

石炭を原料とする活性炭の製造*

—賦活における圧力の影響—

山田 哲夫**

本間 恒行**

(昭和 50 年 9 月 30 日受理)

The production of active carbon from coal

—The effect of pressure on the activation—

by Tetsuo YAMADA and Tsuneyuki HOMMA

The effect of pressure on the activated process of production of active carbon was examined. The activated process of coal char was carried out by steam that was accompanied by nitrogen under the total pressure of 1 atm and 140 mmHg respectively, with a steam rate of 2.35 g/hr.

The maximum values of specific surface area and the maximum values of adsorptivity of methylene blue on the active carbon were similar, irrespective of pressure. The properties of the active carbon obtained under the conditions of a pressure of 140 mmHg, temperatures of activated reaction about 50°C lower than those activated reaction at 1 atm under the identical reaction time, and reaction times of about one hour less than those at 1 atm under the identical temperature of reaction, were similar to the properties of the active carbon that was produced under 1 atm.

Apparent rate constant of reaction at 140 mmHg was larger than that at 1 atm under the identical temperature.

1. 緒 言

活性炭はすぐれた吸着作用や触媒作用を有することから精糖、浄水などの工業用として、また、医薬品、食料品などの精製用として広い分野で使用されている。活性炭は原料の種類や製造条件などによってその性質が異なるので、これらの見地からの報告や特許が数多く見られている。とくに最近では、大気、廃水および産業廃棄物による環境汚染が社会問題化しこれらの処理のために活性炭の使用量が急増しているため、ヤシ殻や木質系の原料のみではその絶対量が不足してきているため、これらに代って原料として石炭を使用する傾向が多くなってきている¹⁾。また、フェノール樹脂²⁾や塩化ビニール³⁾などの廃棄物からも活性炭を得ようとする研

* 日本化学会北海道支部大会講演 (1974 年 7 月 25 日)

** 北見工業大学工業化学科

究が行われている。

一般的に活性炭は、原料の炭化—賦活という工程を経て製造される。これらの工程における圧力の影響を検討した報告は少ないが、大沢ら⁴⁾は濾紙を減圧下で熱処理した場合の炭化物について水蒸気の吸着・脱離ヒステリシスの測定を行なっている。本間ら⁵⁾は石炭の加圧乾留を行ない、得られたコークスの着火温度を測定し、乾留の圧力が高い場合に得られたコークスほど着火温度が高いことを報告している。また、石炭を真空下で熱処理した研究がいくつか報告されている⁶⁾が、いずれも生成物の収率や性状の面から熱分解機構の検討をしているものが多い。さらに、石炭を高温、加圧下で水蒸気、酸素および水素などと反応させる研究⁷⁾は、ほとんどが生成物としてのガスや、タールおよびピッチなどの液状生成物の性状を検討したもので、固体残渣の物性について記述したものは少ない。

活性炭を製造する際の賦活反応を減圧下で行なうことは、炭素質に対する賦活ガスや反応により生成したガスの拡散速度や賦活ガス・炭素質および生成ガスの間の平衡関係などの点からよい効果が期待できるものと考えられる。このような考えのもとに、本実験では石炭を原料として、減圧下で水蒸気賦活をすることによって活性炭の製造を行ない、常圧で得られたものとの収率や性状について比較検討した。

2. 実験装置および実験方法

2-1 試 料

試料炭は砂川炭を32~60メッシュに粉碎し、110°Cで2時間乾燥したものを用いた。試料炭の工業分析値を表1に示した。

表1 石炭の工業分析値(%)

Table 1. Proximate analysis of coal (%)

Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon
3.2	6.9	38.6	51.3

2-2 試料炭の炭化

試料炭の炭化は内径55mmのアルミナ製円筒容器の外側にニクロム線を巻いたものを電気炉として用いた。試料は銅製試料ポート内に50gを入れアルミナ製円筒容器の中央部におき、実験中は窒素を100mL/minで流した。試料は昇温速度5°C/minで450°Cまで加熱し、その温度で2時間保持した後加熱を止め窒素を流しながら室温まで冷却した。

2-3 水蒸気賦活

炭化した試料の賦活は水蒸気によって行なった。賦活装置の概略図を図1に示した。水蒸気のキャリヤーガスとしては窒素を用いた。窒素は水蒸気供給量が同じになるように流量調節弁(1)によって所定流量に調節し50°Cに保った水蒸気発生缶(2)に入る。水蒸気発生缶から一

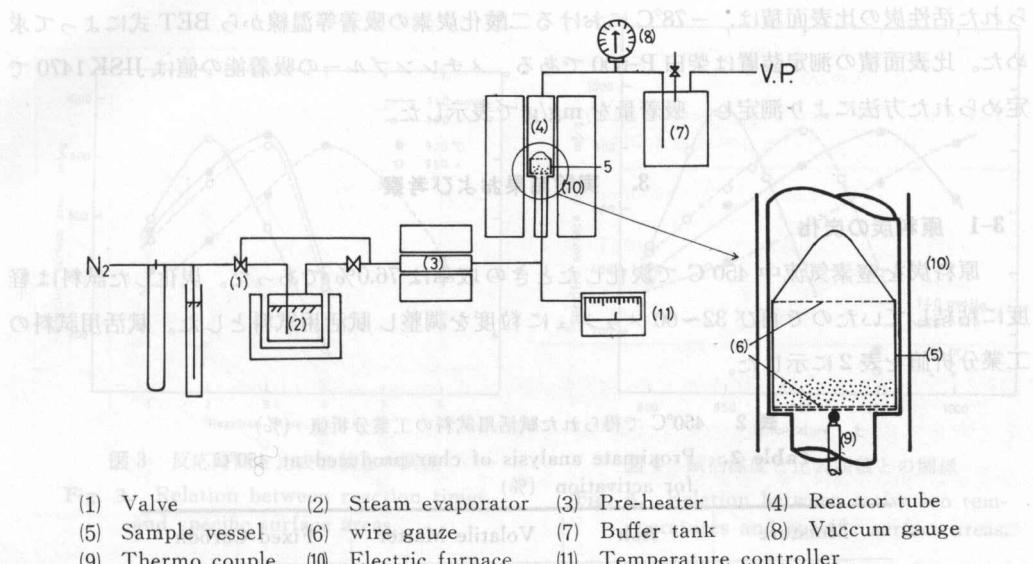


図 1 水蒸気賦活装置の概略図

Fig. 1. Schematic diagram of steam activation apparatus.

定の分圧の水蒸気を伴なった窒素との混合ガスは、予熱器(3)を経てステンレス製の反応管(4)(下部内径 13 mm, 上部内径 19 mm)に入る。反応管中央部の拡大図を図 1 の右側に示したが、反応管の中央部には外径 18 mm, 高さ 32 mm のステンレス製試料容器(5)がおいてある。試料容器底部には 2 mm の孔があり開孔率 30% である。試料の落下および飛散などによる活性炭の損失を防ぐため、試料容器の底部および上部には 150 メッシュのステンレス製の金網(6)を設置してある。賦活用試料炭は、試料容器中に 0.5 g を精秤して入れた。試料と反応したガスは、装置内圧力の変動を防ぐためにおかれた緩衝容器(7)を経て系外へ排出される。減圧下の実験では緩衝容器(7)に真空ポンプを接続し流量調節弁(1)から以後の装置内を所定の圧力を保持して運転を行なった。圧力の測定は反応管の直後に圧力計(8)を接続して行なった。試料の温度は白金・白金ロジウム(13%)熱電対(9)により測定した。熱電対は反応管の下部よりそう入し、その先端を試料容器底部に接触する位置においていた。なお、電気炉(10)は、100 V, 1.5 kW、温度調節計(11)は、千野製作所製 NA 864 を用いた。賦活は大気圧および 140 mmHg で行なった。いずれの圧力下でも水蒸気供給量は、2.35 g/hr である。このために水蒸気のキャリヤガスとしての窒素は、水蒸気との全体積流量が 400 ml/min になるように、大気圧で 350 N ml/min, 140 mmHg で 25 N ml/min を水蒸気発生缶(50°C 保持、水蒸気圧 92.5 mmHg)に供給した。実験は賦活温度 800~1000°Cまでの 50°C 每の 5 段階、賦活時間は 1~6 時間のそれぞれの条件で行なった。

2-4 物性測定

石炭および炭化した試料の工業分析は、常法(JISM 8812)により行なった。賦活により得

られた活性炭の比表面積は、 -78°C における二酸化炭素の吸着等温線から BET 式によって求めた。比表面積の測定装置は柴田 P-600 である。メチレンブルーの吸着能の値は JISK 1470 で定められた方法により測定し、吸着量を mg/g で表示した。

減圧下で熱処理した場合の炭化物について水蒸気の吸着、脱離等の実験を行なっている。本間ら²⁾は石炭の加圧熱処理を行ない、その結果、活性度が高くなる場合に得られたコクス

3. 実験結果および考察

3-1 原料炭の炭化

原料炭を窒素気流中 450°C で炭化したときの収率は 76.0% であった。炭化した試料は軽度に粘結していたので再び 32~60 メッシュに粒度を調整し賦活用試料とした。賦活用試料の工業分析値を表 2 に示した。

表 2 450°C で得られた賦活用試料の工業分析値 (%)

Table 2. Proximate analysis of char produced at 450°C for activation (%)

Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon
3.3	10.4	16.5	69.8

3-2 活性炭の収率

賦活温度と活性炭の収率との関係を図 2 に示した。なお、収率の値は灰分を除いて表示してある。図 2 には賦活時間 1, 2 および 4 時間の場合についてそれぞれ大気圧および 140 mmHg の結果を示した。図 2 より明らかなように、賦活温度が高いほど、また、賦活時間が長いほど活性炭の収率は少なくなっているが、賦活反応は炭素と賦活ガスとの緩酸化反応であることから当然の結果であろう。

圧力の相違による活性炭の収率の差は同じ賦活温度、賦活時間で比較すると、いずれの実験結果も大気圧の場合より 140 mmHg の場合の収率が少ないという結果が得られた。このことは、大気圧の場合よりも 140 mmHg で行なった方が反応が進んでいることを示している。

3-3 活性炭の比表面積

賦活時間と活性炭の比表面積との関係を賦活温度 900°C および 950°C の結果を図 3 に示した。図 3 から明らかなように、活性炭の比表面積はいずれの場合にも賦活時間が長くなると大きくなるが、ある時間で最大値を示したのち再び減少するという傾向を示している。このような傾向は反応が進むにつれて炭化物の細孔が漸次発達する結果当然比表面積は大きくなるが、

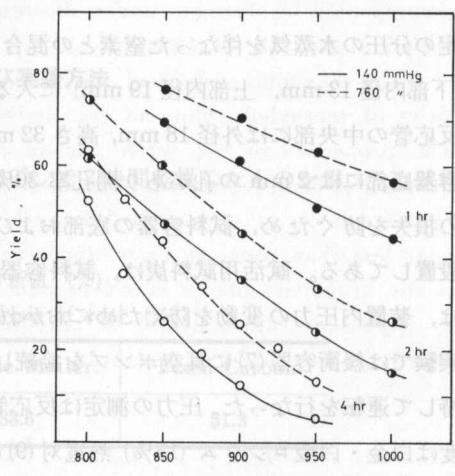


図 2 賦活温度と活性炭の収率との関係

Fig. 2. Relation between activation temperatures and Yields of active carbon.

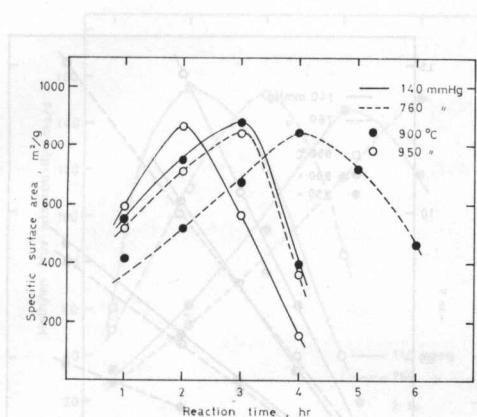


図3 反応時間と比表面積との関係

Fig. 3. Relation between reaction times and specific surface areas.

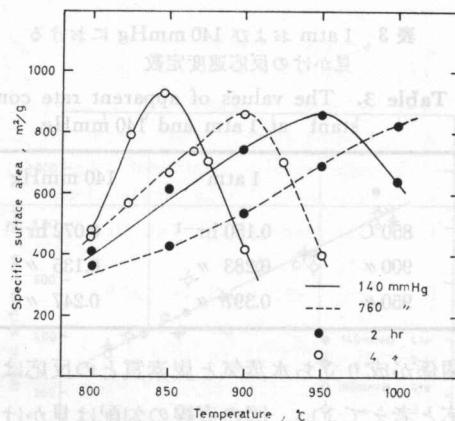


図4 賦活温度と比表面積との関係

Fig. 4. Relation between activation temperatures and specific surface areas.

さらに反応が進むと一度生成した細孔表面に対しても反応し細孔が拡大してくること、および炭素質の消耗により活性炭中の灰分の占める割合が多くなることなどのために比表面積が減少するものと思われる。

図3より明らかなように、活性炭の比表面積の最大値はいずれも 850 m²/g 前後であり、最大値そのものはほぼ同じ程度の値を示している。しかし、比表面積の最大値を示す賦活時間は明らかに異なり、賦活温度 900°C の場合には大気圧下で 4 時間、140 mmHg 下で 3 時間、一方、賦活温度 950°C では大気圧下で 3 時間、140 mmHg 下で 2 時間となっておりそれぞれ最大値を示す賦活時間は大気圧で行なうより減圧下で行なった場合の方が短かいという結果が得られた。図には示さなかったが他の賦活温度の結果でも同様の傾向を示した。

また、賦活温度と活性炭の比表面積との関係を図4に示した。図4には図の繁雑をさけるため賦活時間が 2 および 4 時間の結果について示した。図4より明らかなように、比表面積が最大値を示す温度は賦活時間が 4 時間の場合では大気圧下で約 900°C、140 mmHg 下で約 850 °C であった。また、賦活時間が 2 時間の場合でも大気圧下で約 1000°C、140 mmHg 下で約 950°C であり、大気圧で賦活を行なった場合に比較して 140 mmHg ではいずれの賦活時間についても約 50°C 低い温度で比表面積が最大を示しているという結果が得られた。

3-4 賦活条件の相違によるチャーの反応性

大気圧および 140 mmHg での異なる賦活条件におけるチャー（熱処理炭）の反応性を検討する一つの指針として見かけの反応速度定数を求め比較した。賦活時間(*t*)と活性炭の収率の対数 ($-\ln Y$) をプロットして図5に示した。図5より明らかなように、大気圧下および 140 mmHg 下のそれぞれの賦活温度で直線を示している。したがって賦活時間(*t*)と収率 ($-\ln Y$) との間には

$$-\ln Y = Kt$$

表 3 1 atm および 140 mmHg における見かけの反応速度定数

Table 3. The values of apparent rate constant at 1 atm and 140 mmHg

	1 atm	140 mmHg
850°C	0.150 hr ⁻¹	0.072 hr ⁻¹
900°C	0.283 " "	0.135 " "
950°C	0.397 " "	0.247 " "

の関係が成り立ち水蒸気と炭素質との反応は一次反応と考えてよい。図の直線の勾配は見かけの反応速度定数 (K) を表わす。各賦活条件における K の値を図 5 から求めて表 3 に示した。図 5 および表 3 から明らかなように、見かけの反応速度定数 (K) の値は各温度とも大気圧下の賦活に比較して 140 mmHg 下の方が大きく、同じ温度では減圧下の反応速度が大きいことを示している。さらに注目されることは表 3 からもわかるように 140 mm Hg における K の値と 50°C 高い大気圧下の K の値とを比較すると、140 mmHg, 850°C で 0.150 hr⁻¹, 大気圧 900°C で 0.135 hr⁻¹, また、140 mmHg, 900°C で 0.283 hr⁻¹, 大気圧 950°C で 0.247 hr⁻¹ とそれぞれ賦活温度が 50°C 低い場合でも 140 mm Hg 下での K の値は大気圧下に比較して大きいという結果が得られている。このことは従来行なわれている大気圧下での賦活よりも減圧下で行なった場合の方が同じ賦活時間では低温でも同じ程度まで反応が進むことを意味している。

表 3 に示した賦活温度と見かけの反応速度定数 (K) の値とからアルレニウスプロットを行ない図 6 に示した。図 6 の直線の勾配より大気圧下および 140 mmHg 下における賦活反応の見かけの活性化エネルギー (E^*) を求めた。これらの値は大気圧下で 31.4 Kcal/g-mol, 140 mmHg 下では 31.5 Kcal/mol の値が得られ圧力の相違による見かけの活性化エネルギーの差は認められなかった。本実験によって求めた活性化エネルギー (E^*) の値は石橋ら⁸⁾が求めた砂川炭の 23.6 Kcal/mol に比較して若干大きい。

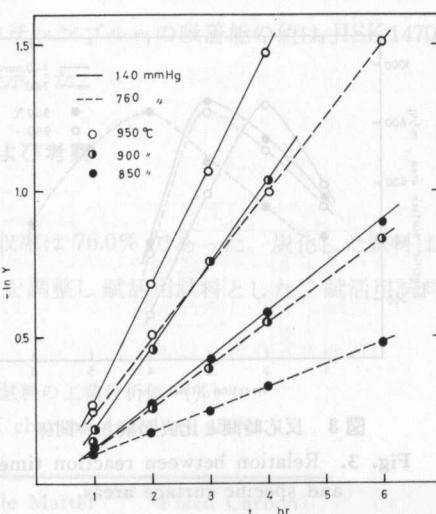


図 5 反応時間と収率の対数との関係
Fig. 5. Relation between reaction times and logarithmic value of yields.

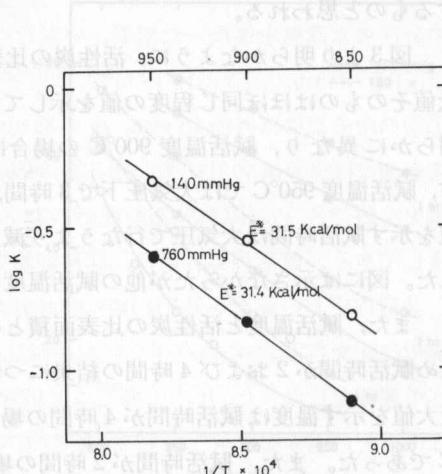


図 6 絶対温度の逆数と見かけの反応速度定数の対数との関係
Fig. 6. Relation between reciprocal of absolute temperature and logarithmic value of apparent rate constant.

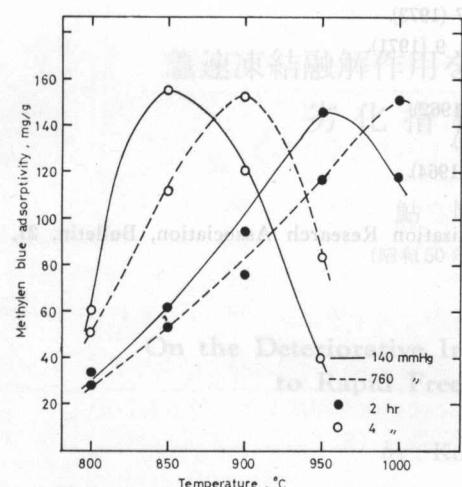


図 7 賦活温度とメチレンブルー吸着量との関係

Fig. 7. Relation between activation temperatures and methylene blue adsorptivity.

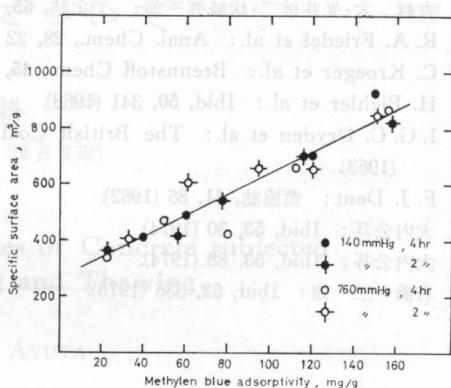


図 8 メチレンブルー吸着能と比表面積との関係

Fig. 8. Relation between methylene blue adsorptivity and specific surface area.

3-5 メチレンブルー吸着量

賦活で得られた活性炭の液相吸着能を検討するための一つの方法としてメチレンブルー吸着量を測定した。その測定結果を図 7 に示した。図 7 は賦活温度とメチレンブルー吸着量との関係を示した。メチレンブルーの吸着量は前に述べた比表面積の場合(図 4)と同様の傾向を示した。すなわち大気圧下で賦活を行なった場合に比較して 140 mmHg 下で行なった方がメチレンブルー吸着量のピークを示す温度は低温側に認められている。

メチレンブルー吸着量と比表面積との関係を図 8 に示したが、この図からわかるように比表面積が大きいものほどメチレンブルー吸着量も多いという結果が得られた。しかし、大気圧下および 140 mmHg 下で得られた活性炭はともにほぼ同一直線上にあり圧力の相異による影響は認められなかった。

4. むすび

活性炭を製造する際の賦活反応における減圧の効果については、比表面積やメチレンブルー吸着能の特性の相違はほとんど認められなかった。しかし、大気圧下で賦活を行なうよりも減圧下で行なった方が反応速度が大きいことがわかった。また、賦活温度が低くても、賦活時間が短かくても同程度の性状の活性炭が得られることがわかった。

文 献

- 渡真治郎・他：燃協誌，50，219 (1971).
- 北川 浩：日化誌，No. 2, 370 (1974).

- 3) 井口 潔・角田亮一・竹下三吉： 日化誌， No. 9, 1627 (1973).
 4) 大沢松夫・西村 基・椎尾 一： 名古屋市工研報, 45, 9 (1971).
 5) 本間恒行・山田哲夫： 北見工大研報, 2, 221 (1968).
 6) 吉村 太・光井信二・伏崎弥三郎： 工化誌, 65, 377 (1962).
 R. A. Friedel et al.: Anal. Chem., 28, 22 (1956).
 C. Kroeger et al.: Brennstoff Chem., 45, 170 (1964).
 H. Pichler et al.: Ibid, 50, 341 (1969).
 7) I. G. C. Dryden et al.: The British Coal Utilization Research Association, Bulletin, 27, 1 (1963).
 F. J. Dent: 燃協誌, 41, 86 (1962).
 大内公耳： Ibid, 53, 30 (1974).
 大内公耳： Ibid, 53, 88 (1974).
 8) 石橋一二・他： Ibid, 52, 336 (1973).

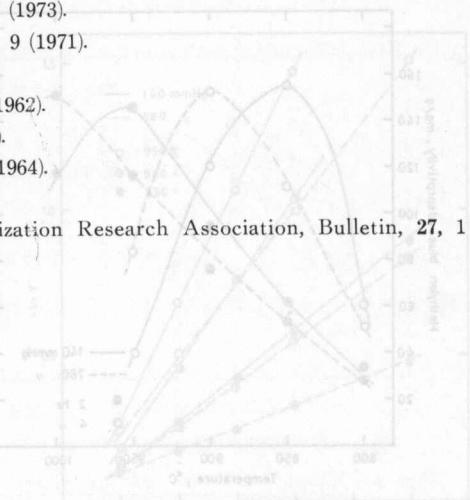


図6. 反応時間と活性化エネルギーの関係
Fig. 6. Relation between reaction time and activation energy.

収量と活性化エネルギーとの関係 6-6

図5から明るかに活性度を表す反応速度定数(K)の値を図5から求めたところに示した図5および表3から明らかな結果とも算出する結果に比較して、140 mmHg 下の方が大きい活性度では減圧下の反応速度が大きいことを示している。さらに活性度を表す活性度定数(K)と反応時間(t)の値を図5で示すと図5結果のうち、式(3)式(4)式(5)式(6)式(7)式(8)式(9)式(10)式(11)式(12)式(13)式(14)式(15)式(16)式(17)式(18)式(19)式(20)式(21)式(22)式(23)式(24)式(25)式(26)式(27)式(28)式(29)式(30)式(31)式(32)式(33)式(34)式(35)式(36)式(37)式(38)式(39)式(40)式(41)式(42)式(43)式(44)式(45)式(46)式(47)式(48)式(49)式(50)式(51)式(52)式(53)式(54)式(55)式(56)式(57)式(58)式(59)式(60)式(61)式(62)式(63)式(64)式(65)式(66)式(67)式(68)式(69)式(70)式(71)式(72)式(73)式(74)式(75)式(76)式(77)式(78)式(79)式(80)式(81)式(82)式(83)式(84)式(85)式(86)式(87)式(88)式(89)式(90)式(91)式(92)式(93)式(94)式(95)式(96)式(97)式(98)式(99)式(100)式(101)式(102)式(103)式(104)式(105)式(106)式(107)式(108)式(109)式(110)式(111)式(112)式(113)式(114)式(115)式(116)式(117)式(118)式(119)式(120)式(121)式(122)式(123)式(124)式(125)式(126)式(127)式(128)式(129)式(130)式(131)式(132)式(133)式(134)式(135)式(136)式(137)式(138)式(139)式(140)式(141)式(142)式(143)式(144)式(145)式(146)式(147)式(148)式(149)式(150)式(151)式(152)式(153)式(154)式(155)式(156)式(157)式(158)式(159)式(160)式(161)式(162)式(163)式(164)式(165)式(166)式(167)式(168)式(169)式(170)式(171)式(172)式(173)式(174)式(175)式(176)式(177)式(178)式(179)式(180)式(181)式(182)式(183)式(184)式(185)式(186)式(187)式(188)式(189)式(190)式(191)式(192)式(193)式(194)式(195)式(196)式(197)式(198)式(199)式(200)式(201)式(202)式(203)式(204)式(205)式(206)式(207)式(208)式(209)式(210)式(211)式(212)式(213)式(214)式(215)式(216)式(217)式(218)式(219)式(220)式(221)式(222)式(223)式(224)式(225)式(226)式(227)式(228)式(229)式(230)式(231)式(232)式(233)式(234)式(235)式(236)式(237)式(238)式(239)式(240)式(241)式(242)式(243)式(244)式(245)式(246)式(247)式(248)式(249)式(250)式(251)式(252)式(253)式(254)式(255)式(256)式(257)式(258)式(259)式(260)式(261)式(262)式(263)式(264)式(265)式(266)式(267)式(268)式(269)式(270)式(271)式(272)式(273)式(274)式(275)式(276)式(277)式(278)式(279)式(280)式(281)式(282)式(283)式(284)式(285)式(286)式(287)式(288)式(289)式(290)式(291)式(292)式(293)式(294)式(295)式(296)式(297)式(298)式(299)式(300)式(301)式(302)式(303)式(304)式(305)式(306)式(307)式(308)式(309)式(310)式(311)式(312)式(313)式(314)式(315)式(316)式(317)式(318)式(319)式(320)式(321)式(322)式(323)式(324)式(325)式(326)式(327)式(328)式(329)式(330)式(331)式(332)式(333)式(334)式(335)式(336)式(337)式(338)式(339)式(340)式(341)式(342)式(343)式(344)式(345)式(346)式(347)式(348)式(349)式(350)式(351)式(352)式(353)式(354)式(355)式(356)式(357)式(358)式(359)式(360)式(361)式(362)式(363)式(364)式(365)式(366)式(367)式(368)式(369)式(370)式(371)式(372)式(373)式(374)式(375)式(376)式(377)式(378)式(379)式(380)式(381)式(382)式(383)式(384)式(385)式(386)式(387)式(388)式(389)式(390)式(391)式(392)式(393)式(394)式(395)式(396)式(397)式(398)式(399)式(400)式(401)式(402)式(403)式(404)式(405)式(406)式(407)式(408)式(409)式(410)式(411)式(412)式(413)式(414)式(415)式(416)式(417)式(418)式(419)式(420)式(421)式(422)式(423)式(424)式(425)式(426)式(427)式(428)式(429)式(430)式(431)式(432)式(433)式(434)式(435)式(436)式(437)式(438)式(439)式(440)式(441)式(442)式(443)式(444)式(445)式(446)式(447)式(448)式(449)式(450)式(451)式(452)式(453)式(454)式(455)式(456)式(457)式(458)式(459)式(460)式(461)式(462)式(463)式(464)式(465)式(466)式(467)式(468)式(469)式(470)式(471)式(472)式(473)式(474)式(475)式(476)式(477)式(478)式(479)式(480)式(481)式(482)式(483)式(484)式(485)式(486)式(487)式(488)式(489)式(490)式(491)式(492)式(493)式(494)式(495)式(496)式(497)式(498)式(499)式(500)式(501)式(502)式(503)式(504)式(505)式(506)式(507)式(508)式(509)式(510)式(511)式(512)式(513)式(514)式(515)式(516)式(517)式(518)式(519)式(520)式(521)式(522)式(523)式(524)式(525)式(526)式(527)式(528)式(529)式(530)式(531)式(532)式(533)式(534)式(535)式(536)式(537)式(538)式(539)式(540)式(541)式(542)式(543)式(544)式(545)式(546)式(547)式(548)式(549)式(550)式(551)式(552)式(553)式(554)式(555)式(556)式(557)式(558)式(559)式(560)式(561)式(562)式(563)式(564)式(565)式(566)式(567)式(568)式(569)式(570)式(571)式(572)式(573)式(574)式(575)式(576)式(577)式(578)式(579)式(580)式(581)式(582)式(583)式(584)式(585)式(586)式(587)式(588)式(589)式(590)式(591)式(592)式(593)式(594)式(595)式(596)式(597)式(598)式(599)式(600)式(601)式(602)式(603)式(604)式(605)式(606)式(607)式(608)式(609)式(610)式(611)式(612)式(613)式(614)式(615)式(616)式(617)式(618)式(619)式(620)式(621)式(622)式(623)式(624)式(625)式(626)式(627)式(628)式(629)式(630)式(631)式(632)式(633)式(634)式(635)式(636)式(637)式(638)式(639)式(640)式(641)式(642)式(643)式(644)式(645)式(646)式(647)式(648)式(649)式(650)式(651)式(652)式(653)式(654)式(655)式(656)式(657)式(658)式(659)式(660)式(661)式(662)式(663)式(664)式(665)式(666)式(667)式(668)式(669)式(670)式(671)式(672)式(673)式(674)式(675)式(676)式(677)式(678)式(679)式(680)式(681)式(682)式(683)式(684)式(685)式(686)式(687)式(688)式(689)式(690)式(691)式(692)式(693)式(694)式(695)式(696)式(697)式(698)式(699)式(700)式(701)式(702)式(703)式(704)式(705)式(706)式(707)式(708)式(709)式(710)式(711)式(712)式(713)式(714)式(715)式(716)式(717)式(718)式(719)式(720)式(721)式(722)式(723)式(724)式(725)式(726)式(727)式(728)式(729)式(730)式(731)式(732)式(733)式(734)式(735)式(736)式(737)式(738)式(739)式(740)式(741)式(742)式(743)式(744)式(745)式(746)式(747)式(748)式(749)式(750)式(751)式(752)式(753)式(754)式(755)式(756)式(757)式(758)式(759)式(760)式(761)式(762)式(763)式(764)式(765)式(766)式(767)式(768)式(769)式(770)式(771)式(772)式(773)式(774)式(775)式(776)式(777)式(778)式(779)式(7710)式(7711)式(7712)式(7713)式(7714)式(7715)式(7716)式(7717)式(7718)式(7719)式(7720)式(7721)式(7722)式(7723)式(7724)式(7725)式(7726)式(7727)式(7728)式(7729)式(7730)式(7731)式(7732)式(7733)式(7734)式(7735)式(7736)式(7737)式(7738)式(7739)式(7740)式(7741)式(7742)式(7743)式(7744)式(7745)式(7746)式(7747)式(7748)式(7749)式(7750)式(7751)式(7752)式(7753)式(7754)式(7755)式(7756)式(7757)式(7758)式(7759)式(7760)式(7761)式(7762)式(7763)式(7764)式(7765)式(7766)式(7767)式(7768)式(7769)式(7770)式(7771)式(7772)式(7773)式(7774)式(7775)式(7776)式(7777)式(7778)式(7779)式(77710)式(77711)式(77712)式(77713)式(77714)式(77715)式(77716)式(77717)式(77718)式(77719)式(77720)式(77721)式(77722)式(77723)式(77724)式(77725)式(77726)式(77727)式(77728)式(77729)式(77730)式(77731)式(77732)式(77733)式(77734)式(77735)式(77736)式(77737)式(77738)式(77739)式(77740)式(77741)式(77742)式(77743)式(77744)式(77745)式(77746)式(77747)式(77748)式(77749)式(77750)式(77751)式(77752)式(77753)式(77754)式(77755)式(77756)式(77757)式(77758)式(77759)式(77760)式(77761)式(77762)式(77763)式(77764)式(77765)式(77766)式(77767)式(77768)式(77769)式(77770)式(77771)式(77772)式(77773)式(77774)式(77775)式(77776)式(77777)式(77778)式(77779)式(77780)式(77781)式(77782)式(77783)式(77784)式(77785)式(77786)式(77787)式(77788)式(77789)式(77790)式(77791)式(77792)式(77793)式(77794)式(77795)式(77796)式(77797)式(77798)式(77799)式(777100)式(777101)式(777102)式(777103)式(777104)式(777105)式(777106)式(777107)式(777108)式(777109)式(777110)式(777111)式(777112)式(777113)式(777114)式(777115)式(777116)式(777117)式(777118)式(777119)式(777120)式(777121)式(777122)式(777123)式(777124)式(777125)式(777126)式(777127)式(777128)式(777129)式(777130)式(777131)式(777132)式(777133)式(777134)式(777135)式(777136)式(777137)式(777138)式(777139)式(777140)式(777141)式(777142)式(777143)式(777144)式(777145)式(777146)式(777147)式(777148)式(777149)式(777150)式(777151)式(777152)式(777153)式(777154)式(777155)式(777156)式(777157)式(777158)式(777159)式(777160)式(777161)式(777162)式(777163)式(777164)式(777165)式(777166)式(777167)式(777168)式(777169)式(777170)式(777171)式(777172)式(777173)式(777174)式(777175)式(777176)式(777177)式(777178)式(777179)式(777180)式(777181)式(777182)式(777183)式(777184)式(777185)式(777186)式(777187)式(777188)式(777189)式(777190)式(777191)式(777192)式(777193)式(777194)式(777195)式(777196)式(777197)式(777198)式(777199)式(777200)式(777201)式(777202)式(777203)式(777204)式(777205)式(777206)式(777207)式(777208)式(777209)式(777210)式(777211)式(777212)式(777213)式(777214)式(777215)式(777216)式(777217)式(777218)式(777219)式(777220)式(777221)式(777222)式(777223)式(777224)式(777225)式(777226)式(777227)式(777228)式(777229)式(777230)式(777231)式(777232)式(777233)式(777234)式(777235)式(777236)式(777237)式(777238)式(777239)式(777240)式(777241)式(777242)式(777243)式(777244)式(777245)式(777246)式(777247)式(777248)式(777249)式(777250)式(777251)式(777252)式(777253)式(777254)式(777255)式(777256)式(777257)式(777258)式(777259)式(777260)式(777261)式(777262)式(777263)式(777264)式(777265)式(777266)式(777267)式(777268)式(777269)式(777270)式(777271)式(777272)式(777273)式(777274)式(777275)式(777276)式(777277)式(777278)式(777279)式(777280)式(777281)式(777282)式(777283)式(777284)式(777285)式(777286)式(777287)式(777288)式(777289)式(777290)式(777291)式(777292)式(777293)式(777294)式(777295)式(777296)式(777297)式(777298)式(777299)式(777300)式(777301)式(777302)式(777303)式(777304)式(777305)式(777306)式(777307)式(777308)式(777309)式(777310)式(777311)式(777312)式(777313)式(777314)式(777315)式(777316)式(777317)式(777318)式(777319)式(777320)式(777321)式(777322)式(777323)式(777324)式(777325)式(777326)式(777327)式(777328)式(777329)式(777330)式(777331)式(777332)式(777333)式(777334)式(777335)式(777336)式(777337)式(777338)式(777339)式(777340)式(777341)式(777342)式(777343)式(777344)式(777345)式(777346)式(777347)式(777348)式(777349)式(777350)式(777351)式(777352)式(777353)式(777354)式(777355)式(777356)式(777357)式(777358)式(777359)式(777360)式(777361)式(777362)式(777363)式(777364)式(777365)式(777366)式(777367)式(777368)式(777369)式(777370)式(777371)式(777372)式(777373)式(777374)式(777375)式(777376)式(777377)式(777378)式(777379)式(777380)式(777381)式(777382)式(777383)式(777384)式(777385)式(777386)式(777387)式(777388)式(777389)式(777390)式(777391)式(777392)式(777393)式(777394)式(777395)式(777396)式(777397)式(777398)式(777399)式(777400)式(777401)式(777402)式(777403)式(777404)式(777405)式(777406)式(777407)式(777408)式(777409)式(777410)式(777411)式(777412)式(777413)式(777414)式(777415)式(777416)式(777417)式(777418)式(777419)式(777420)式(777421)式(777422)式(777423)式(777424)式(777425)式(777426)式(777427)式(777428)式(777429)式(777430)式(777431)式(777432)式(777433)式(777434)式(777435)式(777436)式(777437)式(777438)式(777439)式(777440)式(777441)式(777442)式(777443)式(777444)式(777445)式(777446)式(777447)式(777448)式(777449)式(777450)式(777451)式(777452)式(777453)式(777454)式(777455)式(777456)式(777457)式(777458)式(777459)式(777460)式(777461)式(777462)式(777463)式(777464)式(777465)式(777466)式(777467)式(777468)式(777469)式(777470)式(777471)式(777472)式(777473)式(777474)式(777475)式(777476)式(777477)式(777478)式(777479)式(777480)式(777481)式(777482)式(777483)式(777484)式(777485)式(777486)式(777487)式(777488)式(777489)式(777490)式(777491)式(777492)式(777493)式(777494)式(777495)式(777496)式(777497)式(777498)式(777499)式(777500)式(777501)式(777502)式(777503)式(777504)式(777505)式(777506)式(777507)式(777508)式(777509)式(777510)式(777511)式(777512)式(777513)式(777514)式(777515)式(777516)式(777517)式(777518)式(777519)式(777520)式(777521)式(777522)式(777523)式(777524)式(777525)式(777526)式(777527)式(777528)式(777529)式(777530)式(777531)式(777532)式(777533)式(777534)式(777535)式(777536)式(777537)式(777538)式(777539)式(777540)式(777541)式(777542)式(777543)式(777544)式(777545)式(777546)式(777547)式(777548)式(777549)式(777550)式(777551)式(777552)式(777553)式(777554)式(777555)式(777556)式(777557)式(777558)式(777559)式(777560)式(777561)式(777562)式(777563)式(777564)式(777565)式(777566)式(777567)式(777568)式(777569)式(777570)式(777571)式(777572)式(777573)式(777574)式(777575)式(777576)式(777577)式(777578)式(777579)式(777580)式(777581)式(777582)式(777583)式(777584)式(777585)式(777586)式(777587)式(777588)式(777589)式(777590)式(777591)式(777592)式(777593)式(777594)式(777595)式(777596)式(777597)式(777598)式(777599)式(777600)式(777601)式(777602)式(777603)式(777604)式(777605)式(777606)式(777607)式(777608)式(777609)式(777610)式(777611)式(777612)式(777613)式(777614)式(777615)式(777616)式(777617)式(777618)式(777619)式(777620)式(777621)式(777622)式(777623)式(777624)式(777625)式(777626)式(777627)式(777628)式(777629)式(777630)式(777631)式(777632)式(777633)式(777634)式(777635)式(777636)式(777637)式(777638)式(777639)式(777640)式(777641)式(777642)式(777643)式(777644)式(777645)式(777646)式(777647)式(777648)式(777649)式(777650)式(777651)式(777652)式(777653)式(777654)式(777655)式(777656)式(777657)式(777658)式(777659)式(777660)式(777661)式(777662)式(777663)式(777664)式(777665)式(777666)式(777667)式(777668)式(777669)式(777670)式(777671)式(777672)式(777673)式(777674)式(777675)式(777676)式(777677)式(777678)式(777679)式(777680)式(777681)式(777682)式(777683)式(777684)式(777685)式(777686)式(777687)式(777688)式(777689)式(777690)式(777691)式(777692)式(777693)式(777694)式(777695)式(777696)式(777697)式(777698)式(777699)式(777700)式(777701)式(777702)式(777703)式(777704)式(777705)式(777706)式(777707)式(777708)式(777709)式(777710)式(777711)式(777712)式(777713)式(777714)式(777715)式(777716)式(777717)式(777718)式(777719)式(777720)式(777721)式(777722)式(777723)式(777724)式(777725)式(777726)式(777727)式(777728)式(777729