないことが支配的になり、PS-355 による PS-96 の置き換えはほとんど観察されなかった。

MB-1300 への競争吸着の吸着等温線から、高濃度では、高分子量の優先吸着によって低分子量のものは吸着しないことが分かった。一方、MB-800 の場合には、全測定濃度範囲にわたって、低分子量の PS が高分子量のものに比べて多く吸着していることが分かった。

θ 溶媒中での PS-355 と PS-96 混合物の MB-800 への競争吸着の動力学は、四塩化炭素の場合に比べて複雑な挙動を示した。すなわち、PS-355 が細孔内に入りにくいために、短い吸着時間においては PS-96 の吸着量が多くなった。ところが、吸着時間と共に置き換えが進み、仕込濃度が高くなると PS-355 と PS-96 の吸着量との逆転が観察された。吸着量の逆転の観察される時間は、仕込濃度が高いほど短くなった。このような置き換え吸着が観察されたのは、 θ 溶媒のために PS の絡み合いが容

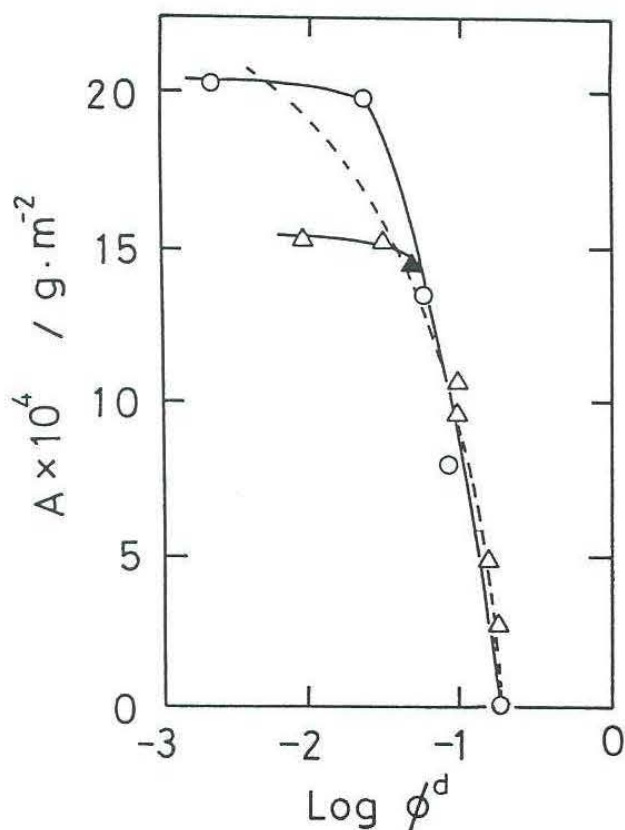


Fig. 5 Desorption isotherms of PS-355 for porous silicas in a solvent mixture of cyclohexane and dioxane: MB-800 (Δ); MB-1300 ($\circ$). The filled triangle corresponds to a data point obtained from the desorption experiment of the preadsorbed PS-355 from the MB-800 by adding dioxane. The dashed line indicates the desorption isotherm of PS-355 for a non-porous silica in a solvent mixture.

易になったこととサイズ比が良溶媒に比べて大きくなったためであると考えられる。しかしながら、四塩化炭素の MB-1300 の場合に観察された高分子量による低分子量の完全置き換えは起こらなかった。

二成分混合物との比較のために多分散 PS ($M_w=126 \times 10^3$) の MB-800 へのシクロヘキサンからの吸着を GPC クロマトグラフィーを併用して検討した。短い吸着時間においては低分子量部分が優先吸着し、吸着時間の増加と共に高分子量部分が多く吸着することが分かった。一方、吸着等温線から、低濃度では低分子量部分が優先的に吸着し、濃度の増加と共に高分子量部分の吸着量の増えることが分かった。この濃度依存性は、二成分混合物において濃度が高くなると PS-355 と PS-96 との吸着量が逆転することによく似ている。

4. 脱着⁷⁾

吸着高分子の低分子による脱着実験から得られる脱着等温線(脱着されずに残っている高分子の吸着量を低分子、すなわち脱着剤の体積分率の対数にプロット)より高分子の吸着エネルギーが求められる⁵⁾。シクロヘキサン中でジオキサンを脱着剤に用いた場合の MB-800 および MB-1300 における PS-355 の脱着等温線を Fig. 5 に示す。ジオキサン濃度が 10% を超えると 2 つの脱着曲線はほぼ一致し、全ての PS-355 が脱着するジオキサン濃度は 23% と得られた。この値は、無孔性シリカの場合とも一致することが分かる。さらに、分子量の異なる PS においても同様な結果が得られた。これは同じ化合物(ここでは酸化珪素)であれば、たとえ形状の異なる吸着媒体であっても、高分子の吸着エネルギーが変わらないと考えれば当然の結果であろう。

5. おわりに

多孔質シリカ表面への高分子の吸着挙動を吸着量の測定のみで検討した。しかしながら、サイズ比が 2 のあた

りを境にして何故吸着挙動が大きく変化するのかはまだ分かっていない。物理的に不均一な表面への高分子吸着の理論との比較はこれから行いたい。また、細孔内における高分子の吸着形態の変化(束縛された空間での吸着高分子鎖のダイナミクス)を研究するのも興味がある。

6. 参考文献

- 1) M. A. Cohen-Stuart, t. Cosgrove, and B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **24**, 143 (1986).
- 2) M. Kawaguchi and A. Takahashi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **37**, 219 (1992).
- 3) B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, CA, 1982.
- 4) M. Kawaguchi, S. Anada, K. Nishikawa, and N. Kurata, *Macromolecules*, **25**, 1588 (1992).
- 5) M. Kawaguchi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **32**, 1 (1990).
- 6) S. Anada and M. Kawaguchi, *Macromolecules*, in press.
- 7) M. Kawaguchi and T. Arai, *Macromolecules*, **24**, 889 (1991).



川口 正美

三重大学工学部分子素材工学科
助教授

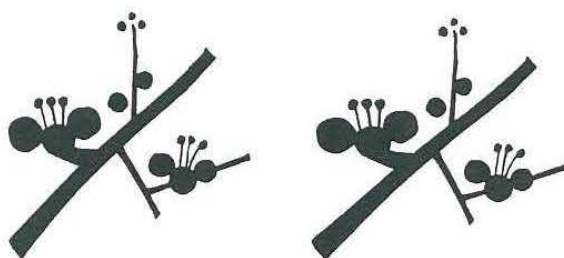
1973年3月 名古屋工業大学繊維
高分子工学科卒業

1975年3月 名古屋工業大学大学
院修士課程繊維高分子工学専攻修了

1975年4月 三重大学工学部助手

1988年12月 三重大学工学部助教授
専門：高分子界面科学

趣味：スポーツ(最近は観るほう
が主)



技術ハイライト

ドライクリーニング用溶剤回収装置と その吸着材の選定について

大阪ガス(株) 前田 武士

1. はじめに

環境保全や生産コストの削減のため、特に最近ではオゾン層の保護問題から、フッ素、塩素系有機溶剤の回収装置が注目を浴びている。

従来の溶剤回収装置は、溶剤含有ガスを常時連続的に処理するため複数の吸着塔を有し、一塔が吸着、他方が脱着というように交互に吸脱着を繰り返すシステムが主流であった。

ところが、フッ素、塩素系有機溶剤の排出源のひとつであるドライクリーニング機の場合、衣類の脱臭、出入時のみに溶剤含有ガスが排出され、その溶剤量も少ないため、従来の連続式溶剤回収装置では、イニシャルコスト、ユーティリティ使用量の増加を招く。

そのため弊社では、繊維状活性炭「アドール」を用い、ドライクリーニング機からの溶剤の発生状況に応じたシステムの低価格溶剤回収装置、コレクト30（以下コレクト30と称す。写真1）をドライクリーニングメーカーで

ある(株)アサヒ製作所殿と共同開発し、製造、販売を行ってきた。

本稿では、このコレクト30のシステム、吸着材に要求される条件、設置例、応用例を紹介する。

2. ドライクリーニング機のシステム

フロン、パークロールエチレン、1,1,1-トリクロルエタンを洗浄溶媒とするドライクリーニング機は、主として次の3工程により成り立つ（図1）。

① 洗浄・脱液工程

ドライクリーニング機の扉を開き、衣類を入れ、扉を閉じた後、洗浄・脱液を行う。

② 乾燥工程

ドライクリーニング機内で熱風循環乾燥を行う。

①、②の工程の合計時間は12～20分間であり、この間洗浄溶剤は系外に放出されることはない。

③ 脱臭工程

ドラム内に残存している溶剤ガスを一気に機外に放出する工程である。

この工程は2～4分程度であるが、その最大濃度は約2000ppmにも達し、その放出量は0.5kg程度である。

3. コレクト30のシステム

ドライクリーニング機は、間欠的に溶剤が排出される。

このためコレクト30は、ドライクリーニング専用溶剤回収機として、単塔の吸着塔で発生源からガスが発生する時間のみの吸着を、停止時間内に脱着を行うというシステムを採用することで、接置スペース、イニシャルコスト、ランニングコストの低減を図っている。

図2に基本システムを示す。

コレクト30の基本構成について説明する。

① 吸着塔

吸着塔内には、フェルト状に加工された繊維状活性炭が円筒状に多層巻されている。

② ファン

ドライクリーニング機からの排出ガスを吸着塔に導くためのものである。

③ コンデンサー

脱着された溶剤、および水蒸気を冷却液化するためのもので、小型のプレート式熱交換器を用いている。

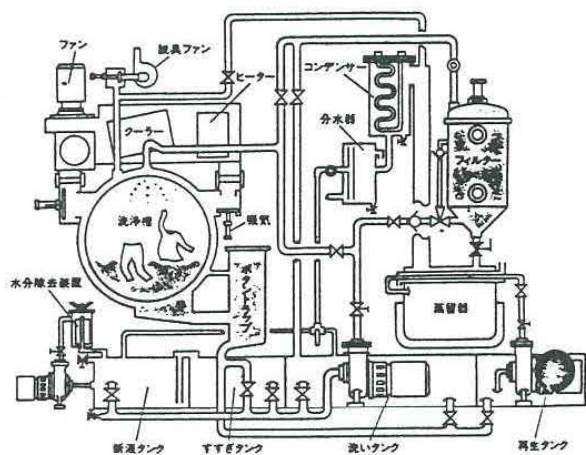
④ グッシュオンタンク

コレクト30の脱着には、水蒸気を用いるが、脱着時噴霧される水蒸気により、吸着塔の空気も同時に回収ラインに押し出される。

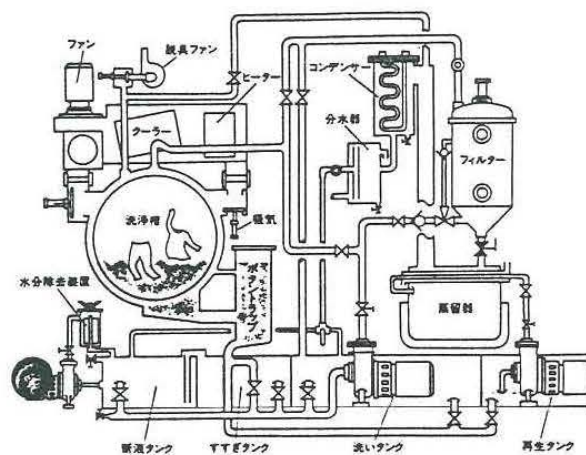
この空気は離脱した溶剤を随伴するが、これはコンデ



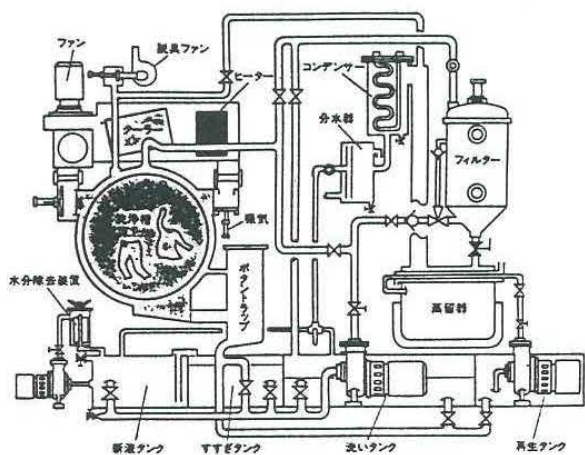
写真 1



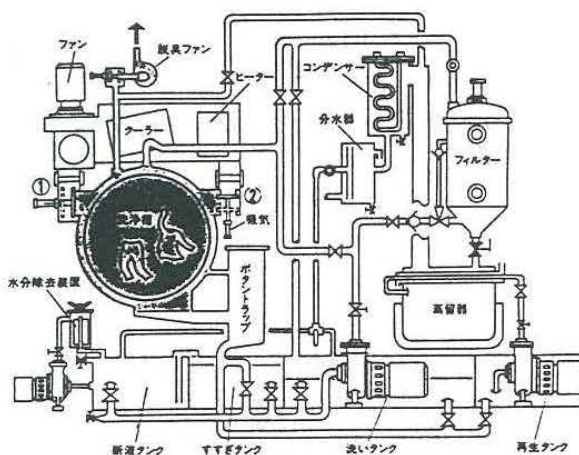
① 洗浄工程



② 脱液工程



③ 乾燥工程



④ 脱臭工程

図1 ドライクリーニング機の工程

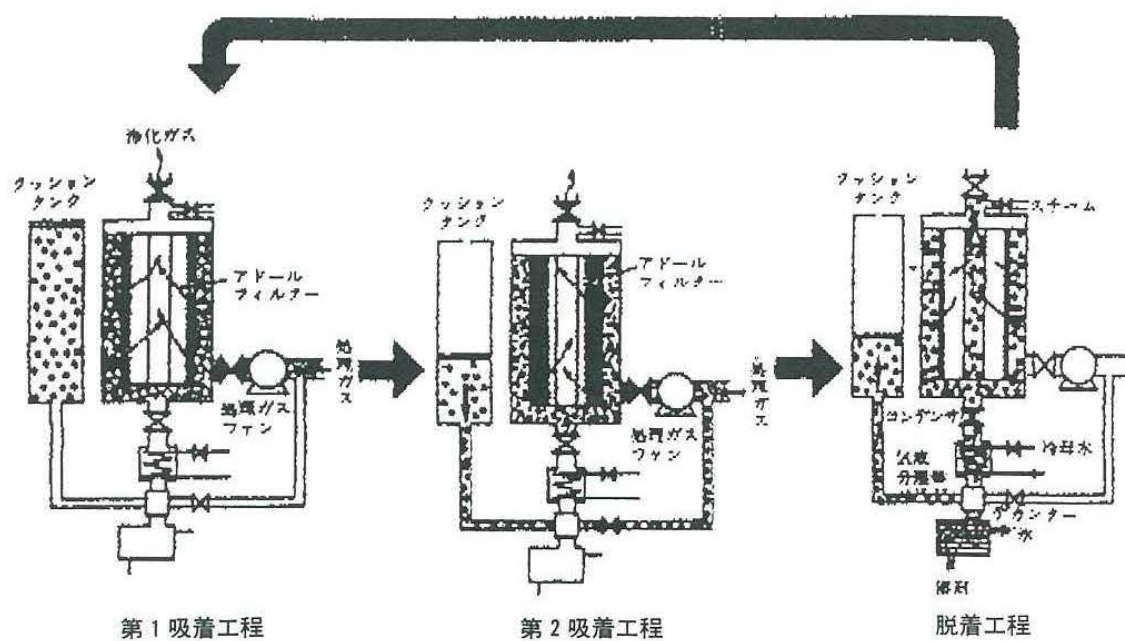


図2 コレクト30の作動原理

ンサーでは冷却液化し得ない。

そこで、次吸着工程までこれを貯蔵するためにクッションタンクを設けており、本システムの技術上の最大の特徴となっている。

⑤ デカンター

液化された溶剤と排水とを比重差により分離するものである。

⑥ 気液分離器

脱着時に、クッションタンクへ導くべき未凝縮ガスと、比重分離器へ導くべき液状溶剤、及び排水を確実に分離するため、クッションタンクラインと比重分離器ラインの分岐点に気液分離器を設けている。

4. コレクト30の工程

次に吸・脱着の工程に従ってシステムを説明する。

① 第1吸着工程

ドライクリーニング機が、脱臭工程の場合の状況で、排出ガスを送風ファンで吸引し、吸着塔へ導き、繊維状活性炭層を通過させることによりガスを清浄化し、大気へ放出する。

② 第2吸着工程

ドライクリーニング機が、洗浄・脱液工程に移り排出ガス量が減少するに伴ないクッションタンクに貯蔵されているガスが送風ファンのサクション効果で吸引される。

クッションタンクに貯蔵されているガス中の溶剤濃度は、発生源からのガスに比べ高いため、活性炭の溶剤吸着量は、さらに高くなる。

③ 脱着工程

ドライクリーニング機が、乾燥工程中の数分間に脱着を行う。

蒸気を吸着塔に噴霧し、吸着された溶剤を脱着する。脱離した溶剤及び水蒸気は、コンデンサーで冷却液化され、デカンターで分離される。

随伴する未凝縮ガスは、気液分離器で分離され、クッションタンクで、次吸着工程まで貯蔵される。

吸脱着の切替は、ドライクリーニング機から送られる信号に全自動で運転される。

5. 吸着材の選定

コレクト30のように、単塔で短サイクルの吸脱着を繰り返す溶剤回収装置では、その吸着材に様々な特性が要求される。

弊社は、石炭ピッチを素材とした繊維状活性炭「アドール」を商業製産しておりコレクト30の吸着材として要望される特性を兼ね備えている。

① 吸着容量が大きい

ドライクリーニング機が一工程で排出するすべての溶剤を、一塔の吸着塔で吸着しなければならない。従って吸着材の溶剤吸着量が高いことが必要である。

従来の活性炭が、比表面積 $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 程度を中心とするのに対し、アドールには、 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ と非常に高いグレードがある。(表1)

表1 アドール繊維の基礎物性

項 目	A-10	A-15	A-20
比表面積 (m^2/g)	1,000	1,500	2,000
細孔半径 ($\text{\AA}$)	8	9	9
細孔容積 (ml/g)	0.5	0.8	1.1
アセトン吸着量 (wt%)	20	33	45
ヨード吸着量 (mg/g)	1,300	1,500	1,800
メチレンブルー脱色力 (ml/g)	—	260	330
PH	7	7	7
酸化開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	460	480	480

※A-7 (比表面積 $700\text{m}^2/\text{g}$)のものもあります。

図3にアドールの1,1,1-トリクロロエタンに対する平衡吸着量を示すが、従来の活性炭と比べ非常に吸着量が多いことがよく分かる。

② 吸脱着速度が速い

吸着材の吸着速度が速いほど、少量の吸着材で、溶剤ガスの漏洩を完全に防止することができる。

また、ドライクリーニング機の乾燥工程中という短時間内でも、完全脱着可能な吸着材でなければ、ドライクリーニング機の操作が成り立たない。

吸脱着速度の速いことが吸着材として必須の条件である。

アドールは、形状が繊維状なので、外表面積(細孔部分は除く単位重量あたりの表面積)が大きい。そのため流体との接触効率が大きく、吸脱着速度が速い。

図4に粒状活性炭とアドールのフロンR-113に対する破過及び脱着曲線を示す。

粒状活性炭の場合、比較的初期からフロンガスの漏洩が認められるのに比べ、アドールの場合はフロンガスの漏洩は完全に遮断されている。

また脱着も極めて短時間に完了することが分かる。

③ 親水性が低い

脱着熱源として水蒸気を用いる場合、吸着材が水蒸気、及び凝縮水を吸着すると、溶剤の吸着量が低下する。そのため吸着材乾燥工程が必要となり、発生源と連動して作動させることが不可能となる。

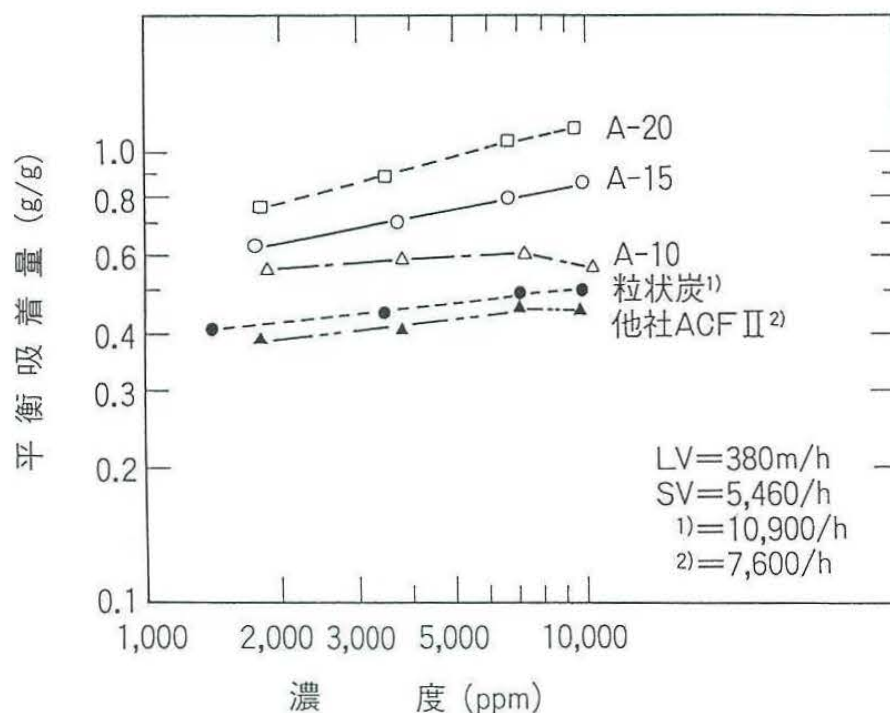


図3 1,1,1トリクロロエタン吸着等温線 (20℃)

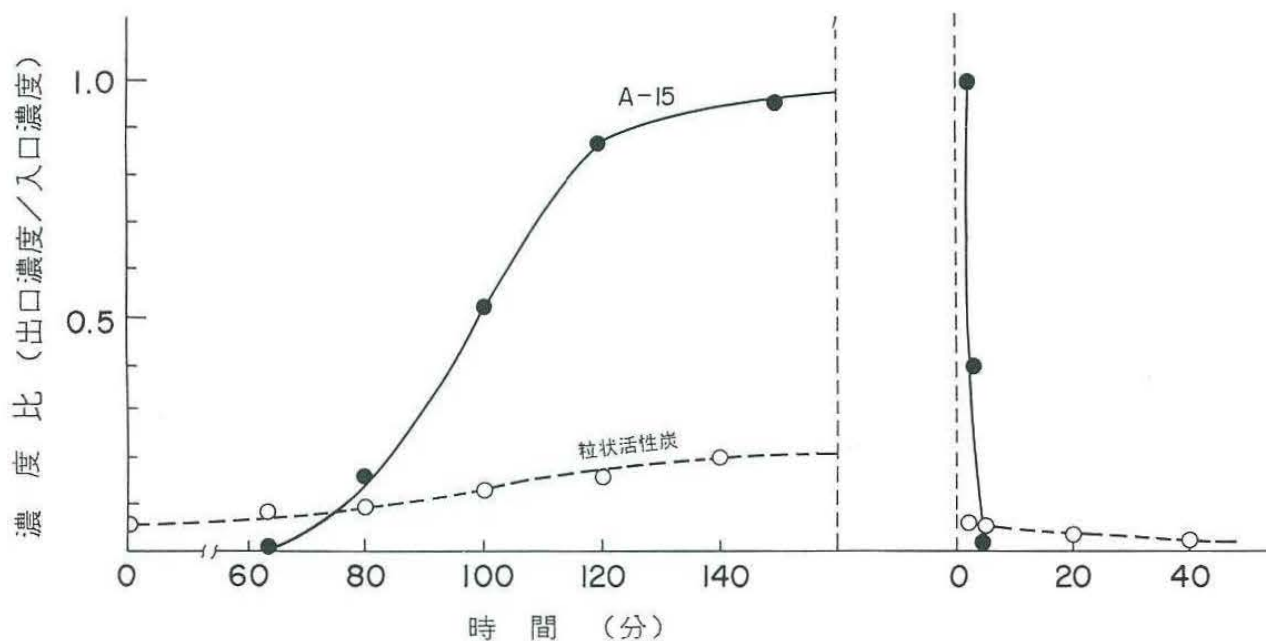


図4 フロン113吸脱着曲線

従って、できる限り親水性の低い吸着材が好ましい。
アドールは、石炭ピッチを原料としているため、合成繊維原料の繊維状活性炭に比較して酸素、窒素の含有率が低い
ため、親水性が低い。

なお、各種繊維状活性炭の元素分析値を表2に示す。
この様に、繊維状活性炭アドールは、コレクト30が、

その吸着材に要求する特性を全て備えている。

6. 設置例

(株)アサヒ製作所製ドライクリーニング機クリスタル30
(パークロルエチレン仕様)に併設した場合(写真2)の
性能値を図5に示す。

表 2 繊維状活性炭の元素分析値

繊維状活性炭	原料の組成式	繊維状活性炭 E : A 値			
		C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
セルロース系	$C_6H_{10}O_5$	94.3	0.6	3.5	0
アクリル系	$C_3N H_3$	89.3	0.9	4.0	5.8
ピッチ系	$C_{124}H_{80}NO$	98.5	0	1.3	0.2

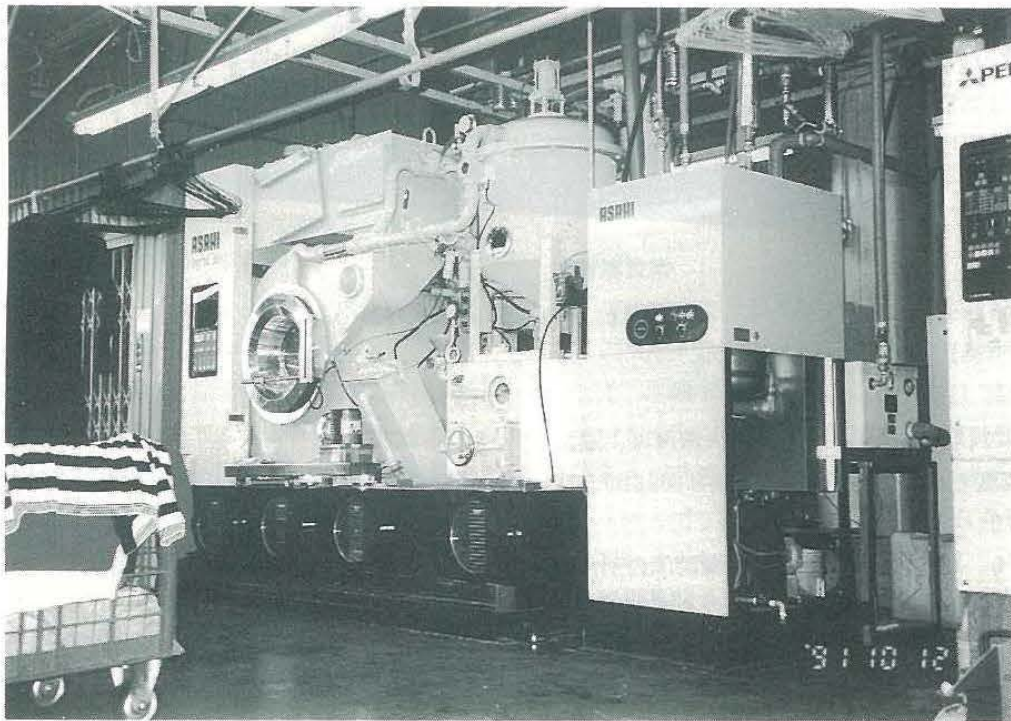


写真 2 コレクト30設置現場

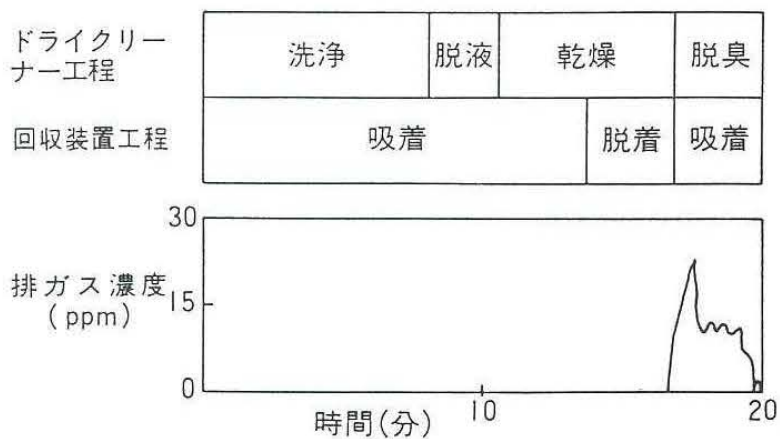


図 5 コレクト30運転例

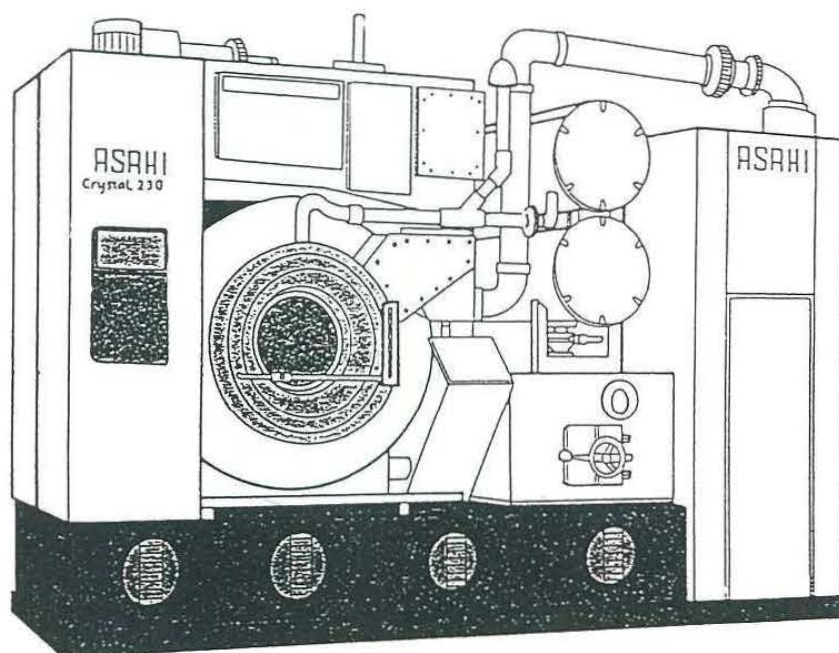


図6 クリスタル230

脱臭工程時のパークロルエチレンガス濃度は、通常20,000ppm程度であるが、浄化ガス濃度は20ppmと非常に良好である。

また用役費も、単位時間内に占める脱着時間の割合が低く、かつ脱着時のみ冷却水を使用するため非常に低い。

7. 応用例

ドライクリーニング機には、コンデンサーデカンター等、溶剤回収装置と部品を共有できる部分が多い。そのため、予めドライクリーニング機に、溶剤回収部分を組み込んでおくことにより、イニシャルコストの低減が可能となり、また溶剤回収装置の普及も促進される。(株)アサヒ製作所製クリスタル230は、この目的のため、吸着塔を予め組み込んだドライクリーニング機である(図6)。

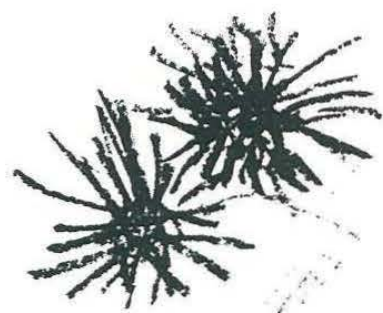
8. おわりに

弊社では、ドライクリーニング機用溶剤回収装置の販売とともに、ドライクリーニング機の公害防止部材としてメーカーの皆様へ吸着塔のみを供給することにより、ドライクリーニング業界の環境保全に努めている。

このような時期に、第6回吸着学会技術賞を戴いたことは、非常に光栄であり、今後の活動の大きな励みとした。

なお、コレクト30は、(株)アサヒ製作所製の溶剤回収装置の愛称である。

前田 武士 大阪ガス(株)開発研究所
 昭和58年 大阪大学工学部応用精密化学科卒業
 昭和60年 同大学大学院工学研究科修了
 昭和62年 現職



会員紹介

(株)神戸製鋼所

技術開発本部

当社は、従来からの鉄鋼・アルミ・機械・エンジニアリングの各分野に加えて、高分子や炭素系複合材料を初めとする新材料、半導体などの分野にも事業を展開しつつあります。

技術開発本部は、これらの複合経営を支える本社R&D部門として、材料；機械；化学・高分子；電子；生物の5研究所と、超電導・低温；開発実験の2センターから構成され、約千名の陣容で、当社の未来を担う先端技術の研究開発に取り組んでいます。ほとんど全ての研究所は、一部を除いて神戸市西部の西神地区に集約され、「神戸製鋼総合技術研究所」を形成しています。また、英国および米国にも、高分子およびエレクトロニクスを中心とする研究所を設立しています。

当社の吸着技術開発は、化学・高分子研究所が、エンジニアリング部門（主として大型の吸着プラント類）および溶接部門（吸着剤の成形加工、小型吸着装置類）との連携の下に実施し、工業用ガス、エネルギー、環境の各分野を中心に展開を図ってきました。

化学・高分子研究所

当研究所は、化学プロセス；石炭化学；材料化学；高分子加工の4研究室から構成されています。

化学プロセス研究室は、分離・精製、資源・エネルギー、環境などのプロセスと、それに必要な吸着剤や触媒を中心とする研究開発を行っています。高圧下での結晶化と固液分離現象を利用した圧力晶析法を開発し、キシレンやクレゾール異性体の分離技術を工業的規模で確立し、最近では脂肪族系化合物分離への展開を図っています。超臨界流体抽出による高純度エタノール製造の実証テストを進めるとともに、食品や医薬原料などの抽出にも取り組んでいます。

資源・エネルギー関連では、CWM、COM、石炭灰処理などの石炭関連技術；鉄鉱石の選鉱プロセス；直接還元製鉄や燃料電池のためのガス改質技術；ガスタービン用高温燃焼触媒などの開発を進めてきました。吸着技術も当研究室が担当しています。

石炭化学研究室では、日豪協力プロジェクトである褐炭液化技術開発に参画し、液化反応や脱灰工程などに関する基礎的検討を行ってきました。今後も、経済性向上

を目指しての研究を進める計画になっています。

材料化学研究室では、樹脂の高性能化技術を開発するとともに、金属材料との複合化にも取り組み、制振鋼板用樹脂などを開発してきました。当社は、G/CおよびC/Cコンポジットなどの炭素系複合材料を企業化していますが、さらに高性能CFRPの開発も含めて、炭素材料の製造や利用技術の蓄積を図っています。また、材料開発に必要な構造解析や表面解析技術の高度化にも注力しています。

高分子加工研究室では、高分子材料の成形加工技術に取り組み、ノートパソコンなどに実用化されている薄肉高剛性のCFRPケース、土木建築用のFRP線材、RIM成形による建設機械用ハウジング材などを実用化させてきました。また、熱可塑性複合材料の分野にも期待を寄せています。

吸着技術

当社は、次のような分野で吸着技術を展開しています。

空気や製鉄副生ガスからの工業用高純度ガス製造用として、各種PSA（O₂、N₂、CO、H₂）装置を開発企業化するとともに、大型深冷式空気分離装置のためのTSA式前処理吸着装置の低温再生にも成功しています。

エネルギー関連ではLNGやLPGの精製などに応用してきました。

環境分野では、放射性希ガスの吸着分離や、その貯蔵技術としてのゼオライト包蔵のような比較的特殊な分野の経験を有するほか、活性炭などのハニカム成形技術にPTSA法を組み合わせたフロンなど有機溶剤の回収装置や、PSA法によるCO₂回収装置も開発しました。

さらに都市環境浄化に必要な、低濃度NO_xの除去技術にも取り組み、NO吸着活性の特に高い活性炭と脱硝触媒を組み合わせたプロセスを開発し、現在実ガスを用いての実証テストを行っています。

その他にも、希少金属の回収を目的としたイオン交換型吸着剤の開発、石炭灰からのゼオライト製造、オゾン分解剤の高性能化などにも取り組んでいます。

当社は、今後とも吸着技術の向上に努めていきたいと考えていますので、ご期待下さい。

【連絡先】

〒651-22 神戸市西区高塚台1-5-5

(株)神戸製鋼所 化学・高分子研究所

堀井 雄二

TEL 078-992-5551

FAX 078-992-5547

会員名簿

1992年9月25日以降の新入会員および会員の所属、連絡先などの変更をお知らせします。

1. 正会員（新入会員）

氏 名	勤 務 先	連 絡 先 住 所	電話番号	内線
白 樫 高 史 92-0020R	宇都宮大学 工学部			
河 村 忠 勇 92-0021E	松下電工(株) 電器開発研究所			
坂 本 和 夫 90-0022E	(株)アスクテクニカ研究所			

2. 維持会員（変更）

会員の名称	代表者および連絡担当者	連 絡 先 住 所	電話番号	内線
東 ソ ー (株) 87-9011M	連絡担当者 研究本部 研究管理室 辻 内 孝 文			
住友重機械工業(株) 88-9002M	連絡担当者 環境施設事業本部 廃棄物処理プロジェクト部 山 崎 真 彦			
栗 田 工 業 (株) 89-9008M	連絡担当者 研究開発本部総合研究所 精密化学グループ 上 甲 勲			
富士化学(株)研究所 90-9003M	代 表 者 研究部長 山本 耕三 連絡担当者 田畑 隆司			
(株)アムコ 90-9005M	連絡担当者 科学二部 根岸 実			

3. 正会員（変更）

氏 名	勤 務 先	連 絡 先 住 所	電話番号	内線
浦 野 紘 平 87-0007R	横浜国立大学 工学部 物質工学科			
荻 野 義 定 87-0016R	宮城職業能力開発短期大学校			
須 藤 義 孝 87-0024R	東京工業高専 工業化学科			
井 出 洋 司 91-0005E	日本軽金属(株) 蒲原ケミカル工場 開発部			
水 嶋 清 87-0051E	北炭化成工業(株) 技術本部			
山 崎 真 彦 88-0011E	住友重機械工業(株)環境施設事業本部廃 棄物処理プロジェクト部			
山 本 佐 夫 87-0090E	(有)コンサルテ			

編集委員

委員長 鈴木 喬 (山梨大学 工学部)	鈴木謙一郎 (丸谷化工機(株))
委 員 金子 克美 (千葉大学 理学部)	田門 肇 (京都大学 工学部)
橘高 茂治 (岡山理科大学 理学部)	茅原 一之 (明治大学 工学部)
古田 信義 (オルガノ(株))	初鹿 敏明 (山梨大学 工学部)
迫田 章義 (東京大学生産技術研究所)	原 行明 (日鉄化成工業(株))
塩田 堅 (三菱化成総研)	若泉 章 (日本酸素) (五十音順、敬省略)

Adsorption News Vol.7 No.1通巻No.24 5年1月25日 発行

発 行 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption

事 務 局 〒214 川崎市多摩区長尾6-21-1

産業医学総合研究所労働環境研究部 松村 芳美 部長室

Tel.044-865-6111

印 刷 〒112 東京都文京区小石川2-3-4 川田ビル

アイオニクス株式会社