

学位論文題名

ボイラ用脱酸素剤マルトオリゴ糖の開発に関する研究

学位論文内容の要旨

ボイラを構成している鋼材は水中の酸素により腐食する。その防食には脱酸素剤として、ヒドラジンや亜硫酸ナトリウムを添加する方法が行われるが、これらの脱酸素剤には種々の問題があり、それらに代わる新たな脱酸素剤への要求が高まっている。

このような観点から本論文では、高温高濃縮ボイラ水の条件を再現し得るテストボイラを試作し、それを用いてまず溶存酸素による炭素鋼の腐食挙動を調べ、このような環境では、特に微量酸素の除去が重要であることを明らかにした。ついで、新規脱酸素剤としてマルトオリゴ糖を提案して、それらの脱酸素能力と反応機構を詳細に検討し、新規脱酸素剤の開発に至った経緯を述べたもので、8章から構成されている。

第1章は緒論であり、最近のボイラ事故の増大とその原因について述べ、新しい脱酸素剤の開発の必要性を強調した。すなわち、従来の脱酸素剤であるヒドラジンおよび亜硫酸ナトリウムについて述べ、前者には発癌性物質の疑いがあり、後者には容易に酸化されて薬液の濃度が低下し、煩雑な濃度管理が必要である等の問題点があることを指摘し、新脱酸素剤の必要性を述べて、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、ボイラ水の実環境の再現のため、新規テストボイラを試作し、それが独自の水循環方式や伝熱方式を持つことを述べ、その詳細な構造と性能について論じた。

第3章では、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムとを含み、電気伝導度が $(1,000 \sim 4,000) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、pHが $11.0 \sim 12.0$ の高濃縮ボイラ水を対象に、温度 150°C 以上、圧力 $5 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上の条件下で、酸素の溶解挙動を検討した。その結果、酸素の溶解度はボイラ水の温度と共に低下するが、塩類濃度およびpHには影響されないことが明らかになった。

次に温度 215°C 、圧力 $20 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ において、高濃縮ボイラ水中における炭素鋼の腐食挙動を調べた。溶存酸素濃度が限界値(DO_{cri})の $10 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下では、腐食による鉄溶出量は極めて小さく、溶存酸素濃度により変化しないが、溶存酸素濃度が DO_{cri} 以上になると、酸素濃度並びに塩類濃度の増加に伴い、鉄溶出量が増大し、かつ DO_{cri} も低下することが見いだされた。このように高濃縮ボイラ水中では、微量の溶存酸素によっても腐食が顕著に生じるので、脱酸素処理が特に重要になることが示された。

第4章では、新規脱酸素剤としてマルトオリゴ糖を提案し、さらに合成法を開発した経緯を述べた。マルトオリゴ糖はグルコース($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)が脱水縮合した構造を有し、食品素材として利用し得るほどに人体に対し安全であり、脱酸素能力も十分に大きく、水溶性であり、

安価に入手し得ることなど、脱酸素剤に期待されるマルトオリゴ糖の特徴を論じた。さらに、コーンスターチの α -アミラーゼ分解において、反応温度90℃で、反応時間を制御するだけで、平均重合度(グルコース基の数)が異なる7種のマルトオリゴ糖が得られることを見だし、マルトオリゴ糖の合成法並びにそれらリン酸付加体合成法を確立した。

第5章においては、平均重合度13.9のマルトオリゴ糖(MO)と溶存酸素との反応の生成物を高速液体クロマトグラフィー並びにガスクロマトグラフィー/質量分析法により検討した。まず、MOの酸化分解の程度はその量が多いほど大きくなるが、十分な酸素除去率を得るには、グルコース基数で表したMOの溶存酸素に対する添加率($K = C_G/C_{O_2}$)は2以上が必要であり、またMOはグルコース基1モルあたり、1.1モルの酸素と反応することが明らかになった。さらに反応生成物は炭素数(C数)が6以下の17種のカルボン酸およびC数6以下の2種のラクトンであり、それらの主なものはグリコール酸(C数:2)、乳酸(C数:3)、ジデオキシペンタン酸(C数:5)およびグリコイソ糖酸(C数:6)で、それらの間の生成モル比は2.6 : 2.1 : 1.2 : 1.0であり、蒸気中には微量のジアセチルが検出された。

次にこれらの実験結果を基に、マルトオリゴ糖の酸化分解機構の推論を試み、従来の見解のように、各グルコース基間のグルコシド結合の開裂反応が起こる機構ではなく、還元末端のグルコース基から順次分解される機構が合理的であることを論じた。このとき、(A)グルコース基が直接酸化分解して脱離する、(B)加水分解によりグルコース基のまま脱離後、酸化分解される、という2つの過程が並列的に進行する機構が妥当であることを述べ、このモデルによると、溶存酸素とグルコース基との反応割合や主要なカルボン酸の生成量(モル)が説明できることを示した。また(B)の過程に比べ、(A)で生成する有機酸の種類と量が少なく、かつ酸素反応量つまり酸素除去量が大きいことを見いだした。

第6章では、種々の重合度のマルトオリゴ糖とそれらのリン酸付加体を用いて、溶存酸素に対する反応性を詳細に検討した。すなわち、重合度の増加と共に、酸素除去に要するマルトオリゴ糖の量と生成する有機酸の量は減少するが、重合度が6以下では重合度の低いものほど、生成した有機酸が脱炭酸して、逸散しやすくなり、一方重合度が大きくなると共に、臭気物質であるジアセチルは生成し難く、重合度が6以上では、ほとんど検出されなかった。また、リン酸付加体における遊離リン酸の生成率は重合度13.9で100%であるが、重合度の低下と共に減少し、5.9で最小となった。酸素除去に要するマルトオリゴ糖の量と有機酸の生成量、ジアセチルの生成量等に及ぼす重合度の効果は、第5章で提案の機構を基に、(B)に対する(A)の生起割合が重合度と共に増大することやジアセチルの生成が重合度の増加で抑制されることなどから、合理的に説明し得ることを明らかにした。

この結果、水に対する溶解度が十分に大きいこと、酸素除去量に対するマルトオリゴ糖の分解量すなわち有機酸の生成量が少ないこと、リン酸付加体から遊離するリン酸をマーカーにしてオリゴ糖の濃度管理が容易であること、臭気の原因となるジアセチルの生成量が少ないことの観点から、平均重合度14付近のマルトオリゴ糖のリン酸付加体が脱酸素剤として最適であると結論した。

第7章では、給水条件が異なる2種類の実機ボイラにマルトオリゴ糖を適用して、その脱酸素処理効果を確認した結果を述べた。何れの実機ボイラにおいても、マルトオリゴ糖の効果は優れており、既存の脱酸素剤の問題点を解消する新規脱酸素剤であることが証明された

ことを述べ、本研究の工業的意義を強調した。

第8章は、本研究の結論であって、得られた結果を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 渡 辺 寛 人
副 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 瀬 尾 真 浩
副 査 教 授 徳 田 昌 生

学位論文題名

ボイラ用脱酸素剤マルトオリゴ糖の開発に関する研究

給水中の溶存酸素に起因するボイラ構成鋼材の腐食防止のために、脱酸素剤として、ヒドラジンや亜硫酸ナトリウムが使用されている。しかし、前者には近年、発ガン性の疑いが持たれ、後者には化学的に不安定で、取扱が面倒であるなどの問題があり、これらに代わる新たな脱酸素剤が待望されている状況にある。

本論文は、マルトオリゴ糖の還元性、安全性、安定性に注目し、マルトオリゴ糖の脱酸素能力と反応機構をボイラ水環境条件下で詳細に検討し、汎用中・低圧ボイラ用の脱酸素剤として、マルトオリゴ糖を提案するに至った研究結果をまとめたものである。

第1章では、本研究の背景、従来の問題点、本研究の目的について述べている。

第2章では、ボイラ水の実環境を実験的に再現し得る新規テストボイラを試作し、その構造と性能について論じている。

第3章では、高濃縮ボイラ水条件下で、炭素鋼の腐食に及ぼす溶存酸素の影響を検討している。溶存酸素濃度が限界値の $10 \mu\text{g} \cdot \text{d m}^{-3}$ 以下では、腐食による鉄溶出量は極めて小さいが、限界値以上で鉄溶出量は増大し、また塩濃度の増加とともに、限界値も低下するので、高濃縮ボイラでは、脱酸素処理が特に重要になることを明らかにしている。

第4章では、温度 90°C で、 α -アミラーゼによるコーンスターチの分解反応時間を制御して、平均重合度(グルコース基の数)が異なる7種のマルトオリゴ糖を合成し、さらに、それらのリン酸付加体の合成を検討している。

第5章では、平均重合度 13.9 のマルトオリゴ糖(MO)の反応生成物を、高速液体クロマトグラフィー並びにガスクロマトグラフィー/質量分析法により、詳細に分析している。その結果、高い酸素除去率を得るには、溶存酸素に対するMO(グルコース基数で表した)の添加率は2以上である必要があり、またMOはグルコース基1モルあたり、1.1モルの酸素と反応することを明らかにしている。反応生成物は炭素数(C数)が6以下の17種のカルボン酸およびC数6以下の2種のラクトンで、主なものはグリコール酸(C数:2)、乳酸(C数:3)、ジデオキシペンタン酸(C数:5)及びグリコイソ糖酸(C数:6)であり、それらの間の生成モル比は 2.6 : 2.1 : 1.2 : 1.0 であることを見だしている。

これらの実験結果を基に、マルトオリゴ糖の酸化分解機構を推論し、(A)還元末端のグルコース基が順次、直接酸化分解されて脱離する、(B)還元末端のグルコース基が順次、加水分解を受けて、グルコース基のまま脱離後、酸化分解される、という2つの反応が並

列的に進行する反応モデルを提案し、これによりマルトオリゴ糖の酸化分解反応の化学量論をほぼ説明し得ることを示している。

第6章では、種々の重合度のマルトオリゴ糖のリン酸付加体の反応性を詳細に検討している。すなわち、重合度の増加と共に、酸素除去に要するマルトオリゴ糖の量と有機酸の生成量は減少するが、重合度が6以下では重合度の低いものほど、生成した有機酸が脱炭酸して、逸散しやすくなり、一方重合度が大きくなると共に、臭気成分のジアセチルは生成し難く、重合度が6以上では、ほとんど検出されない。また、リン酸付加体における遊離リン酸の生成率は、重合度13.9で定量的であり、マルトオリゴ糖の濃度管理に、リン酸がマーカーとして有効なことを検証している。この結果、平均重合度14付近のマルトオリゴ糖のリン酸付加体が脱酸素剤として最適であると結論している。

第7章では、2種類の実機ボイラにマルトオリゴ糖を適用して、その脱酸素効果を確認し、マルトオリゴ糖が従来の問題点を解消する新規脱酸素剤であることを実証している。

第8章は結論で、本研究の成果を総括している。

これを要するに、著者は、実際のボイラ水条件下におけるマルトオリゴ糖の酸素酸化反応の機構を解析し、これを基に新規脱酸素剤としてのマルトオリゴ糖の開発に成功しており、工業化学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。