0.0245 and $C_1=0.0977$, $p=1.76$, $C_0=0.179$ and $C_1=0.0977$ and $p=2.39$, $C_0=0.0231$ and $C_1=0.0985$, respectively.

Note that in the determination of the values of p , C_0 and C_1 for the former two β -phases, the reflections with k odd were all excluded from the calculation because their profiles of powder patterns were remarkably broadened due to the effect of structural disorder⁹⁾.

In conclusion, we may say that Equation (10) given above is useful to correct observed intensities for the effect of preferred orientation in refining crystal structures of preferentially oriented powder samples.

Acknowledgement The authors thank Professor K. Sakurai for his continued interest and encouragement. One of the authors (H.Y.) also thanks Professor K.

Akatsuka for his valuable advises.

References

- 1) H. Yamaguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 203-08 (1981).
- 2) R.D.B. Fraser, T.P. Macrae, A. Miller and R.J. Rowlands, *J. Appl. Cryst.*, **9**, 81-93 (1976).
- 3) E. Sturm and W. Lodding, *Acta Cryst.*, **A 24**, 650-53 (1968).
- 4) A. Plançon, *J. Appl. Cryst.*, **13**, 524-28 (1980).
- 5) H. Yamaguchi, K. Akatsuka and M. Setoguchi, *Acta Cryst.*, **B 35**, 2678-80 (1979).
- 6) M. Setoguchi, S. Kobayashi, H. Yamaguchi, C. Sakamoto and K. Akatsuka, *Mem. Osaka Kyoiku Univ. Ser.*, **III**, **28**, 27-36 (1979).
- 7) H. Yamaguchi, K. Akatsuka and M. Setoguchi, *Mem. Osaka Kyoiku Univ. Ser.*, **III**, **28**, 37-45 (1979).
- 8) H. Yamaguchi, K. Akatsuka, M. Setoguchi and Y. Takaki, *Acta Cryst.*, **B 53**, 2680-82 (1979).
- 9) Y. Takaki and H. Yamaguchi, *Acta Cryst.*, **B 36**, 224-37 (1980).

実験・技術・調査報告・Report

酢酸液滴を用いるマグネシア多泡粒の調製 (マグネシア多泡粒の研究, その 1)

本江秋弘・和波達夫*・石堂善彦・榊川卓哉*

長田 清・藤井欽二郎

(化学技術研究所
* イソライト工業(株))

マグネシアの多泡粒またはペレットは、マグネシアと酢酸との発熱反応による沸騰-固化の現象を利用して調製することができる。実験用の装置として、マグネシア粉末層の環状ベッドを載せた回転皿を用い、移動ベッドの表面を $140^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$ に加熱し、そこに酢酸液滴を散布してマグネシアと反応させ、生成する多泡粒をスクレーパーによってベッドから掻き取る。加熱用に用いたシュバノクバーナからマグネシア粉末ベッドへの複合伝熱係数は $30.8\text{ kcal}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot^{\circ}\text{C})$ であった。スプレーノズルから散布される液滴は直径 $0.5\sim 5\text{ mm}$ の間で粒度分布をもつような多泡粒に変化し、また造粒容量は回転ベッド1平方メートル当たり約 0.3 kg であった。スクレーパーは振動ふるい形式のもので、ベッド層から選択的に多泡粒を分離した。ベッドの表面温度 180°C で運転した場合の酢酸の損失は、全使用量の 28% で、本法のプロセス化を考慮して、蒸発損失する酢酸分の回収にも言及した。

(1981年4月18日受付)

Preparation of Porous Magnesia Grains by Use of Acetic Acid Droplets

(Study on Porous Magnesia Grains, Part 1)

Akihiro MOTOE, Tatsuo WANAMI*, Yoshihiko ISHIDO,
Takuya MASUKAWA*, Kiyoshi OSADA and Kinjiro FUJII

(National Chemical Laboratory For Industry
Yatabe, Ibarki 305
* Isolite Insulating Products Co.)

Porous magnesia grains or pellets can be prepared by using an exothermic reaction of magnesia with acetic acid, which causes the mixture to boil and solidify into hard porous grains. To execute this method in practice, a rotary disc was used which moves carrying magnesia powder bed in an annular shape. While moving, the powder is heated at its surface to about 140°~180°C, over which acetic acid solution is sprayed in the form of droplets to react with the powder into porous grains which are then scraped off from the bed by a scraper. Combined coefficient for convection and radiation from a "Schwank burner" on to powder bed was determined to be 30.8 kcal/(m²·h·°C) for magnesia. Spray nozzle supplied droplets with a particle size distribution necessary to convert themselves in toporous grains of 0.5~5 mm in diameter and indicated a capacity of forming about 0.3 kg porous grains per m² of the bed. The scraper was a type of vibratory screen and worked on well to separate the porous grain from the bed selectively. Loss of acetic acid during operation at a powder bed temperature of 180°C was estimated to be 28% of the acid used, recovery of which was also mentioned for the sake of the development of this process.

[Received April 18, 1981]

Key-words : Porous magnesia grains, Insulating fire brick, Acetic acid, Powder bed, Vibratory scraper

1. ま え が き

耐火物用素材として、色々な種類の中空球や多泡粒が製造されてきた。融液の細流に、ガスや水を強く吹きつけて中空球化したアルミナやジルコニアのパブルがあり¹⁾、また粘土質多泡粒については、泥漿の噴霧乾燥法²⁾、加熱した粉末移動層上への滴下法³⁾及び生顆粒を縦型ガス炉内で落下の間に溶融発泡させる方法⁴⁾などが利用されている。

本研究は、塩基性素材としてのマグネシア多泡粒の調製を試みたもので、予備的段階で、酢酸液滴を加温したマグネシアの粉末層に落とすと、反応熱によって液滴が沸騰し、短時間のうちに強固な球状多泡粒として固化する現象を観察した。この固化には、反応生成物である酢酸マグネシウムがバインダーとして役立ち、多数の気泡を包蔵してほうか(蜂窩)組織を与える。更に、調製されたバルクの多泡粒に、少量の水を加えて成形、乾燥すると、酢酸マグネシウムの部分的溶解(粘ちゅう液の生成)-再固化により強い成形体が得られる。加熱すれば、酢酸分は焼失してマグネシア単味からなる軽量耐火物となる。

マグネシア粉末と氷酢酸の反応は既報⁵⁾のように、発熱反応で (36.7 kcal/mol MgO)、爆発的な反応の進行がある誘導時間をおいてから起こる。この誘導時間の長さは、反応温度に依存し、初期条件が 60°C の時、約 10 秒間であった。したがって粉末層をあらかじめ加熱しておけば、あまり薄くない酢酸水溶液でも短時間発泡-固化が可能である。そこで、濃度 60% の酢酸水溶液を用いた場合につき、効率的造粒を目途とした回転炉床方式の実験装置を試作し、これによる連続調製の実験を行った。そ

の結果について以下報告する。

2. 実 験

2.1 原 料

実験に用いたマグネシアは市販クリンカー粉末 2 種類 (No. 1 及び 2) で、粉末度、化学組成及び 2, 3 の性質を表 1 に与えた。No. 1 は粗粒分に富み、No. 2 は高純度製品で微粒分に富む。マグネシア-クロム鉄鉱系多泡粒の調製実験も補足的に行ったので、その際用いたクロム鉄鉱の性質も追記した。酢酸は試薬一級の水酢酸を濃度 60% 水溶液に希釈して使用した。

2.2 実験装置

マグネシア粉末層上に酢酸液滴を散布すると、両者は反応して多泡粒を生成する。この生成と、粉末層からの分離を効率的かつ連続的に行うには、装置として、次の要件を満たすことが望ましい。

- (1) 粉末移動層上で固化するまでの間、液滴に変形、破壊をもたらす外力が加わらないようにする。
- (2) 反応-固化を促進するため、あらかじめ移動層表面を加熱しておく。

- (3) 粉末移動層上で、固化した多泡粒を、粉末層から選択的かつ連続的に分離する機構を設ける。

これらの点を考慮して図 1 のような一種の回転炉床方式の装置を試作し、実験を行うことにした。

原料粉末は、ホッパー 1 からスクリーフィーダー 2

Table 1. Some properties of powders of magnesia clinker and chromite.

Powder	Fineness: %fraction finer than						Chemical analysis					Thermal conductivity		Bulk density of powder bed, g/cm ³	
	43 μ	53 μ	74 μ	104 μ	147 μ	208 μ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Specific heat, cal/g°C T = 0-200°C		Kcal/m hr°C T = 0-200°C
Magnesia No.1	9.4	10.9	69.6	79.9	93.1	98.9	1.5	0.3	0.3	—	6.6	97.3	0.23	0.152±0.00049T	1.61
Magnesia No.2	52.4	58.1	74.8	86.4	93.5	98.5	—	—	—	—	>98	—	—	—	—
Chromite	9.2	10.2	76.7	87.6	95.6	99.1	1.5	12.2	18.0	53.4	—	13.6	0.17	0.0079±0.00028T	1.63

を経て固定サージビン 3 に入り、ビンの下部側面に取り付けたゲート 4 から回転皿に一定の厚さで供給される。回転皿 5 (直径 50 cmφ) は、鉄製で、変速駆動装置 6 により 0.5~3 r.p.m. で水平回転し、皿底の環状断熱板 7 (“シリカライト 100”, 厚さ 25 mm) 上に供給された粉末は厚さ約 1 cm の環状移動層として、シュバंकバーナー 8 により表面から加熱され、次いで遮熱板 9 の下を通り、散布筒 (SUS 32 製, 直径 18 cm, 高さ 30 cm) 10 から液滴の散布を受ける。液滴は熱い粉末と接触、反応によって沸騰を起こしながら多泡粒へと固化し、振動スクレーパー 11 によって選別され、シュート 12 から落ちて回収される。

散布液は、貯液槽 13 からポンプ 14 を経て散布筒内のノズル 15 から液滴として散布される。散布筒の底には、移動層に対する噴射面積がほぼ扇形になるよう台形スリット (上辺 1.8 cm, 下辺 3.2 cm, 高さ 10 cm, 面積 25 cm²) があり、スリットは上げ縁として、スリットを通過しない噴霧液滴の集液と貯液槽への還流の便を

Fig. 1. Apparatus for continuous preparation of porous magnesia grains.

1. Hopper	9. Heat insulating board
2. Screw feeder	10. Spray tower
3. Surge bin	11. Scraper
4. Gate	12. Chute
5. Rotary disc	13. Container for acetic acid
6. Driving motor	14. Gear-type pump
7. Heat insulator	15. Spray nozzle
8. "Schwank" burner	

図っている。

本装置では、主として散布液の多泡粒化及びその掻き取りを対象に実験を行っており、部材の仕様は必要により後述する。また、連続操作に重要な係わり合いのある表面加熱のための伝熱特性データを取得し、また散布時に逸散する酢酸蒸気の回収を試みたので、その際に用いた装置並びに操作については、以下該当箇所略述した。

3. 実験結果

3.1 粉末層の表面加熱

移動層表面において液滴の多泡粒化が起こるので、これを促進するための加熱は表層に限ってよい。そこで、必要な加熱をシュバंकバーナーで行うこととし、まず粉末層への伝熱特性を検討した。粉末層はマグネシアクリンカー粉末 No. 1 とクロム鉄鉱粉末の 2 種類である。

シュバंकバーナーは、燃焼面積 21.7×16.4 cm² のものである [林内製作所製 R 801 型, セラミックプレート (67×44 mm²) 8 枚構成]。下向きにしたバーナーに着火し、ガス消費量 0.84 m³/h (4200 kcal/h) のもと、実験室内 (18°C) で定常状態になってから、バーナー前面金網から直下 5 cm 離れた位置に試料粉末を入れたケースをすべらせて対峙する。このケースはケイ酸カルシウム製保温板で、そこに設けた 160×210×18.5 mm³ の長方形溝に約 1 kg の試料粉末を充てんした (受熱面積 160×210 mm²)。所定時間加熱後、素早く粉末のみを室温の水 2000 g 中に投入し、かく拌して水温上昇及び軟鋼板製容器の水当量 (計算による) から伝熱量を求めた。得られた平均伝熱量 (Q/At , Q : 伝熱量 kcal, A : 伝熱面積 = 160×210 mm², t : 時間 s) と時間との関係、及び熱電対で測定した粉末層表面温度の上昇は図 2 のとおりである。

Fig. 2. Mean heat absorption rates and surface temperatures of powder beds of magnesia No. 1 and chromite, when heated by "Schwank" burner placed above the bed.

バーナー火炎と粉末層との間の伝熱は

$$dQ = hA(T_f - T)dt \quad (1)$$

h : 複合伝熱係数

T_f, T : 火炎及び粉末表面の温度

図2から、 $T-t$ 関係を最小二乗法で求めると

$$\left. \begin{aligned} T &= 12 + 9.04t - 0.0544t^2 \\ &\quad (\text{マグネシア粉末層}) \\ T &= 15 + 43.93t - 0.871t^2 \\ &\quad (\text{クロム鉄鉱粉末層}) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

バーナーから t 秒間の短時間加熱によって粉末層に与えた熱量は実測され、同時に層表面温度の温度上昇も明らかにされたので、この加熱期間の平均の複合伝熱係数 h 及び火炎温度 T_f は次のように決定できた。

すなわち、(2) 式を (1) 式に代入して求められる平均伝熱量 Q/At と図2の実測値とを比較する。得られた h は工業単位に換算して表すと次のようになる。

マグネシア粉末層: $h = 30.8 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$;

$T_f = 809^\circ\text{C}$, $T = \text{室温} \sim 500^\circ\text{C}$

クロム鉄鉱粉末層: $h = 48.6 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$;

$T_f = 920^\circ\text{C}$, $T = \text{室温} \sim 600^\circ\text{C}$

次に、粉末層の比熱 (c)、熱伝導率 (λ) 及びかさ比重 (ρ) が表1に与えられているので、温度伝導度 [$\alpha = \lambda/(c\rho)$] はマグネシア層及びクロム鉄鉱層にき、それぞれ 1.5×10^{-3} 及び $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる (ただし、 λ は 100°C の値を使用)。したがって、 λ, α の値と上記の h, T_f 値を用いればシュバンクバーナー直下に置かれた常温の粉末層の昇温経過を Schmidt の方法⁹⁾により計算することができる。図3にその結果を示した。

図から表面温度を、例えば 200°C まで加熱するのに、マグネシアでは約 20 秒を要するがクロム鉄鉱 (図示を省く) では 3~4 秒ですむ。

Fig. 3. Rise of temperature of magnesia No. 1 powder bed, which was calculated by Schmidt method⁹⁾.

3.2 液滴散布と多泡粒化

液滴をつくるスプレーノズルは、一般に液の性質に応じて適宜選択される⁷⁾。ここでは、ステンレス製円形全面散水用の 1/8 インチ EX 407 型 (新倉工業製) を使用した。SUS 32 製ギャーポンプ (容量 0.2~0.5 l/min, 最高圧力 1 kg/cm²) を用いて吐出圧 0.2 kg/cm² で酢酸を散布する。一例として、回転皿を 1 r.p.m. で駆動し、 180°C に加熱されたマグネシア No. 1 及び 2 の粉末層上に、液滴の合体を避けるように濃度 60% 酢酸を散布、定常状態で平均 2.8 kg/h の多泡粒を調製した (粉末層単位表面積当たりの多泡粒生成量は 0.28 kg/m²)。得られた多泡粒の粒度分布を図4に示す。図から No. 1 と 2 の粒度分布に差異は小さく、いずれも大きさは 5 mm 以下、ふるい上残 50% の時の粒径は 2 mm である。粒度別の灼熱減量 (固定酢酸分) 及び比重は同図中の副図に与えられ、大粒ほどよく発泡して比重が小さく、かつ固定酢酸分を多量に含有することが分る。換言すると、大きな液滴ほど、沸騰時、マグネシア粉末の巻き込み量が少なく、また酢酸蒸発も少ないと示唆しているが、試料 No. 1 と No. 2 との間には有意差を認めない。いま、ノズルから散布される液滴が相互合体を起こさないものとし、かつ粉末層上での蒸発を無視すると (実際には後述のように蒸発量は散布液の約 14.5% に及ぶが、この蒸発損失が極めて細かな霧滴粒子においてのみ起こると仮定)、液滴の大きさ分布はこれらのデータから推算できる。計算結果は同図に示され、直径 1~2 mm の液滴が全体の約 60% を占め、また多泡粒の大きさとの比較から、液滴は直径で約 1.5 倍 (体積で約 3.4 倍) 膨張して多泡粒に変化したことになる。

液滴の多泡粒化における酢酸の収支を調べた。上記と同じ操作条件下、ただし粉末層の温度を 100°C ~ 200°C の間で変動させて 60% 酢酸を散布する時、酢酸はノズルからの吐出時 (I) に、また粉末層上に落ちてから多泡粒化する間 (II) に蒸発し、更に一部は微細液滴として

Fig. 4. Distributions of magnesia porous grains formed and acetic acid droplets sprayed. Inset shows ignition loss and density of the porous grains with different sizes.

35 メッシュふるい下のマグネシア粉末中に混入(Ⅲ)して浪費する。これら各要因による消費の内訳を次のように測定した。(Ⅰ)は、散布筒の底孔をステンレス板で閉塞した状態で液を循環散布し、液減量を測定、(Ⅲ)は35メッシュふるい通過の粉末の灼熱減量から、また(Ⅱ)は、酢酸全使用量から、回収された多泡粒の固定酢酸分、(Ⅰ)及び(Ⅲ)の酢酸分を差し引いて求めた。所定温度の粉末層に、毎時60%酢酸を0.89 kg散布する実験で得た結果は図5のようである。

図から、例えば粉末層温度180°Cにおいて、全酢酸の28.5%は浪費されたが、その内訳は35メッシュふるい通過の粉末中に約5.5%、粉末層上で液滴の蒸発量が14.5%、散布筒内での蒸発量が8.5%である。散布筒内での蒸発は、筒底を無保温状態で実験したこと起因する。また、図に生成多泡粒のかさ比重と粉末層温度との

Fig. 5. Loss of acetic acid when sprayed on magnesia powder bed at different temperatures. The bulk density of porous gains prepared was also indicated.

I : Loss in spray tower, II : Loss by evaporation on the powder bed, III : Loss by solidification as fine grains less than 35 mesh.

Fig. 6.

A. Schematic view of vibratory scraper

1. Sieve, 2. Support, 3. Motor, 4. Bob

B. Position of the scraper (MN) on the powder bed moving annularly, on which a porous grain at P moves P → Q → R → toward N

関係を併記したが、良好な発泡には、少なくとも120°Cが必要である。

3.3 振動スクレーパーによる捕集

移動層上の多泡粒をスクレーパーで掻き取る際、なるべく回転皿に粉末を残し、多泡粒だけを選択的に分離したい。この際の選別性はその後のふるい分け装置の規模と粉末の持ち去る熱量を支配する。

実験に使ったスクレーパーは図6のように、幅8 cm長さ15 cmの大きさの長方形をした鉄製金網1 (0.45 mm孔径)で、これを支持板2に仰角 δ で固定、回転皿に対する位置関係はスクレーパー MN が回転皿半径方向に対して θ の傾斜角になるようにし、この支持板に取り付けられたパイプローター3によってスクレーパーを振動させる。ここに、パイプローターは小形モーター(6.0V, 出力37.5 W, 回転数11000 r.p.m.)の軸両端に、荷重円板4を偏心的に取り付けたもので、この駆動により金網先端は2~3 mm 振幅で振動した。

δ と θ がそれぞれ70°と30°で、かつ若干アールがつけられた金網先端が粉末層中約2 mm 深さにくるようにスクレーパー位置を設定し、掻き取り効果を調べた。すなわち、回転皿床を2 r.p.m.で運転し、散布筒直下の移動層表面温度140°Cのもと、上述のように60%酢酸を散布したところ、大きさ0.45 mm以上の多泡粒はほとんどスクレーパー面に沿ってシュート口へ移動し、捕集された。捕集された粉末と多泡粒の混合物中の多泡粒量は60~70 wt%であった。比較のため、同一形状と大きさの薄鉄板製スクレーパーを用い無振動のもとで同様に作動させると、スクレーパー上での滞留量が増大し、分離捕集された混合物中の多泡粒量は15~20 wt%にとどまった。

振動スクレーパー上では全体が流動化し、個々の多泡粒はスクレーパーの振動による反発にあつて図6のように、ジグザグ行路(P → Q → R →)をNの方向へ移動、その間、粉末はスクレーパーのふるい目を通り過する

ので選別効果が現れる。

4. 考 察

回転皿が1回転する間に粉末の供給→表面加熱→酢酸散布→掻き取りの4工程を経由する。これら各工程の操作に関し必要と思われる事項を上述のように個別的に説明した。当然のことながら、各操作条件は相互に依存する。そこでこの依存関係、並びに装置をスケールアップする場合の概念設計に関して以下に言及する。

一定の加熱条件下、受熱時間が長いほど粉末移動層の表面温度は上昇し、液滴散布から掻き取りまでの多泡粒化時間は短縮できる。その逆も成立する。そこで、仮に受熱時間と多泡粒化時間の合計が20秒間でよいとするなら、この場合には回転速度3 r.p.m. で皿を運転できるはずである。しかし、実際には、回転数の増大はスクレーパー面での粉末と多泡粒との滞留量を増大し、スクレーパーに高負荷を強い、選別性を低くする傾向が現れる。このトラブルを解消するには、振動力の強化等によりスクレーパー性能を改善するか、あるいは、1回転する間に、上記4操作を繰り返して、たとえ回転速度が遅くとも同じ生産量を確保できるようにする。粉末供給と掻き取り装置のスペースを無視するなら、1 r.p.m. 運転では4操作を3回繰り返せる。

一般に、この繰り返し回数 n は式(2)で、また毎時の生産量 W は式(3)で表される。

$$n = 60 \alpha / (Nt) \quad (2)$$

$$W = 60 \pi (r_0^2 - r_i^2) \alpha n N \quad (3)$$

α : 移動層上多泡粒の生成密度, kgm^{-2}

n : 皿1回転の間の散布-掻き取り繰り返し数, rev^{-1}

N : 皿の回転数, r.p.m.

r_i, r_0 : 皿上環状移動層の内, 外半径, m

t : 必要な滞留時間 (液滴散布から掻き取りまで), s

W : 多泡粒の生産速度, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

α : 皿の環状移動層面積のうち、液滴が存在する部分の面積率

図1の造粒装置では、 $r_i = 0.10 \text{ m}$, $r_0 = 0.25 \text{ m}$, $\alpha \approx 0.3 \text{ kg/m}^2$, $\alpha \approx 0.5$, $n = 1$ であるから、 $N = 2$ を選ぶと $t = 15 \text{ s}$, $W = 6 \text{ kg/h}$ となる。スクレーパーで掻き取られる混合物中の多泡粒の割合を60 wt% とすると、掻き取られる混合物の全量は $6/0.6 = 10 \text{ kg/h}$ で、このうちマグネシア量は $6(1 - 0.132) + 4 = 9.2 \text{ kg/h}$ である (多泡粒の平均灼熱減量 13.2 wt%)。したがって、定常状態での運転には同量の供給が必要で、供給装置から計算上、平均約 0.3 mm の厚さで移動層表面にマグネシア粉末を補給することになる (粉末層のかさ比重 1.61 g/cm^3)。続いて回転皿上、この補給マグネシアを、例え

Fig. 7. Flow diagram for the production of porous magnesia grains.

1. Feed of raw magnesia powder	7. Conveyer
2. Inlet for acetic acid	8. Screens
3. Inlet for fuel gas	9. Hopper for magnesia powder
4. Rotary disc	10. Bins for products
5. Ceiling cover with a flue	11. Cyclone
6. Receiver	12. Absorption tower

ば初期温度 30°C から 180°C まで加熱するには 320 kcal/h が必要であり、この熱量は前述のシュバंकバーナ1台 (表面加熱能力 770 kcal/h ; $h = 30.8 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$) によって充分まかなえる。

プロセス化に当たって考慮すべき一つに、廃ガス中の酢酸の回収がある。前述のように、液滴として散布された酢酸の一部 (約 0.03 kg AcOH/kg 多泡粒) は燃焼廃ガスとともに逸散し、この際、運転中に発生したマグネシア粉じんを随伴する。そこで、図7のフローシートに見られるように、酢酸蒸気の回収に先立って、粉じん回収のためのサイクロンを設置することが好ましい。ただし、廃ガス温度が低いと、サイクロン内壁に白色こう状皮膜を形成するので、内壁温度は約 70°C 以上に保持する必要がある。このことは標準型小型サイクロン⁸⁾ (直径 $D = 6.2 \text{ cm}$, 切線流入口は $D/5 \times 3D/5$ の長方形) へ、モデル廃ガス (空気 1 m^3 中、 0.6 g 酢酸蒸気, 6 g マグネシア粉末含有) を入口流速 18 m/s で吸導入する実験で確かめられた。引き続き酢酸蒸気の回収は、廃ガスを吸収塔の底部に導入し、塔頂から流下するマグネシア懸濁水と向流方式で接触させることにより、ほぼ満足に行うことができる。これを確かめるための実験として、アルミナ球 ($2 \sim 5 \text{ mm}$ φ) の充てん層 (厚さ 2 cm) を置いた吸収塔 (直径 15 cm , 高さ 30 cm) の塔頂から 1.6 M 酢酸マグネシウム溶液に仮焼 MgO 0.16 M を混入した懸濁水 (20°C) を 0.71 l/min の割合で散布し、塔底からは燃焼廃ガス (酢酸約 $4 \text{ vol}\%$) を 15 l/min で送入了。その結果、送入する排ガス中の酢酸は、循環液中に 95%

以上回収され、塔頂からの排ガスには酢酸臭気が感じられなかった。

最後に、廃ガス処理を含めた図7のフローシートについて説明を補足する。造粒装置の回転炉床4は固定炉蓋5とサンドシール方式によって組み合わせ、円環移動層上で生成した多泡粒は炉床内円に設けた固定レシーバー6へと振動スクレーパーにより掻き落とされる。レシーバー内での滞留は、まだ反応が完結していない多泡粒（粗大なもの）の熟成に役立つ。続いて、篩8によりマグネシア粉末と分離される。得られた多泡粒の性質と利用については続報で述べるが、若干吸湿性をもつので、貯蔵と輸送には相応の配慮が望ましい。

謝 辞 御後援をいただいたイソライト工業(株)財満久芳

氏、齊藤俊太郎氏、本郷直幸氏、畝田譲氏、小川一郎氏ら関係各位に、また御激励をいただいた故山口悟郎元東京大学教授及び化学技術研究所 石坂誠一元第3部長に深謝いたします。

文 献

- 1) 永井彰一郎編“新しい工業材料の科学 B series 4 特殊耐火物”(昭 41) 金原出版 p. 87.
- 2) 山本博孝, セラミックス, 2, 277 (1967).
- 3) 宮島信夫, 森山恒則, 日本特許 昭 49-41081,
- 4) L.E. Oberschmidt., *Brick and Clay Record*, 69, B CR, 40-44 (1969).
- 5) 石堂善彦, 藤井欽二郎, 窯協, 81, 115 (1973).
- 6) W.H. McAdams, "Heat Transmission" McGraw-Hill Book Co. (1954) p. 43.
- 7) J.H. Perry, "Chemical Engineers' Handbook", Third Ed. McGraw Hill-Book Co. (1950) p. 1175.
- 8) 井伊谷綱一編, "粉末工学ハンドブック" 朝倉書店 (1965) p. 395.

ノート・Note

Ag-Pd 基歯科合金の表面鉍化

山 口 成 人・土 屋 輝 彦*

(理研計器株式会社)
(* 土屋医院)

(1981 年 3 月 10 日受付)

Surface Mineralization of a Ag-Pd Base Dental Alloy

Shigeto YAMAGUCHI and Teruhiko TSUCHIYA*

(Riken Fine Instrument Co.
2-27, Kotake-cho Nerima-ku 176)
(* Dental Office Tsuchiya)

[Received March 10, 1981]

Key-words : Zinc oxide, Dental alloy, Mineralization, Selective oxidation, Chemical transport, Electron diffraction

歯科用合金を歯科用陶材と接着させるためには、合金はあらかじめ大気中高温で脱気され、その表面が鉍化されねばならない¹⁾。歯科用実用合金の一つである Ag-Pd 基含 Zn 合金 (Ag 53 wt%, Pd 35, Sn 7, Fe 2, Zn 2, Ge 1) の表面鉍化に関する実験結果を報告する。

図1の RHEED 模様が、大気中 800°C, 5 分間仮焼された直後の合金試片表面から観測された。図1の解析の結果が表1に掲示されている。表1によれば、化学的に純粋な ZnO が合金表面に生成している。すなわち、合金の選択酸化²⁾ ないしは、合金地を通しての Zn の化学輸送が起きている。ここで合金表面に生成した ZnO

層は化学的に非常に活性であって、そのために大気中に数時間放置された後には変質してしまう。事実、歯科医は合金を高温脱気した後、ただちにその鉍化表面を陶材と接着させる。これを怠るときは両者間の良好な接着は困難となる。この活性 ZnO の変質現象を解明するために以下の実験を行った。すなわち、ZnO の誘電性の変化の観測を行った。

図2は、脱気直後の試片面からの RHEED 模様 (図1) の上に金箔からの標準回折模様が重ね合わされた二重写し (Superimposition) である。図2における両物質からの回折環の間の偏心 $\overrightarrow{AX}$ は小さい。この $\overrightarrow{AX}$ は、