

研究論文

消失模型鑄造法における熱分解ガスの処理

三宅秀和* 山本康雄** 真鍋豊士***
片岡洋一**** 岡田 明*****

Treatment of Pyrolysis Gas in Evaporative Pattern Casting Process

Hidekazu Miyake, Yasuo Yamamoto, Toyoshi Manabe,
Youichi Kataoka and Akira Okada

Several problems not seen in conventional casting processes are encountered with the evaporative pattern casting process. A major one occurs when the foam pattern is evaporated by pouring molten metal. The pyrolysis of poly (methyl methacrylate) foam patterns by molten metal produce methyl methacrylate, carbon monoxide, carbon dioxide and unburned hydrocarbons, and possibly small amounts of benzene. These volatile pyrolysis gases are harmful and released during metal casting using foam patterns. Consequently, caution must be exercised when handling these gases. Handling and disposal guidelines of these gases should also be developed at each site of use for the preservation of natural environment. This paper reviews some analysis data on the pyrolysis gases of foam patterns and their countermeasures in the evaporative pattern casting process.

Keywords: EPC process, PS foam pattern, PMMA foam pattern, copolymerization, pyrolysis gas, activated carbon

1. 緒 言

消失模型鑄造法による鑄物の年間総生産量¹⁾²⁾は1995年度約36000t程度で、アメリカの約11万tの約1/4である。アメリカでは1960年代からアルミニウム鑄物を中心に展開されてきた。日本では基本特許³⁾が切れたのが契機となり1980年代から、主として鑄鉄鑄物を中心に展開した背景の違いがある。しかし、技術の空洞化が進む中で今後の発展が期待される鑄造法である。

基本的には造型の際、鑄物と同形の発泡ポリスチレン(PS)で作った模型を鑄物砂の中に埋めたまま抜き取ることなく注湯して鑄物を製造する方法³⁾である。注湯された溶湯は模型を気化させながら、順次充満する特異な流動形態⁴⁾⁵⁾をとるといわれている。その際、塗型層を通して型砂部に排出した模型の熱分解ガスはその後、大気中へ放出される。このように従来から、とくに排気ガス処理対策は行われていないのが現状である。昨今の地球規模での環境悪化が指摘されている中では、今後の問題として放置することは許されないかも知れない。本研究では、高温ばく熱下でのこれらの模型の気化に伴う熱分解ガスの排気ガス対策の必要性和その処理の可能性について検討した。

2. 共重合模型について

最近の鑄造欠陥対策の一つとして、共重合(Copolymerization)模型¹⁾⁵⁾の需要が急速に進んでいる。PSとポリメチルメタアクリレート(PMMA)との共重合体構造のモデルをFig. 1に示す。しかし、その詳細な構造および熱分解時に発生するガス組成などは不明である。共重合模型とは、構造内にベンゼン環を有するPSと酸素原子を有するPMMAとを適当な割合⁶⁾で重合させたものである。したがって、模型の構造に含まれ

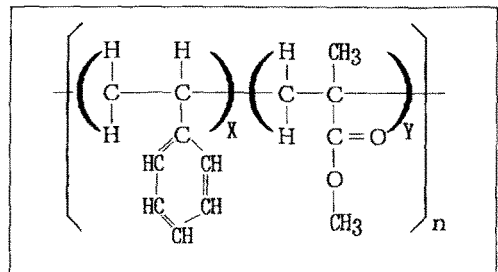


Fig. 1 Model of copolymerization state (PS/PMMA).

平成9年4月3日 原稿受理

* 関西大学工学部 工博

** 同 大学研究員 工博

*** 高知県工業技術センター

**** 日新化成工業(株)

***** 関西大学名誉教授 工博

る酸素が熱分解過程で炭素の酸化を助けるので、炭素によるすす欠陥を少なくする⁷⁾と考えられている。すなわち、低炭素溶鋼の表面への炭素のピックアップ現象は、密度 $0.022\sim 0.029\text{ g/cm}^3$ の PMMA 模型では 0.05% C より少ない⁸⁾といわれている。

一般には、PS/PMMA 共重合ビーズは PS と PMMA の原料に α -メチルスチレンを含有させた単量体混合物に、発泡剤(ペンタンなど)を配合し懸濁重合させて製造される。得られた共重合ビーズはスチームで予備発泡、熟成後、金型内に充てんし、さらに加熱発泡して成形(模型)される。しかし、急激な共重合反応による生成重合体の塊状化、発泡剤の含浸性並びに成形性などの改善に対して最適重合緩和剤が添加される。例えば、ジフェニルメチルペンテン、ブチルメルカプタン更にはアクリロニトリルなどである。したがって、これら添加剤の種類と量の違いが模型気化時に更に複雑なガスを生成する可能性がある。

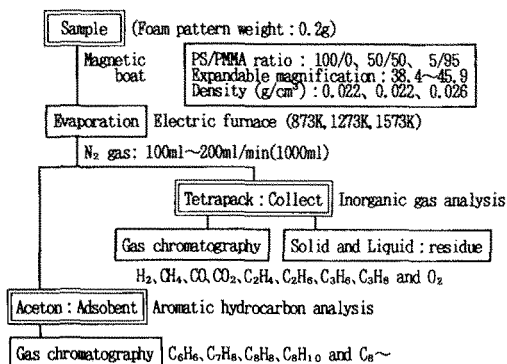


Fig. 2 Method of measurement of pyrolysis gas.

3. 実験方法

3.1 熱分解ガスの組成分析

模型の気化により生成する熱分解ガス測定法のフローチャートを Fig. 2 に示す。すなわち、PS/PMMA 共重合模型(100/0, 50/50 および 5/95)をそれぞれ磁性ボートに約 0.2 g 精秤した。あらかじめ 873 K , 1273 K および 1573 K に加熱保持した電気炉(窒素雰囲気下)内にすばやく挿入してばく熱気化させた。約 1 l の窒素ガスを 6 分間通気して生成した熱分解ガスを追い出した。三方コックによりテトラパックに捕集後、水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、エチレン、エタン、プロパン、プロピレンおよび酸素などの無機ガス系をガスクロにて分析した。さらにテトラパックに付着した液体残さおよび固体残さをアセトンにて溶出分別測定した。

同様に気化させたガスをドライアイスとエチルアルコールとの混合液で冷却したアセトンに吸収後、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンおよびスチレンなどの芳香族炭化水素系のガスをガスクロにより分析した。なお、このような方法で測定できない残りのガス組成を総称して不明成分として表示した。

3.2 熱分解ガスの吸着処理

吸着剤処理ガス分析装置の概略図を Fig. 3 に示す。ガス吸着剤として麦飯石および比較剤として市販の活性炭を用いた。装置の発生ガス導入ラインの吸収容器に、あらかじめ約 $50\text{ }^\circ\text{C}$ で真空乾燥した吸着剤(約 10 g)を充てんした。前述した熱分解ガス測定法に準じて電気炉内で発生させたガスを吸着剤を充てんした吸収容器中を通過させ、吸着剤処理前後の分析値から吸着除去率を求めた。

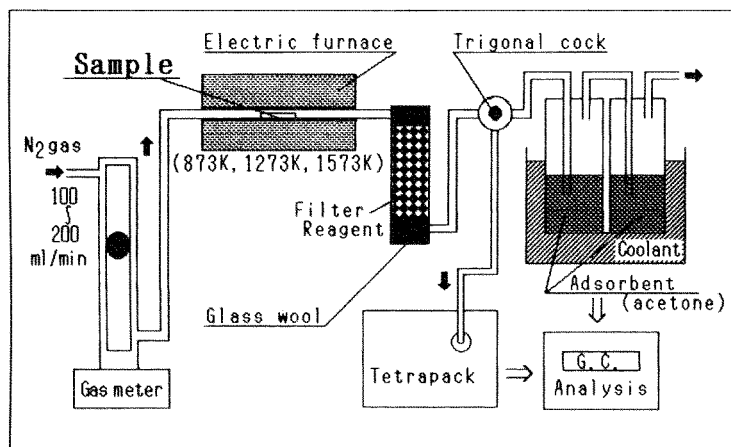


Fig. 3 Schematic diagram of analysis apparatus for pyrolysis gas.

麦飯石とは、地下に生ずる溶融した造岩物質で岩石よ
うともいうマグマが凝固・結晶(分化作用)により、化学

組成が変化した一種の火成岩である。本実験では、中国
内蒙古自治区奈曼旗平頂山で産出する麦飯石⁹⁾を用い
た。日本では岐阜県と三重県で産出したが、既に採掘し
尽くされたといわれている。その主要な酸化物および含
有微量元素量の一覧表を Table 1 に示す。臭気を吸収す
る作用もあることから、活性炭に代わる吸着剤としての
応用が期待される。そのメカニズムは明らかでないが、
アルミナけい酸塩鉱物としてけい酸四面体構造分子を形
成する遊離イオンの存在が考えられる。すなわち
(-SiO⁻)に吸着されることにより脱臭されると推察され
る。また、比較吸着剤として水蒸気賦活法で作られたや
し殻活性炭を用いた。

Table 1 Composition of Bakuhannseki.

Oxide	Content:mass%	Element	Content:ppm
SiO ₂	50.0~66.0	Sr	300~600
Al ₂ O ₃	17.0~18.5	Zn	70~140
CaO	2.7~4.0	V	25~55
MgO	1.0~2.0	Cu	4~20
K ₂ O	2.5~3.5	Ni	2~15
Na ₂ O	3.6~5.1	F	300~800
Fe ₂ O ₃	1.5~3.3	Co	5~15
FeO	2.0~4.0	Se	0.1~1
TiO ₂	0.6~0.9	Mo	0.5~3
P ₂ O ₅	0.19~0.35	Sn	0.5~5
MnO	0.06~0.10		

4. 実験結果および考察

4.1 熱分解ガス組成分析

ばく熱下で得られた共重合模型の熱分解ガスの組成一
覧表を Table 2 に示す。Fig. 4 に発生ガス、固体残さ、
液体残さ、無機ガス系、芳香族炭化水素系更に不明成分
とに分けて生成量との関係をまとめて示す。固体残さは

Table 2 Component of pyrolysis gas of copolymerization foam pattern.

Copolymerization ratio	100/0			50/50			5/95		
	Pyrolysis temp. (K)	873	1273	1573	873	1273	1573	873	1273
hydrogen H ₂	0.08	4.24	8.07	0.03	2.76	8.00	0.04	2.55	7.28
methane CH ₄	0.00	6.90	3.50	0.28	11.68	4.10	0.43	17.16	6.55
carbon monoxide CO	0.75	2.57	4.52	2.23	20.87	27.90	2.28	33.74	40.97
carbon dioxide CO ₂	0.27	0.66	0.43	2.09	8.28	2.97	4.01	15.38	7.59
ethylene C ₂ H ₄	0.14	0.86	1.37	0.44	3.30	2.11	0.54	6.10	3.38
ethane C ₂ H ₆	0.00	0.10	0.07	0.12	0.20	0.11	0.12	0.23	0.04
propane C ₃ H ₈	0.00	0.00	0.00	0.56	0.00	0.15	0.90	0.06	0.00
propylene C ₃ H ₆	0.04	0.00	0.00	1.31	0.00	0.17	2.69	0.14	0.00
oxygen O ₂	2.60	0.76	1.06	0.96	0.66	0.88	0.76	0.64	0.83
sub-total :mass %	3.88	16.09	19.02	8.02	47.75	46.39	11.77	76.00	66.64
Solid residue :mass %	0.00	10.09	10.03	00.00	8.23	10.86	0.00	3.73	8.11
Liquid residue :mass%	32.74	13.44	8.82	19.93	10.63	15.65	22.88	0.00	0.76
sub-total :mass %:	32.74	23.54	18.85	19.93	18.86	26.51	22.88	3.73	8.87
benzene C ₆ H ₆	0.43	11.60	1.16	0.76	8.48	0.81	0.15	9.47	1.39
toluene C ₇ H ₈	2.02	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.00	0.43	0.00
ethylbenzene C ₈ H ₈	0.66	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
styrene C ₈ H ₁₀	29.58	0.00	0.00	19.02	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00
higher-boiling C ₈ ~	5.54	2.54	0.00	2.26	2.79	0.00	0.56	2.38	3.51
sub-total :mass %	38.45	14.14	1.16	23.19	11.27	0.81	0.71	12.84	4.90
sum-total :mass %	75.07	53.76	39.05	51.13	77.88	73.69	35.36	92.59	80.42
Unclear component:mass%	24.93	46.24	60.97	48.87	22.12	26.31	64.64	7.41	19.58
Generation gas :Nml/g	186	570	984	255	823	1026	399	970	1230

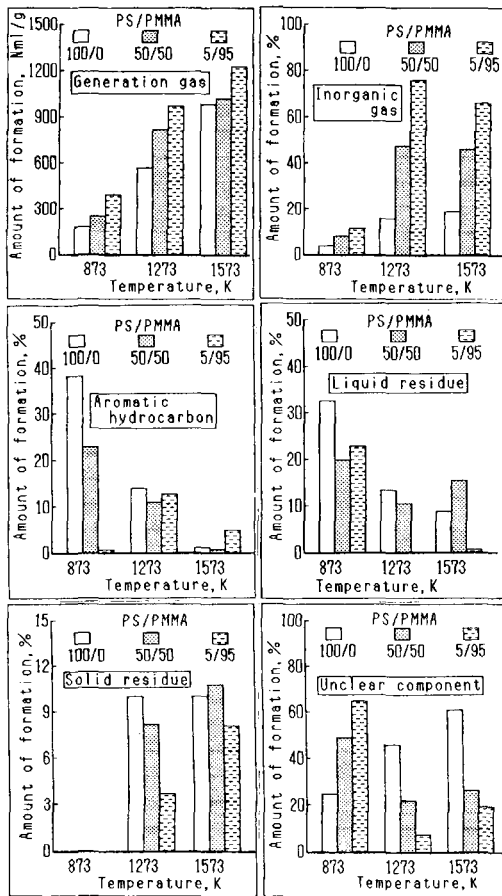


Fig. 4 Relation between amount of formation and each item.

テトラパックおよびガラス器具をアセトンにて洗浄し、ろ過分別してろ滓の重量からすべて炭素(カーボン)として求めた。液体残さは実験前後の器具の重量変化の合計から固体残さを差し引いた値である。発生ガス量(N ml/g)は標準状態におけるガス量[$Nl = (\text{発生ガス量}(l) \times 273 / 273 + \text{ガス補集温度})$]に換算した。

発生ガスおよび無機ガス系ともに、PMMAの共重合比率が多くなるほど、また熱分解温度が高くなるほど生成量は多くなる傾向にある。これに対して、液体残さおよび芳香族炭化水素系はPMMAの比率が多くなるほど、また熱分解温度が高くなるほど少なくなる傾向(なお、液体残さの場合はPS/PMMA = 5/95の1273 Kでは検出されない)にある。固体残さのカーボンは熱分解温度の低い873 Kではいずれの共重合比率の模型とも検出されず、そのほとんどがスチレン系のガスと思われる。熱分解温度が高くなるとカーボンは多くなる。しかし、PMMAの比率が多くなるほどむしろ少なくなる。

これはPMMA構造中の酸素原子の存在が熱分解時に生成される炭素と結合してCOガスになることに起因するものである。このことはPMMAの比率が多くなるほど「すす欠陥」および「炭素のピックアップ現象」に対して有効⁶⁾になることとよく対応している。

一方、不明成分の量は熱分解温度および共重合比率によって一定の関係が見られない。低い温度でもPMMAの比率が多き模型で大きくなる値を示している。このことは、前述したように、重合緩和剤の種類と量の違いが、模型気化時の複雑なガス形成に深く関係していると考えられる。

4.2 排気ガス対策の必要性

一般的な生砂型などによる鑄物製造業では、以下に示すような環境悪化の可能性が考えられる。「砂や有機系の樹脂、でん粉および石炭粉などの使用による粉じん発生」、「溶解・注湯時のガスやヒュームによる気中有害物(臭気)の発生」さらには「造型時や型ばらし時の悪臭発生」などである。これらに対して日本産業衛生学会、AGGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist)による許容濃度の勧告更には悪臭防止法並びに大気汚染防止法などによる規制が行われている。そのほか、騒音、振動、熱、照明および重量物運搬に関しても環境基本法などで規制の対象になっている。

これに対して消失模型鑄造法では、ダウケミカル社が提出したMSDS、すなわち材料安全データシート¹⁰⁾の写しの一部に、鑄造上の注意を示している。すなわち、「消失模型鑄造法で発生するこれらのガスは恐らく刺激的で有害であると思われる。」さらに「使用している砂についても有害物質や可燃性物質に汚染されている可能性がある。」と指摘している。

日本鑄造工学会関西支部の消失模型鑄造法研究委員会で行った、消失模型鑄造法に関する環境へのアンケート調査¹¹⁾によると、公害環境問題に対して約70%の企業が有効であると答えている。さらに、いかなる公害対策になるかに対しては、大気および騒音においてそれぞれ約35%が有効であると答えている。このように消失模型鑄造法を適用した場合そのほとんどが工場内の環境衛生の改善に効果が期待されると理解している。しかし一方では、この鑄造法独特の微粉樹脂による粉じん発生や模型の気化に伴う悪臭(気中有害物ガス)の発生などの可能性があり排気ガス処理対策の必要性を指摘している。しかし、実際の対策となると具体的には取っておらず従来の方向性を打ち出す程度で、ほとんどが大気中に放出させているものと考えられる。

さらに、今回の模型の熱分解ガスの分析により検出さ

Table 3 Adsorption recovery of pyrolysis gas by Bakuhanseki and activated carbon.

Item	Adsorbent	BAKUHANSEKI (Igneous rock)	Activated carbon
PS/PMMA : ratio		100/0~5/95	100/0
Pyrolysis Temp. (K)		873~1573K	873K
Inorganic gas:%		0.5~25.8	73.7
Solid residue:%		100	100
Liquid residue:%		35~72.9	38.4
Aromatic hydrocarbon:%		12.1~82.9	100
Unclear component:%		3.4~12.2	95.9
Generation gas:Nml/g		24.2	65.1
Amount of adsorption:%		13.7~57.2	75.9

* % : removal rate

れた項目の中には、大気にかかわる有害物質および粉じん排出基準の対象¹²⁾となるものがある。工場敷地境界基準での排出濃度は別にして、一酸化炭素、スチレン、ベンゼン、タール状物質、ホルムアルデヒド、メルカプタンおよび一般粉じんなどである。その他不明成分を考慮した場合、多かれ少なかれ今後の規制対象が厳しくなる可能性がある。そのため、何らかの対策が必要になることを示唆している。

4.3 麦飯石による排気ガス処理

PS/PMMA 共重合模型 (100/0~5/95) を、873 K~1573 K の範囲で気化後、吸着剤処理した場合の熱分解ガスの除去率を **Table 3** にまとめて示す。参考までに、PS 模型 (100%) を 873 K で活性炭吸着処理した場合のデータを示した。麦飯石による吸着処理では、液体残さ、芳香族炭化水素系および発生ガスについては約 50% 以上の除去率が期待され、その他の項目についても低い数値ではあるが吸着効果が期待できる。これらの除去率は従来から報告されている活性炭処理と比較した場合、いずれの場合も活性炭のほうが良好な除去率を示している。とくに不明成分の除去率は活性炭で約 96% でほぼ完全に除去できる。しかし、項目によっては麦飯石の場合の方が高い値を示している。例えば、液体残さでは活性炭より高い除去率であり、吸着効果が期待できると考えられる。**Fig. 5** に麦飯石および活性炭それぞれの表面層付近の走査型電子顕微鏡写真 (SEM 像) を示す。通常、鑄物砂用けい砂の表面は光を照射するとピンク色の滑らかな肌を呈し微細な穴などは認められない。これに対して活性炭には微細な穴および導入孔としての殻組織状の導管すなわち吸着穴が多数存在¹³⁾しているのが

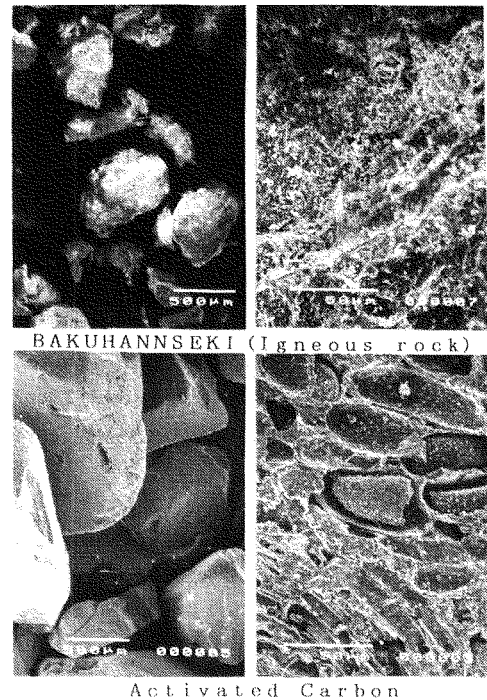


Fig. 5 Scanning electron microscope image of adsorbent reagent.

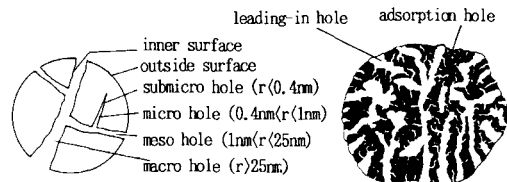


Fig. 6 Model of adsorbing structure of activated carbon¹³⁾.

観察される。麦飯石には活性炭のような導入孔はないものの、分化作用によって形成された孔が多数一面に認められる。

Fig. 6 に活性炭の吸着作用の細孔構造モデル¹³⁾を示す。このように活性炭は導入孔を介して微細な吸着孔が存在するため、吸着作用に優れていると説明される。したがって、麦飯石の場合も活性炭ほどではないが、微細な表面孔が多数存在することから、吸着効果があると考えられる。

以上のことから、麦飯石および活性炭それぞれの利用方法によっては吸着効果がさらに期待できると思われる。**Fig. 7** に排気ガス処理対策のモデルを示す。このモデルは、いずれも減圧下であることが基本であり、減圧消失模型鑄造法への適用は、より簡単に対策できることにある。すなわち、A タイプのモデルの場合は本法で使

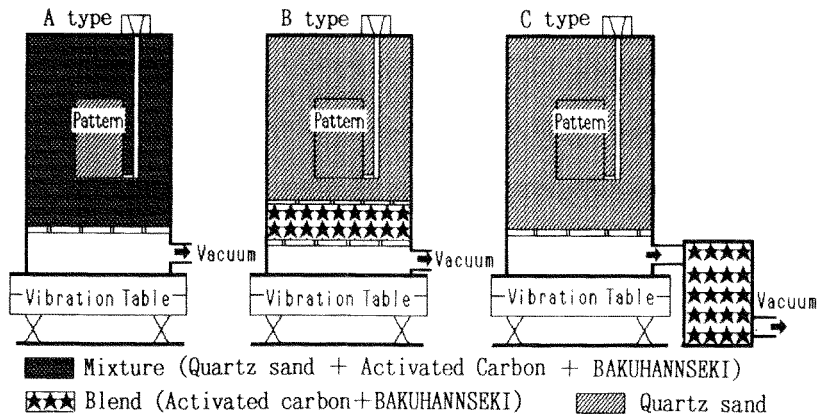


Fig. 7 Example of exhaust emission control device.

用されているけい砂に活性炭および麦飯石とを適当量混合させたものをバックサンドとして用いる方法である。Bタイプの場合はフラスコ下部の減圧吸引用の金網部に活性炭あるいは麦飯石をフィルタ状に埋没する方法である。さらに、Cタイプの場合はフィルタ状の装置をフラスコ系外に設置して取替えが簡単にできるように考えた方法である。今後、その効果については実作業下でのデータ解析が待たれる。

5. 結 言

高温ばく熱下での模型の気化に伴う熱分解ガスの組成分析により、排気ガス処理の必要性と麦飯石および活性炭による吸着処理対策の可能性を明らかにした。

具体的な対策法として、減圧装置の導入がなされている場合は、その出口またはその通路での吸着処理が比較的容易であることを示した。

最後に、これらのデータは実験室的なものである。実作業下での塗型および砂中を通過する際の熱分解生成物の詳細なデータ解析および職場環境の対策上からも排気ガス処理が待望される。

文 献

- 1) 鶴池実：鑄鍛造と熱処理(1996) 6, 3
- 2) Precision E. P. C. Tech. Final Research Report, Oct. 1, 1990 ~ Jan. 31, 1993 (Cast Expo. 1996)
- 3) H. F. Shroyer: U. S. Patent No. 2830343
- 4) 三宅秀和, 岡田明, 山本康雄, 飴谷彰裕：鑄物関西支部「消失模型鑄造法研究委員会」資料 No. 5-31-7 (1993, 12)
- 5) 飴谷彰裕, 山本康雄, 中村猛, 三宅秀和, 岡田明：鑄物講演概要集 123 (1993) 9
- 6) 日本特許：例えば特開平 2-269746
- 7) 山本康雄, 三宅秀和, 岡田明：鑄物講演概要集 126 (1995) 41
- 8) N. Moll and D. Johnson: Modern Casting 77 (1987) 6, 37
- 9) 中華麦飯石：中国内蒙古自治区標準計量局批准 (1989-04-01 実施：蒙 DB523-89)
- 10) DOW CHEMICAL CANADA INC. MSDS : 003445 (1990, 8)
- 11) 消失模型鑄造法の現状について「アンケート調査結果」：鑄物関西支部消失模型鑄造法研究委員会 4 (1994) 26
- 12) 参考資料：大気にかかわる有害物質および粉じん排出基準一覽表(大阪府公害対策室)
- 13) H. Jüntgen: Carbon 15 (1977) 274