



神鋼環境ソリューション **技報**

Vol.14 No.1 (通巻27号)

KOBELCO ECO-SOLUTIONS ENGINEERING REPORTS

目次	CONTENTS
1 <巻頭言> 先端膜工学への取組み	
2 生物接触ろ過が MF 膜ファウリングに及ぼす 影響の評価	Effect of Pretreatment by Biological Contact Filter (BCF®) on Membrane Fouling in Microfiltration (MF) for Drinking Water Production
8 矢作川浄化センターにおける鋼板製消化槽の 運転状況	Introduction of Our First Commercial Steel Plate Digester Tank Installed in Yahagigawa Sewage-Treatment Center, Aichi Prefecture, and it's Operation Conditions
14 ウォーターアイ® (遠隔監視) における 小型現場端末の製作	Production of Small Field Terminals in Remote Monitoring System
19 流動床式ガス化溶融炉における排ガス CO、NO _x 制御技術	A Control Technology for CO and NO _x Reduction in Fluidized Bed Gasification and Melting Furnace
26 SD (金属 Na 分散体) の新規用途への展開	Development of new applications of SD (Sodium Dispersion)
32 凍結乾燥への攪拌式真空乾燥機の適用	Application of Mixer-type Vacuum Dryers for Freeze-drying Process
38 施設・技術紹介	
40 TOPICS	
41 登録特許一覧	

先端膜工学への取組み



神戸大学大学院工学研究科先端膜工学センター

教授／センター長 **松山 秀人**

Hideto Matsuyama

現在、人口増加や経済発展などの社会的要因、地球規模の気候変動などの自然的要因により、世界各地で水不足が深刻化している。20世紀は「石油の世紀」であったのに対し、21世紀は「水の世紀」と言われるほど水資源の重要性が増しており、良質の水資源の確保・維持が世界共通の環境問題の一つとして認識されている。水不足問題を解決する手段としては、膜を利用した水の再利用や浄化技術の普及、さらには海水淡水化など膜技術を用いた水の有効活用が根幹をなすものと言え、膜を用いた水処理は現在多くの関心を集めている。水ビジネスの世界市場は2025年には100兆円規模に増加するという試算がある。グローバルな水市場にビジネスを広げている大企業はもとより、ニッチな独自技術を持つ中小企業にも大きなビジネスチャンスがあると考えられる。

地球環境における人類のもう一つの大きな課題は、温暖化の主要原因とされるCO₂の排出をいかに抑制するかである。膜を用いた選択的CO₂分離技術は、そのような温室効果ガスの増加抑制に対しても大きな貢献が期待されている。

ここで神戸大学における膜工学研究の取組みについて紹介したい。平成19年4月、神戸大学大学院工学研究科に膜工学に特化した研究と教育を行う「先端膜工学センター」（以下、「膜センター」と略記）が設置された。大学における膜工学に関する本格的なセンターとしては日本初そして唯一の存在である。膜センターは現在、水処理膜グループ、ガス分離膜グループ、有機薄膜グループ、塗布膜グループ、膜バイオプロセスグループおよび膜材料合成化学グループの6グループで構成されており、膜に関し多面的な研究を展開している。

また、膜センターと連携して膜工学に関する先端研究と人材育成の両面で産学連携を推進することを目的として、「先端膜工学研究推進機構」（以下、「膜機構」と略記）が平成19年7月に設立された。膜機構は主に企業会員（現在74社）を中心に構成されており、平成25年4月からは一般社団法人として活動を行っている。

さらに平成27年4月に神戸大学キャンパス内に、膜工学に関する専用の研究棟「先端膜工学研究拠点（6階建て、延床面積6千平方メートル）」を新設し、設備的にもスペース的にも充実が図られ、産学官連携を一層進めやすい環境が整備された。

膜工学分野における我々の役割は、これまでに構築した産学官の連携をより強固にして、世界をリードするような革新的技術開発の発信拠点を形成すること、加えて、本分野で世界に通用するプロフェッショナル人材を継続的に育成することであり、そのためには膜センターと膜機構（企業会員）がさらに協力して、産学連携の絆を堅固にすることが求められる。

生物接触ろ過が MF 膜ファウリングに及ぼす影響の評価

Effect of Pretreatment by Biological Contact Filter (BCF[®]) on Membrane Fouling in Microfiltration (MF) for Drinking Water Production



小野田草介*
Sosuke Onoda
博士 (工学)



塩田憲明**
Noriaki Shiota
農学博士



三浦雅彦**
Masahiko Miura
農学博士



長谷川進***
Susumu Hasegawa
工学博士・技術士 (水道部門)



松山秀人***
Hideto Matsuyama
工学博士

臭気やアンモニア性窒素の除去機能を有する生物接触ろ過 (BCF) と膜ろ過を組合せた浄水システムにおいて、生物接触ろ過が後段の膜ろ過における膜ファウリングに及ぼす影響に関する検討を行った。水質と膜ファウリングの関連性を評価した結果、バイオポリマーが膜ファウリングの主要因子と考えられた。また、バイオポリマーは BCF で除去可能であった。これらのことから、BCF が浄水工程における膜分離の前処理として有効であることが示された。

A biological contact filter (BCF) is used to remove odors and ammonium nitrogen at drinking water treatment plants. In this study, we investigated the effect of a BCF as pretreatment prior to microfiltration on membrane fouling. After assessing the correlation between water quality and membrane fouling, biopolymers were found to be one of the major factors of membrane fouling. In addition, biopolymers could be removed by the BCF. These results suggest that a BCF is effective for pretreatment prior to microfiltration in drinking water production.

Key Words :

浄水
生物接触ろ過
精密ろ過
膜ファウリング

Water purification
Biological contact filter
Microfiltration
Membrane fouling

【セールスポイント】

- ・前処理に生物接触ろ過を採用することで後段の MF 膜における膜ファウリングが軽減されることが明らかとなった。

まえがき

浄水方式としての膜ろ過法は、従来の急速ろ過法に比べ、設置面積が小さい、処理水質が良好であるといった特長を有し、近年浄水場への採用件数が増加しており¹⁾、今後のさらなる普及にも期待が寄せられている。浄水分野における膜ろ過では、精密ろ

過 (Microfiltration : 以下, MF) 膜をはじめとする多孔膜を用いるのが一般的である。浄水工程で MF 膜が担う役割はあくまで除濁であり、原水中の溶解成分を除去する必要がある場合においては、溶解成分除去機能を有する前処理と組合せた浄水システムが提案される。当社は生物接触ろ過 (Biological

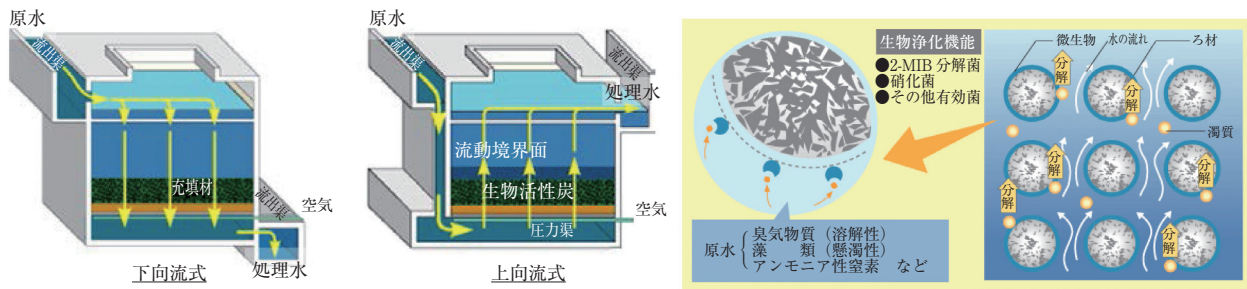


図1 BCF概略図（左：下降流式，中：上向流式，右：原理）

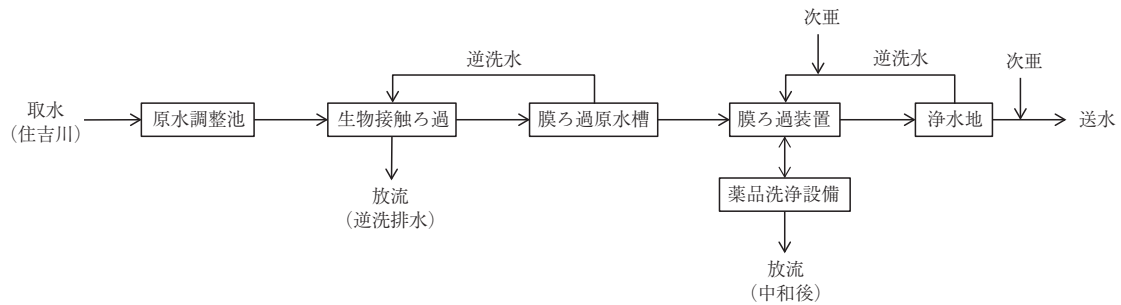


図2 本山浄水場の処理フロー

Contact Filter：以下，BCF）と膜ろ過を組合せた浄水システムをこれまでに納入してきた。

BCF装置の概略図を図1に示す。BCFは、充填材に微生物を付着、繁殖させた生物膜に水道原水を接触させることにより、原水中のアンモニア性窒素などを生物化学的に酸化、除去する技術で、薬品の添加が不要なため安全、維持管理が容易であるといった特長を有する。通水方向により、下向流式、上向流式の2種類があり、いずれも定流速ろ過を標準としている。また、週1回程度の頻度で水洗浄および空気洗浄を実施し、充填材にて捕捉された濁質を排出しながら運転する。

膜ろ過設備の運転における最大の課題は、運転に伴い発生する膜ファウリング（目詰まり）であり²⁾、これへの対応としては、逆圧洗浄（以下、逆洗）やエアバブリングに代表される物理洗浄を定期的に行うのが一般的である。物理洗浄で解消することができない膜ファウリング（以下、不可逆ファウリング）については、酸・アルカリ等を用いた薬品洗浄で対応するが、運転費を増加させる要因となるため、膜材質、前処理、および運転条件等の最適化により膜ファウリングを極力発生させないための技術開発が求められている。膜ファウリングを引起こす要因について、近年、バイオポリマー*（以下、BP）と呼ばれる画分の溶解性高分子有機物が注目を集めている^{3), 4)}。一方で、生物学的処理である

表1 本山浄水場 BCF 諸元

項目	仕様
通水方式	下向流式
担体	セラミックビーズ（平均粒径2 mm）
担体充填厚さ	1.6 m
通水速度 (LV)	120 m/d
逆洗	週に1度、気水洗浄（膜ろ過原水を使用）

BCFを膜ろ過の前処理に用いた場合、水質改善効果による膜ファウリング低減と、微生物のバイオポリマー生成による膜ファウリング助長のどちらが優勢となるかについて、明確な報告はこれまでにない。そこで、水質分析と膜ろ過試験のデータ蓄積によりBCFが後段のMF膜における膜ファウリングに及ぼす影響を評価し、また、BCFの設計の妥当性を評価したので報告する。

1. 実験方法

1.1 対象設備

本検討で対象とした神戸市本山浄水場（処理量：2000 m³/d、水源：住吉川表流水）の処理フローを図2に示す。取水された原水は調整池を経由し、BCF処理、MF膜ろ過が行われる。BCFおよびMF膜の諸元を表1および表2に示す。BCFの充填材には平均粒径2 mmのセラミックビーズが使用されており、通水方式は重力式の下向流である。

表2 本山浄水場 MF 膜諸元

項目	仕様
材質 形状 孔径 ろ過形式	ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 中空糸 0.1 μm 外圧式
物理洗浄	30分ごとに1回 逆洗 (次亜 3 mg/L) + エアバブリング
簡易薬品洗浄	2週間ごとに1回 クエン酸0.3% × 13時間浸漬

1.2 原水水質と膜ファウリングの関連性評価

本山浄水場の BCF 流入水および流出水を採水し、水質分析およびラボスケールの膜ろ過試験に供した。

膜ろ過試験には、図3に示す膜ろ過試験装置を用いた。実設備と同じポリフッ化ビニリデン製中空糸 MF 膜を8本束ねて作製したミニモジュールを用いた。ミニモジュールの膜面積は70 cm²で、中空糸内部を片端から吸引することでろ過水を得、ろ過流速は1.5 m/d に調整した。実際の膜ろ過設備において主に問題となる膜ファウリングは、不可逆ファウリングであるため、本検討でも不可逆ファウリングを対象とした。不可逆ファウリングを評価するために、本検討では、①新品膜での純水膜ろ過抵抗測定、②サンプル水を用いた約2週間の膜ろ過、③スポンジでの膜表面拭取り（物理洗浄を意味する）、④ファウリング膜での純水膜ろ過抵抗測定を行った。膜ろ過抵抗値は以下の式により算出した。

$$R = \frac{\Delta P}{\mu \cdot J}$$

ここで、 R ：膜ろ過抵抗 [m⁻¹]、 ΔP ：膜間差圧 [kPa]、 J ：ろ過流速 [m/s]、 μ ：粘度 [10⁻³ Pa·s] である。①と④の膜ろ過抵抗の差を②の膜ろ過時間で除して算出した膜ろ過抵抗上昇速度 [m⁻¹/d] をサンプル水の不可逆ファウリング性の指標とした。また、②においては、実設備を模擬して、30分間のろ過と1分間の逆洗（逆洗水：膜ろ過水 + 5 mg/L 次亜塩素酸ナトリウム（以下、次亜）、逆洗流速：2.25 m/d）を繰り返す運転を行った。

水質分析について、濁度はポータブル濁度計 (TN100IR, ニッコー・ハンセン(株))、全有機炭素 (TOC) は TOC 計 (TOC-VCSH, (株)島津製作所)、BP およびフミン質は液体クロマトグラフィー-有機炭素検出器 (LC-OCD Model 8, DOC-Labor Dr. Huber)、SMP** (Soluble microbial by-product; 微生物由来の溶解成分) は三次元蛍光測定装置 (Aqualog,

(株)堀場製作所)、全鉄 (以下、T-Fe) および全マンガン (以下、T-Mn) は誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SPS3100, (株)日立ハイテクサイエンス) により測定した。SMP とは、微生物の活動に伴い生産される溶解性有機物の総称であり、膜ファウリングに影響を与える因子であると指摘されている⁵⁾。BP と一部重複する指標であると考えられるが、今回は蛍光分析による定量であるため、糖類を含まない点が BP と明確に異なっている。

1.3 使用済み膜を用いたファウラントの解析

本山浄水場で実際に約3年間使用された膜モジュールから単糸状の膜（長さ5 cm、膜面積12 cm²）を切出し、純水での単糸膜ろ過試験（図4）に供した。ろ過流速は1.5 m/d に調整し、その際の膜間差圧から使用済み膜の膜ろ過抵抗を算出した。その後、物理的に可逆な膜ファウリングの度合いを評価するためにスポンジによる物理洗浄を、また、物理的に不可逆かつ薬品により可逆な膜ファウリングの度合いを測定するために薬品洗浄を実施し、それぞれの後に純水で膜ろ過抵抗を測定することで各洗浄の効果を評価した。薬品洗浄の条件を表3に示す。

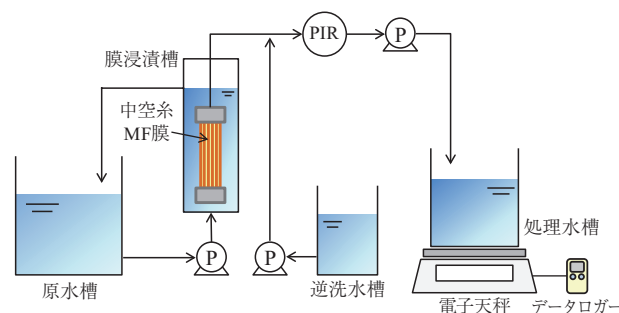


図3 膜ろ過試験装置

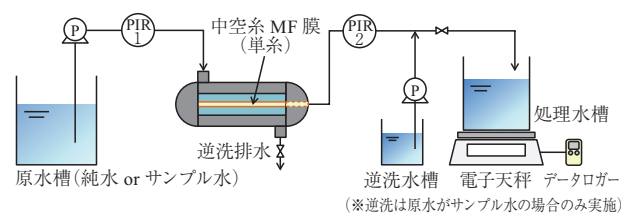


図4 単糸膜ろ過試験装置

表3 薬品洗浄条件

分類	薬品 (濃度)	仕様
酸	クエン酸 (3 000 mg/L)	13 h
	塩酸 (pH=2)	24 h
アルカリ	次亜塩素酸ソーダ (500 mg/L)	13 h
	苛性ソーダ (pH=12)	24 h

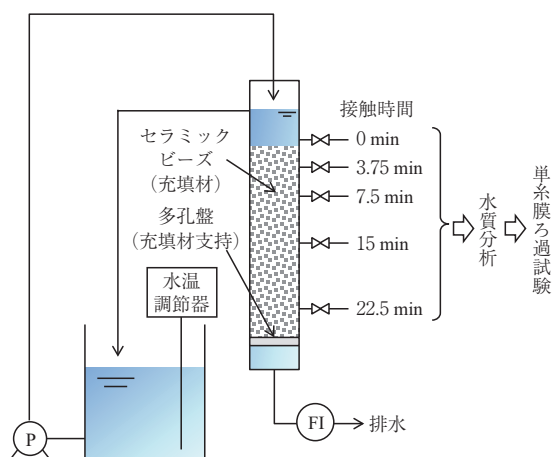


図5 BCF カラム試験装置

また、膜から抽出されたファウラントを調査するために、洗浄に使用した薬液に含まれる有機物の代表として TOC、無機物の代表として T-Fe、T-Mn を分析した。

1.4 BCF における接触時間が膜ファウリングに与える影響の評価

BCF における流入水と充填材の接触時間が流出水水質および膜ファウリングに与える影響を評価するために、室内での BCF カラム試験および単糸膜ろ過試験を実施した。BCF カラム試験装置 (図5) は、直径32 mm の透明アクリル円筒管に平均粒径 2 mm のセラミックビーズを1.6 m の厚さに充填し作製した。カラム上部より供給される原水と充填材の接触時間が、3.75、7.5、15 (現設計基準)、22.5分となる位置に採水用ノズルを設けた。

それぞれのノズルから得た流出水について BP 濃度を測定した後、①流出水による単糸膜ろ過試験、②膜表面のスポンジ洗浄、③純水による単糸膜ろ過試験に供し、不可逆ファウリングによる膜ろ過抵抗を測定した。①は、30分間のろ過と1分間の逆洗 (逆洗水：膜ろ過水、逆洗流速：2.25 m/d) を繰り返して、20時間の運転を行った。また、水温による影響を評価するために、試験は夏季と冬季に実施し、夏季のサンプルでは20℃、冬季のサンプルでは5℃に水温を調整し、2週間馴致した後に試験に供した。

2. 実験結果および考察

2.1 原水水質と膜ファウリングの関連性評価

図6に2015年1月～2016年7月にかけて取得した BCF 流入水および BCF 流出水の BP 濃度と不可逆ファウリングによる膜ろ過抵抗上昇速度との関係とその相関係数を示す。BCF 流出水のプロットが

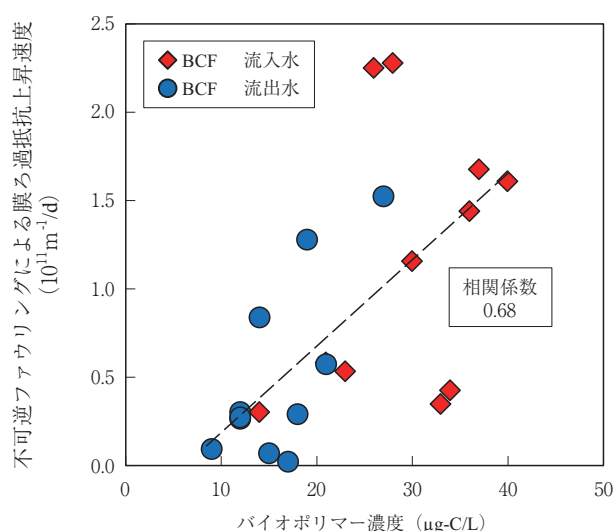


図6 バイオポリマー濃度と膜ろ過抵抗上昇速度の関係

表4 各水質の不可逆ファウリングとの相関係数

	水質項目	不可逆ファウリングとの相関係数
	濁度	0.40
有機物	TOC	相関なし
	バイオポリマー	0.68
	フミン質	0.39
	SMP	0.48
無機物	鉄	0.29
	マンガン	相関なし

BCF 流入水のプロットに対して左下側へシフトしていることがわかる。このことから、BCF 処理は、流入水中の BP を除去し、膜ファウリングを低減する機能を有していることが明らかとなった。

また、図6と同様の方法で求めた各水質項目と不可逆ファウリングとの相関係数の一覧を表4に示す。BP の相関係数がもっとも高いことから、BP が不可逆ファウリングの主要因子であると推察された。また、BP はタンパク質および多糖類を含む溶解性高分子有機物の総称であるのに対し、蛍光分析で測定した SMP は多糖類を含まない。従って、BP の不可逆ファウリングとの相関係数が、SMP の不可逆ファウリングとの相関係数より大きいということは、BP 中のとくに多糖類が不可逆ファウリングと強い相関を持っていると推察できる。

2.2 使用済み膜を用いたファウラントの解析

2.2.1 物理洗浄および薬品洗浄の効果

図7にファウリング膜、物理洗浄後の膜、および各種薬品洗浄後の膜、および新品膜で測定した膜ろ

過抵抗を示す。物理洗浄の前後で膜ろ過抵抗にほとんど差が無かったことから、今回用いた使用済み膜モジュールでは、運転中の物理洗浄（すなわち、逆洗およびエアバブリング）で十分な洗浄効果が得られていることが分かった。一方、薬品洗浄前後での膜ろ過抵抗の差が意味する薬品洗浄効果の大きさは、次亜、クエン酸、苛性、塩酸の順列となった。一般的に、アルカリ（次亜、苛性）は有機物を、酸（クエン酸、塩酸）は無機物による膜ファウリングを対象とした洗浄に用いられるが、今回はアルカリ・酸のいずれでも一定の洗浄効果が得られた。これは、本山浄水場の膜ろ過設備では、有機物と無機物が複合的に膜ファウリングを引起こしていたことを示している。

2.2.2 ファウラントの解析

各種薬品による洗浄の洗浄廃液の分析を基に算出した単位膜面積あたりから抽出された無機物および有機物の量を表5に示す。クエン酸による無機物抽出量と次亜による有機物抽出量を比較から、膜モジュールには無機物より有機物の方が多く付着していると推察された。これは実運転で定常的に実施されているクエン酸洗浄では除去されにくい有機物が多く付着していた結果であると考えられる。また、抽

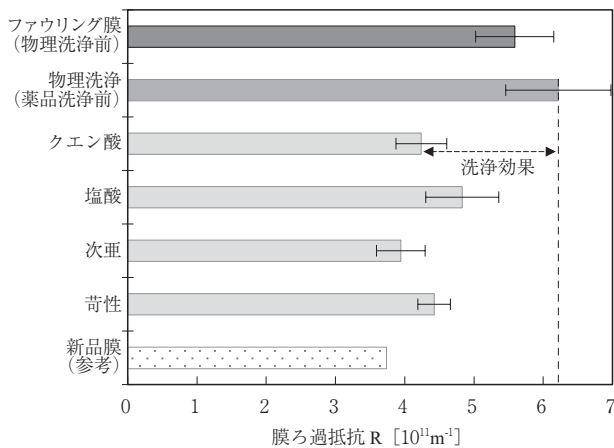


図7 各種薬品洗浄の効果

出された有機物には、2.1.項で膜ファウリングの主な原因であると述べたBPも含まれると考えられる。

一方、クエン酸洗浄での有機物抽出量が塩酸洗浄と同程度であったと仮定すると、抽出された有機物量は少ないにもかかわらず、膜ろ過抵抗の低減量は次亜洗浄と同程度である。すなわち、無機物は少量の付着でも膜ファウリングに大きな影響を与えると考えることができる。これらのことから、本施設での定期的な簡易薬品洗浄では酸と次亜を併用し、無機物と有機物の両方による膜ファウリングに対応してゆくことが膜設備の運転安定化に好ましいことが分かった。

2.3 BCFにおける接触時間が膜ファウリングに与える影響の評価

図8にBCFにおける接触時間とBP濃度の関係を示す。BP濃度は、季節に関わらず接触時間の設計値である15分までは接触時間とともに低下したが、冬季においては15分以上の接触時間では逆に上昇した。これは、接触時間が長くなることにより微生物がBPを分泌したためであると考えられる。また、膜ろ過抵抗についてもBP濃度と同様の傾向が

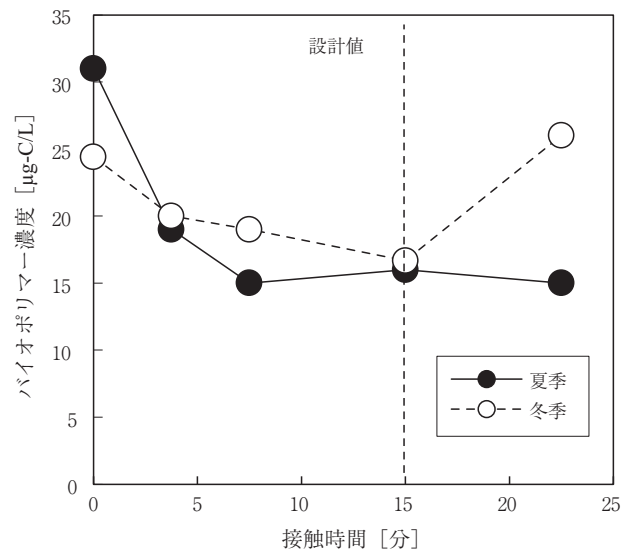


図8 BCFにおける接触時間とバイオポリマー濃度の関係

表5 ファウラント抽出量

薬品	抽出量 mg/m ²		膜ろ過抵抗低減量 10 ¹¹ m ⁻¹
	無機物 (T-Fe+T-Mn)	有機物 (TOC)	
クエン酸 3000 mg/L	12	測定不可	2.0
塩酸 pH=2	9.7	31	1.4
次亜 500 mg/L	0.9	138	2.3

確認されている。このことから、BP濃度と膜ファウリングとの強い関連性が示される結果となった。また、接触時間15分を境にBP濃度および膜ろ過抵抗が上昇することから、膜ファウリング低減を目的とした前処理装置としても、当社のBCFの設計が妥当であることが示された。

む す び

BCFが後段のMF膜における膜ファウリングに与える影響を評価することを目的とし、実サンプルによる水質分析および膜ろ過試験、実設備で使用された膜モジュールのファウラント解析、カラム試験によるBCFの設計の妥当性評価を実施し、以下の結果が得られた。

- 1) BPが膜ファウリングともっとも強い関連性を示し、BPを除去可能であるBCFは膜ファウリングを低減する機能を有することがわかった。
- 2) 浄水場で使用された膜には多くの有機物が付着していたが、少量の無機物の付着でも膜ファウリングに与える影響は大きいことがわかり、有機物／無機物いずれによる膜ファウリングにも対応するために、薬品洗浄では酸とアルカリを併用することが好ましいと考えられた。
- 3) BCFにおいて15分の接触時間がBP濃度および膜ろ過抵抗をもっとも低減することがわかり、当

社のBCFの設計が妥当性であることが示された。

水道水源の水質悪化が問題となっている昨今、浄水処理において前処理の担う役割はますます重要度を増してゆくと思われる。薬品の添加が不要なBCFは、維持管理性および安全性で特長を有しているが、今回の検討で膜ファウリングを低減するという新たな魅力を見出すことができた。今後は、ファウラントの詳細、薬品洗浄の方法などを追究し、BCFと膜処理を組合わせた浄水システムのさらなる安定運転に資する知見を蓄積してゆく所存である。

最後に、本検討は、神戸市水道局よりご提供いただいたサンプル水を用いて実施いたしました。関係各位に深く感謝いたします。

[参考文献]

- 1) 水道技術研究センター, <http://www.jwrc-net.or.jp/jigyuu/gijyutsu-shien.html>
- 2) 中尾真一, 日本海水学会, 62 (2008) 234-237
- 3) Huber ほか, *Water Res.*, 45 (2) (2011) 879-885.
- 4) 木村 克輝ほか, *Water Res.*, 49 (2014) 434-443
- 5) Jarusutthirak ほか, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (3) (2006) 969-974

*) LC-OCD分析で検出される分子量約10 kDa以上の溶解性高分子有機物の総称。

**) 微生物が活動に伴い分泌する溶解性有機物の総称。

矢作川浄化センターにおける鋼板製消化槽の運転状況

Introduction of Our First Commercial Steel Plate Digester Tank Installed in Yahagigawa Sewage-Treatment Center, Aichi Prefecture, and it's Operation Conditions

—当社鋼板製消化槽 1号機建設および稼働—



中嶋雄大*
Yuta Nakajima



小久江仁志*
Hitoshi Kogue

従来、下水処理場の消化槽はコンクリートで建設されているが、当社では2010年より経済性、施工性、機能性に優れた鋼板製消化槽を開発してきた。そして、全国初となる実機1号機を愛知県矢作川浄化センターに建設し、2016年10月に定格運用を開始してからこれまで安定した運転を継続している。消化槽の立上げには従来、消化汚泥を種汚泥として用いる方法が一般的であるが、本設備では種汚泥を用いず、余剰汚泥のみを用いた立上げを実施した。本報では矢作川浄化センターに納入した設備の概要、種汚泥を用いない消化槽の立上げ方法およびこれまでの運転状況について報告する。

Digestion tanks at sewage treatment plants have been generally constructed by concrete, however Kobelco Eco-Solutions has been developing steel plate digestion tanks that are superior in cost-performance, constructability and functionality since 2010. We constructed the first commercial plant of practical scale in Japan at the Yahagigawa Sewage Treatment Center of Aichi Prefecture in October 2016, and it has operated stably to date. In general, it is common to use seed sludge (such as digested sludge from other treatment plants) to start up digestion tanks, but this time, we forewent that and started up the digestive tanks using only waste sludge. This paper gives an overview of the plant and reports our start-up method and the operating performance of the Yahagigawa Sewage Treatment Center.

Key Words :

鋼板製消化槽	Steel plate digestion tank
下水汚泥消化	Sewage sludge digestion
汚泥減量化	Reduction of sludge
立上げ	Start up
余剰汚泥	Waste sludge

【セールスポイント】

- ・コンクリート製に比べ、鋼板製消化槽は建設費が低く、建設期間も短い。
- ・ノズル設置の自由度が高く、内部の可視化が可能。
- ・種汚泥を用いない消化槽の立上げ方法の採用により、場内に種汚泥が無い下水処理場でも、他処理場からの種汚泥搬送コストを掛けることなく立上げが可能となる。

まえがき

下水汚泥は、人類が生活する上で必ず発生するものであり、バイオマス資源として利活用することで化石燃料の使用量削減や地球温暖化防止に寄与することができるため、有効利用の促進が期待されている。下水処理施設において汚泥消化プロセスの導入により、汚泥減量化とともにカーボンニュートラルな消化ガスを生成し、利用を見込むことができる。

矢作川浄化センターでは水処理施設で発生する汚泥を濃縮、脱水、焼却の処理を経て、焼却灰として場外へ搬出していた。近年の流入水量の伸びに伴う発生汚泥量の増加に老朽化した1号焼却炉の廃炉が重なり、焼却炉設備の能力不足が課題となっていた。このような背景のもと、汚泥を減量化する汚泥消化施設の導入が決定され、導入初期の全体計画の4分の1（8分の1×2系列）に鋼板製消化槽が採用された。なお、建設費の低減、工程の短縮¹⁾、可視化による運転支援等の優位性、設備計画の見直しが見込みが採用理由として挙げられる。

当社は2016年10月に8分の1×1系列分の消化設備の建設・立上げを完了した。本報ではこの設備の概要および消化槽の立上げからこれまでの運転状況について報告する。

1. 設備概要

1.1 設計条件

当社が矢作川浄化センターに納入した消化設備の各設計条件および消化ガスの利用方法を表1に示す。

1.2 設備構成

図1に概略の処理フロー、写真1に消化槽の外観を示す。既存の濃縮汚泥の一部を新設した消化設備へ送泥し、消化処理した汚泥は既存の脱水設備を経

て焼却炉で処理される。消化槽で発生した消化ガスは焼却炉の補助燃料として有効利用し、さらに焼却炉で発生する温度の高い洗煙排水の熱量を消化槽の加温に活用するエネルギーリサイクルシステムとなっている。消化設備は以下の設備から構成されている。

① 消化槽設備

消化槽設備は鋼板製消化槽および内部汚泥の攪拌を行う消化槽攪拌機（写真2）で構成されている。

消化槽は内径21 m、高さ19.5 m、容量5 800 m³の鋼板製で、腐食雰囲気である消化槽内はコンクリート製消化槽と同等の品質規格を満たす防食塗装を施している。消化槽は微生物の働きを活性化させるため、中温域（35℃）に維持するが、消化槽外面をポリスチレンフォームで保温することで放熱量を全体必要加温熱量の15%程度とコンクリート製消化槽の20%より低く抑えている。

鋼板製消化槽ではノズル設置の自由度が高い特徴を活かし、維持管理が容易なように汚泥サンプリング用ノズルの複数設置や、側面および屋根部に覗き窓を取付け、目視で内部を確認できる構造としている。また、引抜配管中のMAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）発生による閉塞を考慮し、引抜用のノズルを槽下部に複数設置している。

従来のコンクリート製消化槽では堆積物により、槽の有効容量が減少することが問題となっている。鋼板製消化槽は槽外から堆積物の高さを測定できることもその特長であり、適切な浚渫時期の把握を可能としている。加えて攪拌機の運転と組合せて運転することにより、堆積物を蓄積しない運転を可能としている。

表1 設備概要

消化対象汚泥	生汚泥	汚泥量 [m ³ /d] 汚泥濃度 [%] 固形物量 [t-DS/d]	163 3 4.96
	余剰汚泥	汚泥量 [m ³ /d] 汚泥濃度 [%] 固形物量 [t-DS/d]	125 4 4.99
	合計 (消化対象汚泥)	汚泥量 [m ³ /d] 汚泥濃度 [%] 有機分率 [%]	290 3.4 84
消化方式 消化日数 消化槽型式 加温方式 加温熱源 発生ガスの利用	中温一段消化（汚泥温度35℃） 20日 全溶接円筒形 鋼板製消化槽 間接加温 焼却炉の洗煙排水+ヒートポンプ 脱硫・貯留後、主に焼却炉の補助燃料として使用		

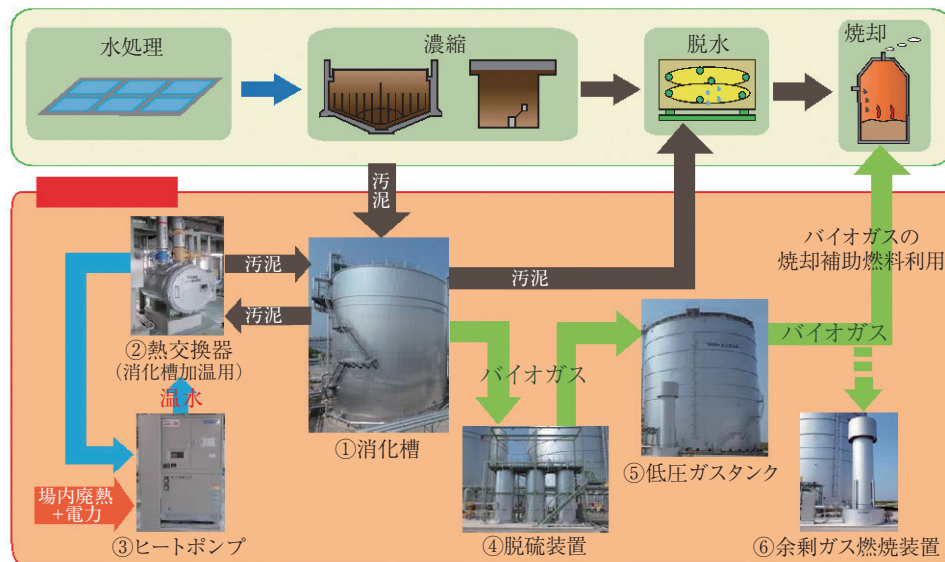


図1 概略処理フロー



写真1 鋼板製消化槽 (左) (右はガスタンク)

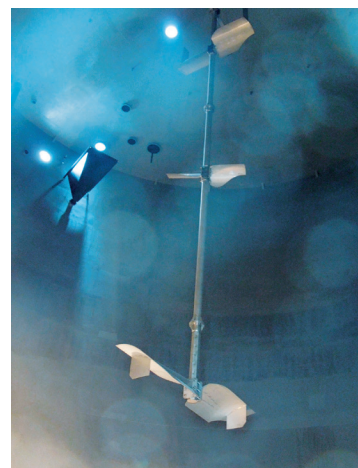


写真2 消化槽攪拌機

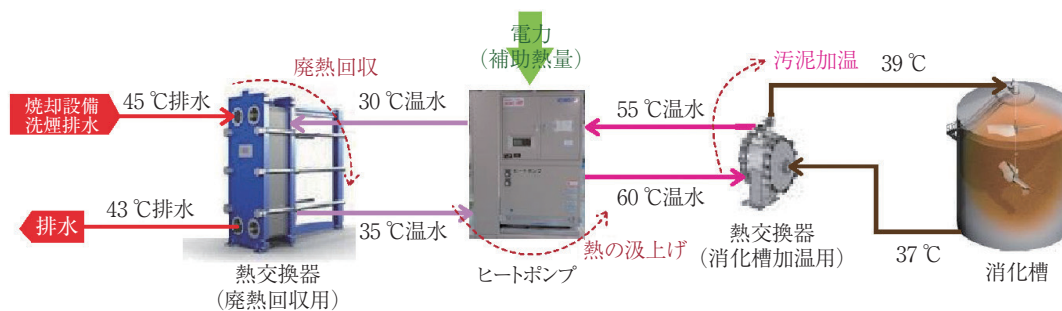


図2 加温設備フロー

消化槽攪拌機は低動力のインペラ式攪拌機で、大型のインペラを 10 min^{-1} 程度の低速で回転させることで下降流を発生させ、槽内を混合攪拌する。投入する汚泥にはし渣が含まれるため、インペラへの絡付きが懸念されるが、定期的な逆回転を行うことでそれを防止している。また、逆回転動作により生じ

る槽中央での上昇流により、底面の堆積物が中央に寄ることで、槽中央部に設置した汚泥引抜管から堆積物を引抜くことができる。

② 加温設備

加温設備フローを図2に示す。加温設備は2種類の熱交換器、ヒートポンプ等で構成されている。

従来消化槽の加温熱量の供給には消化ガスまたは重油を燃料としたボイラを用いるのが一般的である。本設備では、その熱源として、従来使われていなかった焼却炉の洗煙排水を利用している。洗煙排水の熱量をプレート式熱交換器で間接的に回収し、ヒートポンプによりその熱量を高温側温水に供給する。ここで電力を補助燃料として必要とするが、それは供給する熱量の1/6に留まる。消化槽内の汚泥は、スパイラル式熱交換器で高温温水と間接的な熱交換で熱供給を受け、槽内部の温度を一定に保っている。

なお、ヒートポンプを用いた加温設備は平成23年度下水道革新的技術実証事業（B-DASH, 国土交通省）の実証研究における当社成果の一つであり、一定の評価²⁾がなされている技術であり、鋼板製消化槽とともに初めて導入されたものである。

2. 消化槽の立上げ

2.1 立上げ方法の検討

従来消化槽の立上げには、場内もしくは他処理場の消化汚泥を種汚泥として消化槽容量の半分程度を投入した上で馴養し、徐々に汚泥投入量を増加して段階的に負荷を上げることが一般的である。矢作川浄化センターでは、愛知県内で種汚泥として1日あたりに調達できる消化汚泥は、必要量2 900 m³に対し53 m³/dと少ない。運搬費用と馴養準備までに必要とする日数を勘案した結果、種汚泥を用いた立上げ方法は困難と判断し、種汚泥を用いない立上げ方法の採用に至った。

2.2 種汚泥無しでの立上げ方法

立上げ時の運転条件を表2に示す。種汚泥を用いない立上げ方法のため、消化槽内にメタン生成菌を育成させる必要がある。一般的に、種汚泥を用いない方法³⁾として、アルカリ剤を用いる方法があるが、薬品費や投入の作業／設備が必要となる。本設備では小林ら⁴⁾の知見に基づき、初期投入汚泥として余剰汚泥を用い、槽内の汚泥濃度を1.5 %程度とすることによりVFA（有機酸）の蓄積を抑制する方法

で立上げを行った。本手法では、VFAの蓄積に伴うpHの低下によって生じるメタン生成菌の活性が低下することを防止できるため、アルカリ剤を使用せずに消化槽の立上げが可能となる。

消化槽内を嫌気状態にするため、槽内を窒素で置換した後、消化槽内の汚泥濃度が約1.5 %となるように余剰汚泥を投入し、馴養を開始した。馴養期間中は加温・攪拌のみの回分式運転により、メタン生成菌を馴致し、馴養完了の目安となるVFA濃度が500 mg/L以下となるまで継続した。馴養完了後はHRT（消化日数）=100日となるよう生汚泥および余剰汚泥の投入を開始した。汚泥の投入後は消化ガス発生量、pH、VFA等の分析により、立上げ状況の管理を行った。その後、段階的にHRT=50日、30日と負荷を上昇させ、最終的に定格負荷HRT=20日の運転を開始し、立上げを完了した。

なお、今回の立上げ方法の採用に先立ち、事前に矢作川浄化センターの実汚泥を用いたラボ試験により本手法を検証しているが、実設備での立上げ達成はこれが初めてとなる。

2.3 立上げ状況

2016年7月5日の立上げ開始以降における汚泥投入量、消化ガス発生量、pH、VFA、消化ガス中のメタン濃度を図3に示す。

40日の馴養期間中において、初期段階では菌の馴養に従い、有機物が分解され、消化ガスの発生が確認されたが、後半には消化ガス発生量は低下し、汚泥再投入まで停滞した。段階負荷調整時における消化ガス発生量の目安は定格負荷時の理論消化ガス発生量4 000~5 000 m³_N/d程度からHRT=100日：800~1 000 m³_N/d、HRT=50日：1 600~2 000 m³_N/d、HRT=30日：2 650~3 300 m³_N/d程度と計算される。実際の消化ガス発生量は、HRT=100日で850 m³_N/d程度、HRT=50日で2 000 m³_N/d程度、HRT=30日で2 700 m³_N/d程度、定格負荷では3 900 m³_N/d程度と、おおむね計算通りの消化ガスの発生が確認された。なお、期間中汚泥投入量および消化ガス発生量が低

表2 立上げ時の運転条件

摘 要	馴養期間	段階負荷①	段階負荷②	段階負荷③
期 間	7/5~8/16	8/17~31	9/1~26	9/27~10/11
HRT	—	100日	50日	30日
運 転 方 法	加温・攪拌	加温・攪拌・汚泥投入		
目 的	メタン生成菌を増殖させる	段階的に負荷を上昇させる		

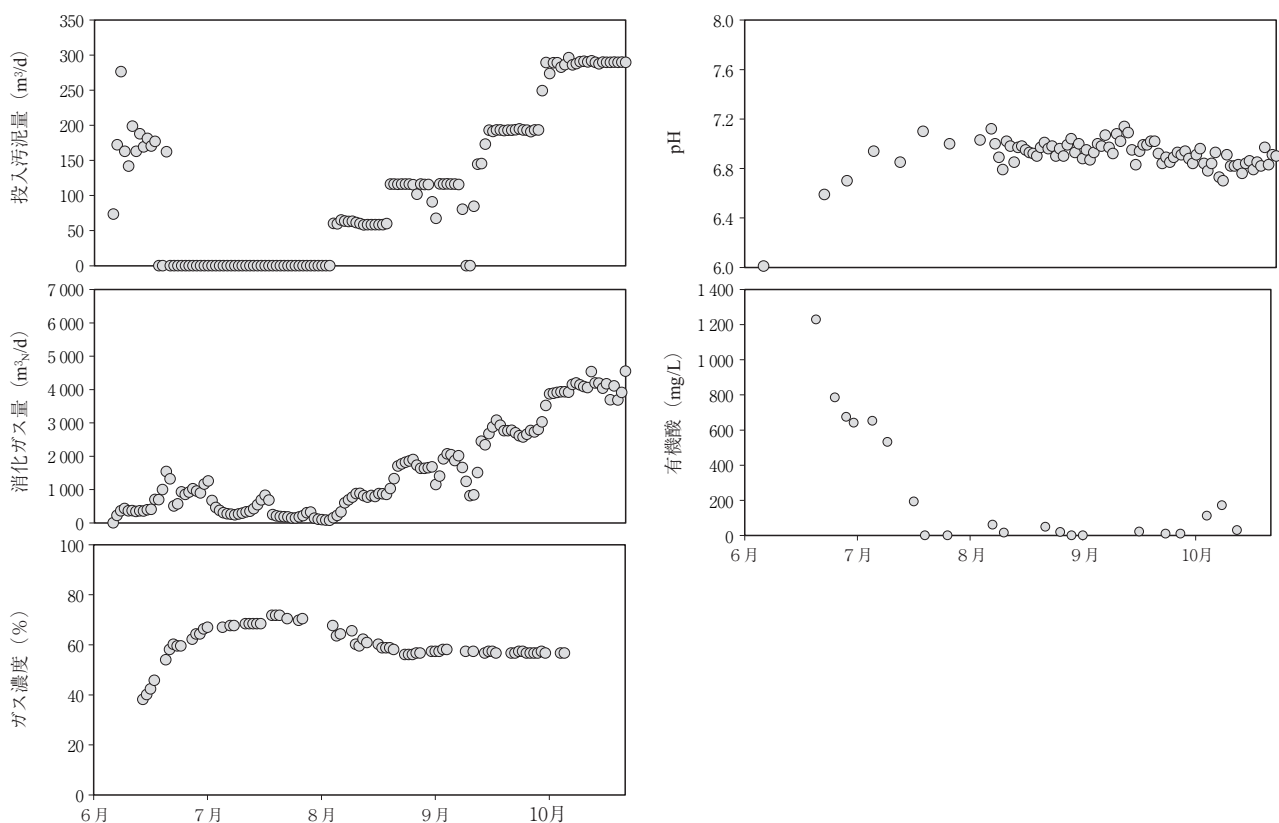


図3 立上げ時の運転状況

下している期間があるが、これは消化槽上部のスカム発生に伴い、投入停止等の対策を実施したためである。

pH はもっとも確認が容易な管理パラメータとして挙げられる。立上げ開始初期は5.7と低い値であったが、馴養に伴い7.2程度まで上昇し、段階的な負荷調整期間中も大きな低下は無く、中性域の6.8～7.2の範囲で推移し、概ね7.0前後となっていた。pH 低下の要因となるVFAは馴養開始後1 200 mg/L程度と高い値であったが、期間の経過とともに分解が進み、馴養期間の後半では検出下限(10 mg/L)以下まで低下した。負荷を上昇させた直後は、若干VFAの蓄積がみられたが、いずれもその後低下しており、投入負荷に対応したメタン生成菌の育成が順調に進んだものと考えられる。

消化ガス中のメタン濃度は馴養期間中70%程度まで上昇したが、段階負荷調整の経過とともに一般的な60%程度に安定した。以降、メタン濃度の急激な低下はなく、ここからも消化阻害の発生はなかったと確認できる。

以上のように、種汚泥を用いずに馴養を行い、立上げ完了に至るまでpHの低下、VFAの蓄積、メタン濃度の低下は無く、約3ヶ月で安定した消化槽の

定格運転に到達した。今回の実設備での実績は、消化設備を初めて導入するときに直面する初期の課題を払拭するものとして評価できるものと考えられる。

3. 運用開始後の運転状況

運用開始後の汚泥投入量、消化ガス発生量、ガス発生量原単位、消化率、固形物削減量、pH、堆積物高さを図4に示す。

消化ガス発生量は運用開始以降、運用上の都合により消化槽への汚泥投入を停止していた期間を除き2 900～6 000(平均4 300) m³_N/dと計画値通りとなった。また、ガス発生量原単位は370～740(平均490) m³_N/t-VTSと、一般的な500～600 m³_N/t-VTSより低い領域もあるが、これは余剰汚泥投入比率を上げて運転していたことが影響したものと考えられる。

消化率は投入汚泥中の有機物がガス化および液化する割合であり、消化状態の良否判定に用いられる。運用後の消化率は40.8～58.8(平均49.8)%となっており、正常な消化状態の目安である40～60%程度を維持している³⁾。pHは6.8～7.3(平均7.1)程度で推移し、運用開始後も有機酸の蓄積等による消化阻害は発生せず、安定した運転を継続している。

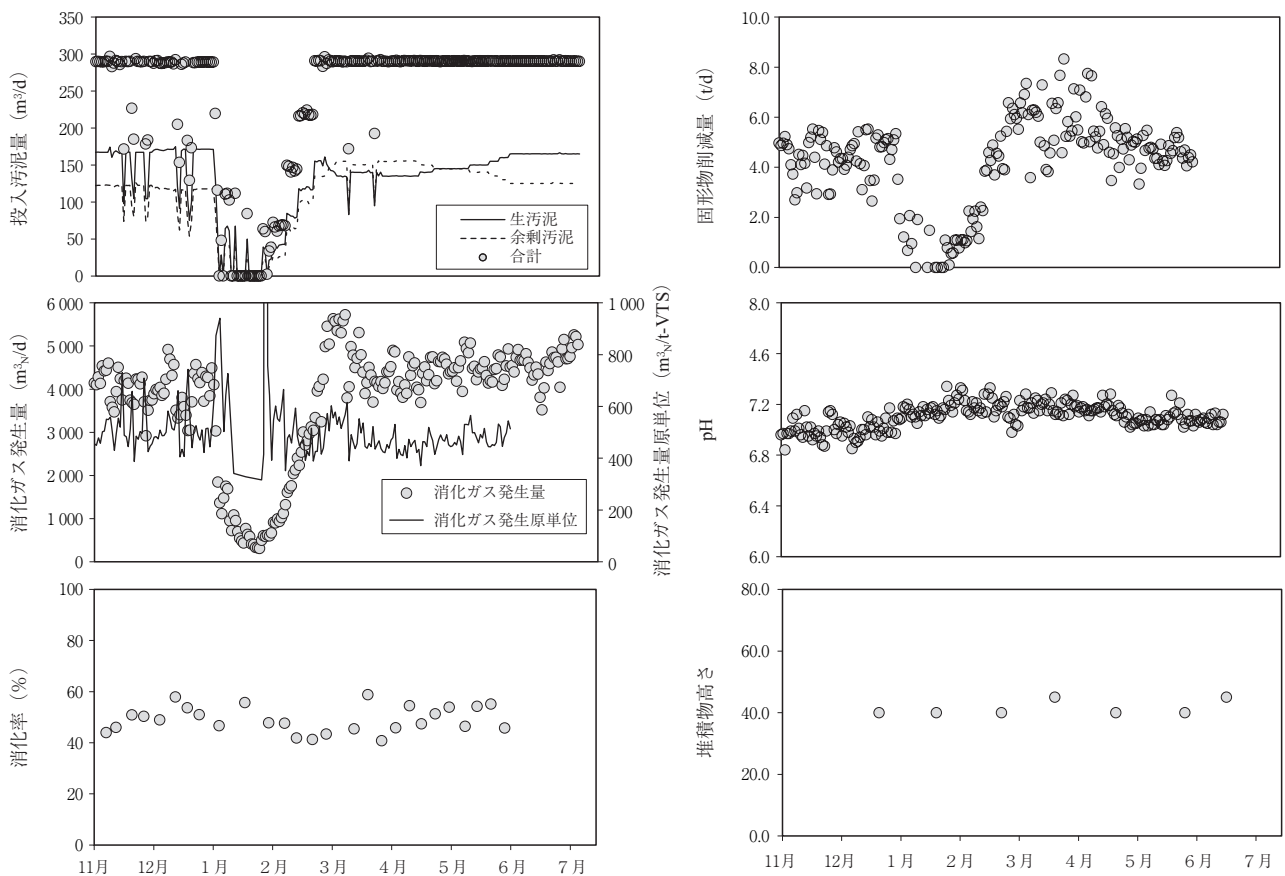


図4 運用開始後の運転状況

消化ガスは3号焼却炉の補助燃料として使用しており、3月以降、2号焼却炉での燃料使用量と比較し、平均で約9割を消化ガスで賄っている。固形物削減量は2.6~8.3(平均5.0)t/dの範囲で推移しており、計画上の固形物削減量4.141t/dを上回り、それぞれ本設備の主たる導入目的を十分満足する結果が得られていると評価される。

運用を開始して7ヶ月間、消化槽底部での堆積物高さを確認しているが、汚泥投入後初期に40~50cm程度の堆積が確認されてからは運転期間の経過による変化は無い。従い、堆積物は流速の遅い箇所に堆積したのみで、蓄積していないものと考えられる。過去の当社実証試験では、堆積物は槽の中心部がもっとも高くなっていたことから、本設備でも同様に攪拌翼直下部の流動が遅い箇所に、円すい状に砂などが堆積しているものと想定される。なお、超音波による測定のため、堆積物の形状を特定することは不可能であるが、一様に堆積していると仮定しても全体の2%程度であり、消化性能に影響はない。

以上より、本消化設備は運用開始以降も安定した運転を継続できている。

むすび

国内の下水処理場のうち、汚泥消化設備を導入しているのは約300カ所であり、消化設備の普及は進んでいない状況である。東日本大震災以降、再生可能エネルギーの普及は喫緊の課題であり、下水処理場におけるバイオマスの有効活用は促進されることが予想される。鋼板製消化槽はバイオマス資源の利活用に向けた一助となる設備であり、矢作川浄化センターで得られた様々な知見を反映し、鋼板製消化槽の普及・拡大に向け鋭意努力していく所存である。

【参考文献】

- 1) 川嶋淳, 三浦雅彦, 榎本修一, 「鋼板製消化タンクによる下水汚泥エネルギー化」神鋼環境ソリューション技報, Vol 10 No.2 (2013/2)
- 2) B-DASH プロジェクト No.2 「バイオガスを活用した効果的な再生可能エネルギー生産システム導入ガイドライン(案)」(国土交通省 国土技術政策総合研究所) (2013年7月)
- 3) 下水道新技術推進機構 汚泥消化タンク改築・修繕技術資料 (2007年3月)
- 4) 小林拓朗, 安田大介, 李玉友, 久保田健吾, 原田秀樹, 岡庭良安, 「余剰活性汚泥の嫌気性自己分解によるメタン発酵スタートアップ方法及びその過程における微生物群集構造の変化」水環境学会誌, Vol 31, No.9, pp.525-532 (2008)

ウォーターアイ[®]（遠隔監視）における小型現場端末の製作

Production of Small Field Terminals in Remote Monitoring System



櫻井 聡*
Satoshi Sakurai



松本直隆*
Naotaka Matsumoto



山口智明*
Tomoaki Yamaguchi

2016年度、当社は、小規模施設向けに小型現場端末を製作した。本稿では、ウォーターアイ**のシステム概要と製作の経緯や過程を紹介する。

In 2016, we manufactured a compact field terminal for small scale facilities. This paper gives an overview of the Remote Monitoring System, the background and process of how it came to be.

Key Words :

遠隔監視システム
クラウドサービス
マンホールポンプ場

Remote monitoring system
Cloud service
Manhole pumping station

【セールスポイント】

ウォーターアイは、インターネットを活用することで、いつでもどこでも設備の状況を確認することができ、維持管理業務を効率化することが可能なシステムである。今回、小型現場端末を製作したことにより、導入費用の低減、工事期間の短縮を実現した。

まえがき

従来の汚水処理施設のマンホールポンプ場では、異常が発生した際、電話による音声通知が行われる。この場合、詳細が不明であり、現場に行かなければ、設備の状況が分からない。そのため、軽微な警報であっても、維持管理担当者が現場に急行し、対応することとなり、維持管理業務に手間がかかる。

近年、注目を集めているクラウド型のシステムでは、上記の問題を解決できる。設備のデータは、データセンターに設置されたサーバに送信され、蓄積、管理される。ユーザは、インターネットを介してサーバにアクセスすることで、設備の状況や履歴をいつでもどこでも確認することができる。設備異常が発生した場合は、現場に行く前に設備の状況を

確認、対応の判断ができ、維持管理業務の負荷を軽減できる。

上記のことから、クラウド型のシステムが採用される案件が増えている。ウォーターアイは、クラウド型のシステムであり、提案活動、機能強化を行っている。

1. ウォーターアイの概要

1.1 システム概要

ウォーターアイは、インターネットを活用した遠隔監視システムである。監視対象設備の情報は、ネットワークを介してサーバに送信され、蓄積、管理される。ユーザは、インターネット経由でサーバにアクセスすることで、場所と時間を選ばず、設備の状況を確認できる。構成図を図1に示す。

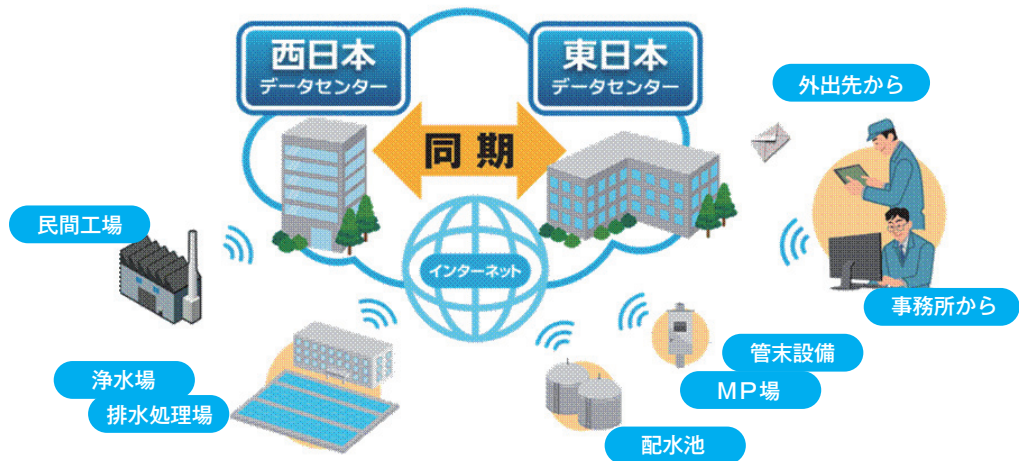


図1 ウォーターアイ構成図

表1 ウォーターアイ機能

項 目	機 能 概 要
ホーム	オプションで地図の表示、発生中の警報情報を表示する事が可能。
データ一覧表示	各センサーの値を一覧表示する。
フローシート	設備の簡易フロー画面を表示する。
時系列データ一覧表示	指定期間のセンサーの値をリスト表示する。
トレンドグラフ表示	指定したセンサー、期間のグラフを表示する。
レポート作成	指定したセンサー、期間のレポートファイルをダウンロードする。
マイグラフ/マイレポート作成	予め登録した設定にてグラフ、レポート作成する。
帳票	日報、月報、年報を作成、ダウンロードする。
タイムチャート機能	運転状況をタイムチャートで表示する。
警報一覧	警報の発生と復旧状況を一覧する。
状態履歴一覧	装置の運転、停止など状態の履歴を一覧する。
履歴出力	警報履歴、状態履歴をファイルに出力し、ダウンロードする。
連絡メモ	連絡メモを登録、確認する。

1.2 機能紹介

ウォーターアイの機能を表1に示す。

ユーザは、専用ソフトをインストールすることなく、標準のWebブラウザにて各画面を参照することが可能である。スマートフォン等の携帯端末においては、専用の画面を設け、小さい画面においても施設の状況をすぐに確認できる。図2～5に画面の一例を示す。

2. 小型現場端末の製作背景

2.1 監視装置の動向

従来、中小規模水処理施設の監視装置は、施設ごとに専用のパソコンを設置し、現場、または専用回線などを介して庁舎のパソコンで状況を確認していた。また、汚水処理施設のマンホールポンプ場は、簡易な音声通報装置が設置されることが多かった。

近年、情報通信技術の発達により、インターネットを利用した監視の仕組みが発達してきた。インターネットを利用する場合、現場に施設の情報を収集

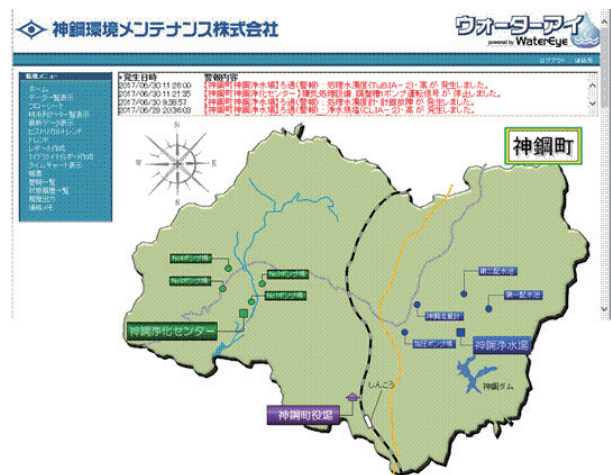


図2 ウォーターアイ画面例【ホーム画面（地図）】

する端末を設置し、データセンターに設置されたサーバに送信する。サーバに蓄積された情報は、ユーザがインターネットを介していつでも参照することができる。現場からサーバへの通信は、携帯電話回

線の利用が普及しており、従来の専用回線と比較し通信費を低減できる特徴がある。

とくにマンホールポンプ場、配水池等の小規模施設では、機器点数が少ないため、監視するデータ量も少ない。そこで、現場に設置する端末も、監視点数や機能を絞った安価な端末装置のニーズが顕在化してきた。

2.2 これまでの当社装置

当社はこれまでWE-PCとWE-TPの2種類の現場端末をラインナップしてきた。WE-PCは、汚水処理施設および浄水処理施設等の中規模施設向けの製品である。一方、WE-TPは、配水池、流量計施

設等の小中規模施設向けの製品である。概観を図6に示し、仕様を表2にまとめる。二製品とも、データ処理部、電源補償部、通信部の3つの部位から構成されている。通常最短1分周期で情報をウォータ

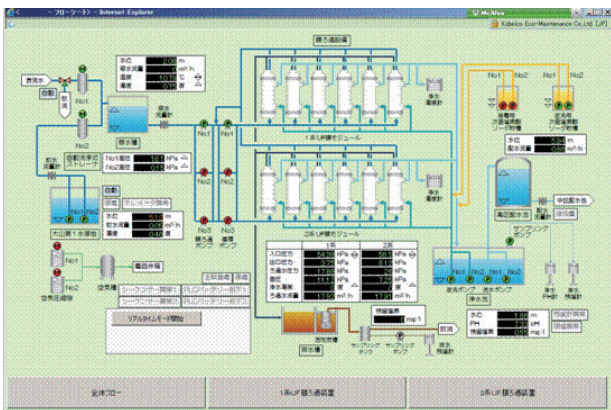


図3 ウォーターアイ画面例【フローシート画面】

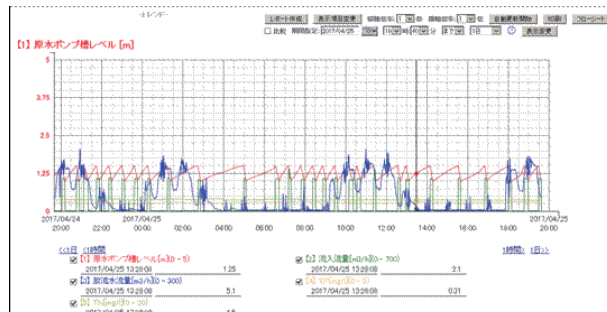


図4 ウォーターアイ画面例【トレンド画面】

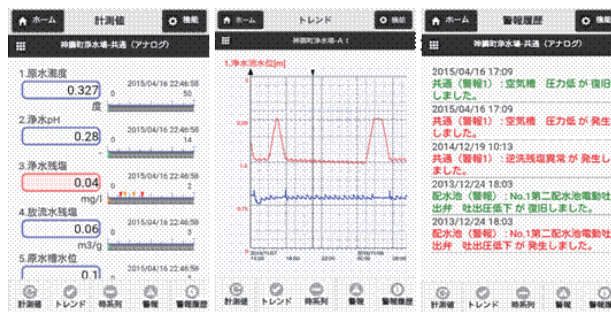


図5 ウォーターアイ画面例【携帯端末用画面】

表2 当社装置仕様

構成	適用事例	デジタル	アナログ
		WE-PC	約300点
WE-TP	配水池、流量計などの小規模施設	56点	12点

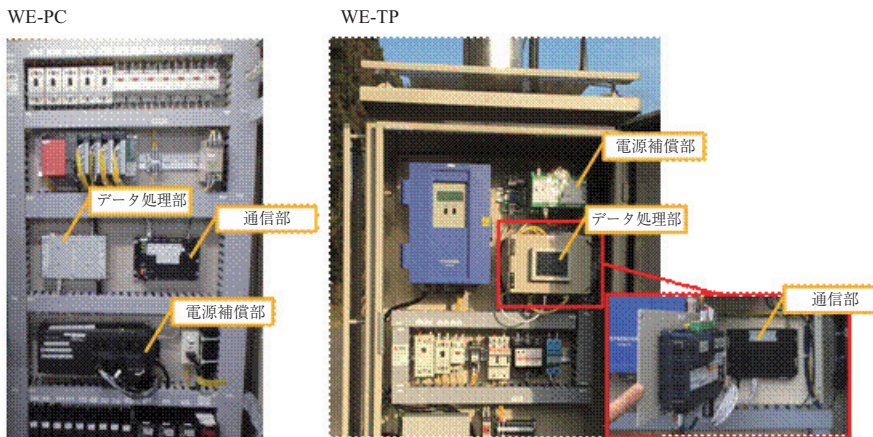


図6 当社装置の概観

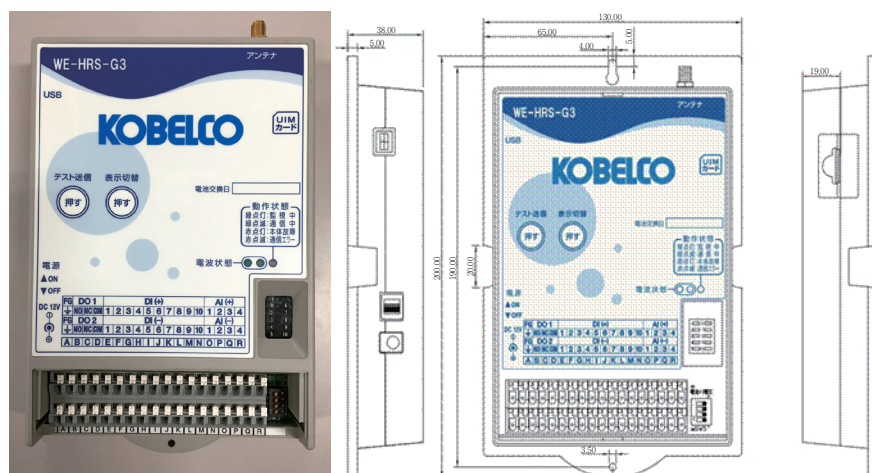


図7 小型現場端末の概観と寸法

表3 小型現場端末の仕様

構成	適用事例	デジタル	アナログ
WE-HRS-G3	残塩計, マンホールポンプ場など	10点 (ON時間, 回数) (積算可能)	4点 (デジタルに振替) (可能)

ーアイのサーバへ送信し、データを蓄積することが可能である。加えて、監視画面からの要求により数秒間隔で情報を更新し、リアルタイムに表示する機能も有している。

2.3 小規模施設監視に求められる性能と課題

小規模施設、とくにマンホールポンプ場の監視では、水位信号と各ポンプの運転や故障信号となり、求められる監視点数はアナログ信号が1点、デジタル信号が数点～十数点程度である。

次に設置場所については、既設の小さな制御盤内に端末を設置するため、省スペースであることが求められる。当社の従来機種では、WE-TPが監視点数として該当するものの、設置面積に課題があった。

そこで、新たに監視点数を絞った小型現場端末を製作した。

3. 小型現場端末の仕様、動作、試験

3.1 小型現場端末の仕様

小型現場端末の概観と寸法を図7に示し、仕様を表3にまとめる。従来、3つの部位から構成されていた製品を一体化し、省スペースを実現した。

監視可能な点数は、通常マンホールポンプ場には、各ポンプの運転と故障、その他の警報としてデジタル信号10点、水位信号としてアナログ信号1点で構成されることが多い。アナログ信号は、流量信

号、電流値を監視することもあるので、4点とした。なお、アナログ4点は、デジタル信号に振替可能である（オプション対応）。

2台あるマンホールポンプは交互に運転し、一方に運転が偏らないことが望ましい。また、運転回数をもとにポンプの寿命を推定したいというニーズがある。そのため、デジタル10点中2点は、運転時間と運転回数を積算する機能を付与した。

3.2 小型現場端末の動作

端末に入力された信号は、一旦、端末内に保持される。保持された情報を設定した時間周期でウォーターアイのサーバへ送信する。通信回線の障害等によりサーバへの送信が失敗した場合は、通信復旧後に保持した情報をサーバへ送信する。そのため、蓄積するデータに欠損は生じない。

施設に異常が発生した際は、即座にサーバへ警報情報を送信する。警報情報を受信したサーバは、指定の宛先へメール通知を行うことで、迅速にユーザへ通知が行われる。

3.3 社内試験

小型現場端末の作製では、端末側の通信プログラム、サーバ側の通信プログラム、および端末の通信状態を一覧表示するシステム管理者用画面を製作した。端末側の通信プログラムを変更するには、端末

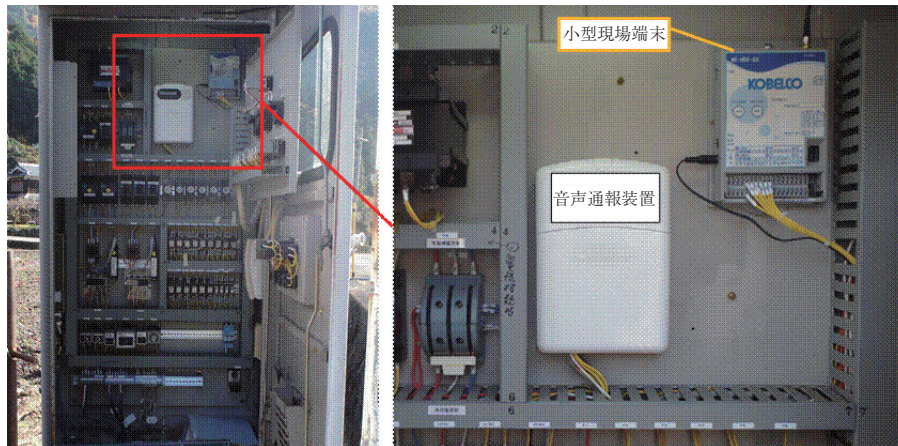


図8 設置状況

本体に接続し、書込み作業を行う必要があり、導入後の修正が困難となる。そのため、端末の動作については、とくに注力して試験を行った。

社内試験において発生した課題については、原因を追究し、解決することで、安定した動作を実現した。

3.4 フィールド試験

2016年11月より現在までマンホールポンプ場1箇所と社内1箇所を実機を稼働させている。マンホールポンプ場に設置した状況を図8に示す。現在まで

小型現場端末は、問題なく稼働を継続している。

むすび

現場に設置する端末を一体型にしたことにより、機器費の低減、省スペース化、現場施工時間の短縮を実現した。

今後は、ウォーターアイの機能強化として、設備台帳（株神鋼環境ソリューションにおける“メンテナンスデータ管理システム”）、遠隔操作などに取組むことで市場ニーズに応じていきたい。

流動床式ガス化溶融炉における排ガス CO, NO_x 制御技術

A Control Technology for CO and NO_x Reduction in Fluidized Bed Gasification and Melting Furnace



江口 徹*
Toru Eguchi
博士 (工学)



伊藤 正**
Tadashi Ito



上古閑久欣***
Hisayoshi Kamikoga



下梨 孝****
Takashi Shimonashi
技術士 (電気電子部門)

流動床式ガス化溶融炉は廃棄物のガス化、燃焼、灰の溶融処理を一貫して行う処理プロセスであり、廃棄物の量的・質的变化に伴って運転状態は動的に変化する特徴を有する。著者らは、時に運転員の手動介入を要した排ガス CO, NO_x 制御を自動化する技術を開発した。本技術は制御の核となる運転状態の推定機能を、熟練運転員のノウハウをベースに大量の操業データから機械学習によって自動抽出することで排ガス CO, NO_x 制御の全自動化を実現できた。本稿では、開発技術の特徴および実機における試験結果について報告する。

Fluidized Bed gasification and melting furnace is a process which executes combustion, gasification and melting of wastes consistently, and its operational conditions alter dynamically according to changes of wastes in quality and quantity. We have developed a technology automating manual operations to reduce CO/NO_x in exhaust gasses which sometimes occur in operations of gasification and melting furnace. This technology could achieve full-automatic CO/NO_x emission control by extracting an estimation function using operational big data, machine learning and expert operator's knowledge automatically. In this paper, we will report these features of our developed technology and its evaluations in actual plants.

Key Words :

ガ ス 化 溶 融
一 酸 化 炭 素
窒 素 酸 化 物
機 械 学 習
ビ ッ グ デ ー タ

Gasification and melting
Carbon monoxide
Nitrogen oxides
Machine learning
Big data

まえがき

流動床式ガス化溶融炉は図1に示すとおり、廃棄物の保有する熱エネルギーを利用することで外部燃料を使用せずに廃棄物のガス化、燃焼、灰の溶融処理を一貫して行う経済的なプロセスであり、その開発から15年以上が経過し、全国各地で施設が稼働する一般的な都市ごみ処理方式の一つとなっている。流動床炉が広範囲のごみ質に対応できるという特徴を生かし、汚泥や災害廃棄物の混焼、最終処分場に埋

立てられている焼却灰を掘起こして溶融し、最終処分場の再生（残余年数の拡大）を行っている実績を有する。

流動床式ガス化溶融炉は、制御応答性が良好で高い発電効率が得られるという特徴を有する一方、廃棄物の量的・質的变化によって運転状態が変化するという特性から、安定稼働のために自動制御技術が重要である。これまでにボイラや燃焼炉等の各プロセスを対象とした自動制御技術を開発し、実用化を

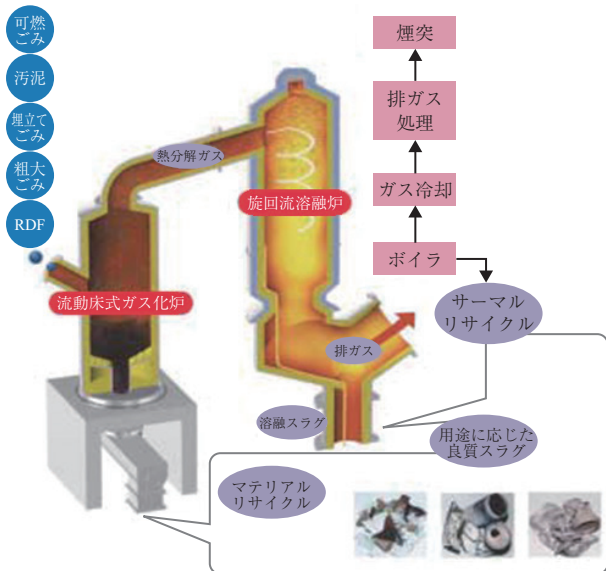


図1 流動床式ガス化溶融炉

達成した¹⁾。その一方で、排ガス中の一酸化炭素(CO)や窒素酸化物(NO_x)に関して、処理対象となる廃棄物の性状が急激に変化する場合や、廃棄物に混入した焼却不適物のため焼却処理が不安定となり、既存の制御システムに加えて運転員による手動介入が必要となる場合があった。

本稿では、流動床式ガス化溶融炉の運転負荷軽減を目的として、排ガスCO、NO_x抑制を自動化する制御技術を開発したので、制御技術の概要および実機における試験結果について報告する。

1. 排ガスCO、NO_x抑制の自動化

1.1 制御技術の概要

開発した排ガス抑制の自動制御技術は、CO、NO_x抑制に関する手動介入の自動化を目的として、プロセス情報および発生メカニズムからCO、NO_x発生状況を推定し、推定結果を基に燃焼空気量を制御してCO、NO_xの抑制を図るというものである。

過去の運転データを使って機械学習によりモデル化し、獲得した特性モデルの推定情報に基づき制御を実行するものであり、特徴として以下の機能を有する。

① 機械学習(決定木)による排ガス特性のモデリング

機械学習の一手法(決定木)で過去の運転データを学習させることで、運転員が手動介入の要否を判断するロジックを明示化し、自動判断ロジックとして組込む。

② オンデマンドな排ガス対応制御の実行

前述の自動判断ロジックによって排ガスのCO

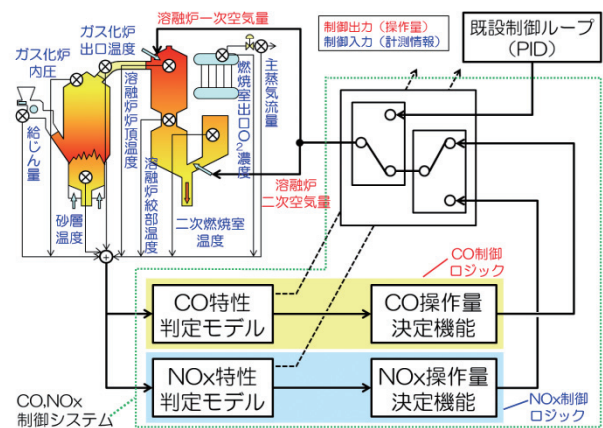


図2 制御システムの概要

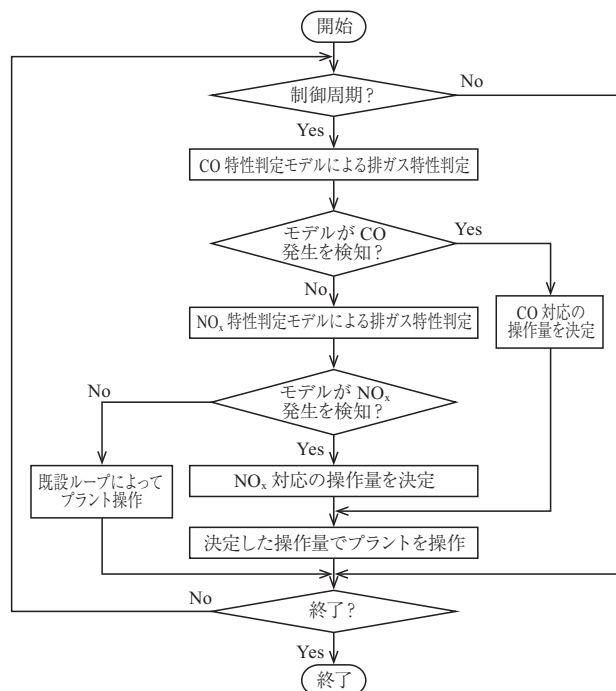


図3 開発システムの動作フローチャート

やNO_xの上昇を予測し、必要な排ガス抑制操作(溶融炉の一次/二次空気量の調整)を事前に行う。操作介入は必要なタイミングのみとし、プラントの運転状態に与える影響を最小限に留め、運転の安定化を図る。

制御システムの概要を図2に示す。制御システムはCO、NO_xのそれぞれを制御対象としたロジックで構成されている。各ロジックにはガス化炉の砂層温度や炉内圧、溶融炉空気比を始めとする燃焼特性に関する計測情報が入力され、溶融炉上流側の一次空気量、下流側の二次空気量の操作指令値を出力とする。

開発した制御システムの動作フローチャートを図3に示す。COとNO_xの制御ロジックは前述の計測

情報を入力とした CO, NO_x 特性判定モデルによる CO, NO_x 上昇の推定結果を基に、いずれかの制御ロジックが操作介入必要と判定した場合に限り、排ガス抑制操作を実行する。操作介入不要の場合は、既設の制御ループ (PID 制御) によって通常の制御が実行される。また、各制御ロジックの動作において、CO 制御ロジックによる操作の方が優先される。

1.2 CO 制御ロジック

ガス化溶融プロセスにおける CO ガスは、燃焼時の非定常な事象によって一時的に炉内の酸素が不足することで発生し、局所的な増加 (ピーク) の特性を示す。CO 制御ロジックは、上記事象に関するプロセス情報と前述の予測モデルから CO ピーク発生を予測した場合に、一次・二次空気量指令値を所定

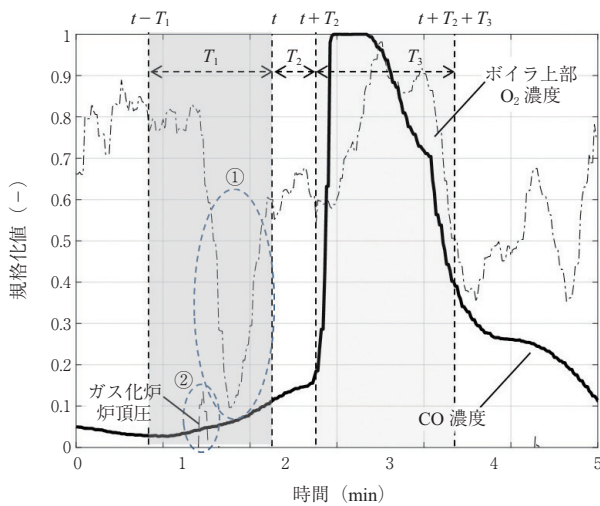


図4 ガス化溶融炉における CO 発生時のトレンド

の値に変更する。なお、予測モデルは決定木学習で抽出された If-then ルールベースの形式を取る。

燃焼プロセスにおける CO ピークの発生要因は、その一定時間前において特定のプロセス情報に特徴的な変化となって現れることが経験的に知られている。具体的には図4に示すように、ある時刻 t から T_1 秒遡った時点までの期間 $[t-T_1 \sim t]$ に起こった、①ボイラ上部 O₂ 濃度の急落や、②ガス化炉炉頂圧の一時的な増加等が挙げられる。なお、図4では各プロセス値を 0~1 の範囲にスケールしている。

開発技術では上記①②の事象を始め、CO ピーク発生と因果関係のある表1に示す13種類の特微量を定義し、決定木学習の入力変数とした。決定木の学習データは、過去の運転データに対して期間 $[t-T_1 \sim t]$ における表1の特微量値と、図4の期間 $[t+T_2 \sim t+T_2+T_3]$ (T_2, T_3 : CO 発生までの遅延時間) におけるピーク発生有無の識別情報 (0: ピーク発生なし / 1: ピーク発生あり) を紐付ける形で作成する。決定木学習の結果、得られたルール群のうち分類クラス1 (ピーク発生あり) の予測ルールが CO 特性判定モデルとして組込まれる。

また CO 対応の操作量は、特微量の一つである「ボイラ上部 O₂ 濃度の条件付き積算値1」が発生する CO ピークの規模 (総発生量) に正の相関を持つという知見から、本特微量に対する折線関数を定義し一次・二次空気量の指令値を決定する (図5)。

1.3 NO_x 制御ロジック

NO_x ガスは主に溶融炉の酸素量が過剰となることで発生し、溶融炉へ供給される空気の割合を示すプロセス情報である溶融炉空気比を始め、炉内各部

表1 CO 特性判定モデルの特微量

項目	備考	
1	ボイラ上部 O ₂ 濃度の最小値 (%)	評価期間内で O ₂ 濃度 < 3.5 % となる場合のみ積算 評価期間内で O ₂ 濃度 > 8 % となる場合のみ積算
2	ボイラ上部 O ₂ 濃度の最大値 (%)	
3	ボイラ上部 O ₂ 濃度変化率の最小値 (%/sec)	
4	ボイラ上部 O ₂ 濃度の条件付き積算値 1 (%)	
5	ボイラ上部 O ₂ 濃度の条件付き積算値 2 (%)	
6	ガス化炉炉頂圧の最大値 (kPa)	評価期間内で炉頂圧 > -0.2 kPa となる場合のみ積算
7	ガス化炉炉頂圧変化率の最大値 (kPa/sec)	
8	ガス化炉炉頂圧の条件付き積算値 (%)	
9	押込空気量変化率の最小値 (kNm ³ /h·sec)	
10	風箱圧力の平均値 (kPa)	
11	給じん装置速度の平均値 (%)	
12	砂層温度の平均値 (°C)	
13	砂層温度の平均値 (°C)	

※評価期間は $[t-T_1 \sim t]$ とする

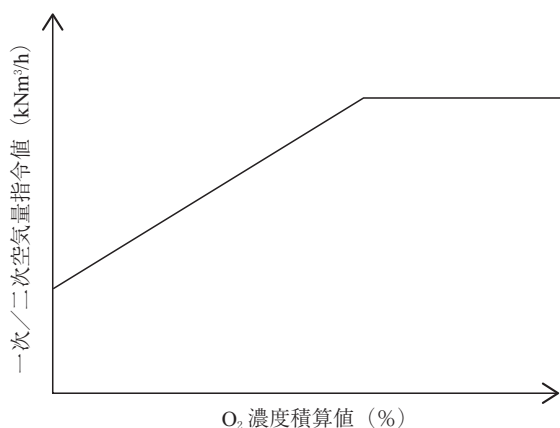


図5 CO 対応操作量決定用の折線関数

(ガス化炉砂層、溶融炉炉頂等)の温度と強い相関を持つ。NO_x制御ロジックの構築にあたり、上記の情報を始めとする表2に示す12項目の特徴量を考慮した。CO制御ロジックと同様に、過去の運転データにおいて時刻*t*の特徴量値と、時刻*t*+*T*₄ (*T*₄: NO_x発生までの遅延時間)におけるNO_x濃度の発生情報(0: NO_x濃度 ≤ 閾値, 1: NO_x濃度 > 閾値)を紐付ける形で作成する。

なお、決定木学習で獲得したルール群は、ルールの分類クラス毎に分割し、NO_x発生予測/操作量決定の各目的に使用される。NO_x制御ロジックの動作はCO制御ロジックと同様、NO_x特性予測モデル(クラス1の分類ルール群)による予測を経て、ルール適合時に操作量を決定する。ただしCO制御ロジックでは操作量を特徴量に対する折線関数で決定するのに対し、NO_x制御ロジックでは操作による燃焼プロセスへの影響を最小限に抑えるため、次節で

説明するように現在の運転状態にもっとも近い目標状態をクラス0の分類ルール群から抽出し、操作量を決定する。

1.4 NO_x制御ロジックの操作量決定方法

NO_x制御ロジックにおける操作量決定では、事前準備として、前述のデータセットをクラス0(NO_x濃度 ≤ 閾値)の各ルールで分類評価する。前提として、ルール*j*に分類されたデータ*k*の入力変数を*x*_{*i,j,k*} (*i*: 入力変数の添字)、ルール*j*に分類されたデータ数を*K*_{*j*}とおくと、各ルールを代表する入力変数値*x̄*_{*i,j*}は、ルール毎の変数値の平均として下式(1)で計算される。

$$\bar{x}_{i,j} = \frac{1}{K_j} \sum_{k=1}^{K_j} x_{i,j,k} \quad \dots(1)$$

求めた*x̄*_{*i,j*}を、ルールの集合*J*において式(2a)、(2b)、(2c)で標準化し、ルール代表点*X̄*_{*i,j*}を計算する。

$$\bar{X}_{i,j} = \frac{\bar{x}_{i,j} - \mu_i}{\sigma_i} \quad \dots(2a)$$

$$\mu_i = \frac{1}{|J|} \sum_{j \in J} \bar{x}_{i,j} \quad \dots(2b)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{|J|} \sum_{j \in J} (\bar{x}_{i,j} - \mu_i)^2} \quad \dots(2c)$$

ここで*μ*_{*i*}、*σ*_{*i*}は*x̄*_{*i,j*}のルール集合における平均、標準偏差である。こうして求めた代表点*X̄*_{*i,j*}は「NO_xが閾値以下となる代表的な運転状態の集合」を意味し、これを操作量を決定する上での目標状態とする。

表2 NO_x特性判定モデルの特徴量

項目	備考
1 溶融炉空気比 (-)	[ガス化炉入口~溶融炉入口までの総空気流量] × 0.21
2 溶融炉上流側酸素流量 (kNm ³ /h)	
3 ガス化炉バーナ空気量 (kNm ³ /h)	
4 排ガス流量 (kNm ³ /h)	
5 主蒸気流量 (t/h)	
6 風箱温度 (°C)	
7 砂層温度 (°C)	
8 ガス化炉出口温度 (°C)	
9 溶融炉炉頂温度 (°C)	
10 溶融炉絞部温度 (°C)	
11 二次燃焼室温度 (°C)	
12 ボイラ垂直煙道ガス温度 (°C)	

次に、現在時刻 t における入力変数値 $y_i(t)$ を式 (3a) で標準化した後に、式 (3b) によって各代表点との重み付け近傍距離 $d_{ij}(t)$ を計算する。

$$Y_i(t) = \frac{y_i(t) - \mu_i}{\sigma_i} \quad \dots (3a)$$

$$d_{ij}(t) = \sqrt{\sum_{i \in I} (Y_i(t) - \bar{X}_{ij})^2 \cdot w_i} \quad \dots (3b)$$

ここで、 $Y_i(t)$ は $y_i(t)$ を平均 0、分散 1 に標準化した値、 w_i は変数毎に設定する重みパラメータ、 I は入力変数集合である。上式で得られた $d_{ij}(t)$ について、入力変数の最近傍となる代表点 $\bar{X}^*(t)$ を現在時刻の目標値ベクトルとする。

目標値ベクトル $\bar{X}^*(t)$ は表 2 の 12 次元の変数で構成されるが、このうち操作量である一次・二次空気量の決定には、1：溶融炉空気比 $G_{ar}(t)$ 、2：溶融炉上流側酸素流量 $G_{po2}(t)$ を用いる。近傍距離 $d_{ij}(t)$ の計算において $G_{ar}(t)$ 、 $G_{po2}(t)$ に対する重みを他変数に比べて小さくすることで、抽出した代表点は $G_{ar}(t)$ 、 $G_{po2}(t)$ 以外の要素（すなわち、操作に直接関係ない変数）については現在の入力変数ベクトルと近い値となる。すなわち、現在の入力変数ベクトルから目標値ベクトルまでの操作は概ね、上記 2 変数による操作（＝一次・二次空気量の操作）と考えることができる。

$G_{ar}(t)$ 、 $G_{po2}(t)$ と一次・二次空気量との関係は、プロセスの特性を考慮の上、下式 (4a)、(4b) の関係式を定義した。なお、式 (4a) の係数パラメータ $a_0 \sim a_{11}$ は過去の運転データから最小二乗法によって求めた。

$$\begin{aligned} G_{ar}(t) = & a_0 + a_1 \cdot d_{o2}(t)^2 + a_2 \cdot d_{o2}(t) + a_3 \cdot \sqrt{d_{o2}(t)} \\ & + a_4 \cdot (F_1(t) + f_{osh}(t) + f_{p \text{ sup}}(t)) + a_5 \cdot f_{o2}(t) \\ & + a_6 \cdot F_2(t) + a_7 \cdot d_{o2}(t) \cdot (F_1(t) + f_{osh}(t) + f_{p \text{ sup}}(t)) \\ & + a_8 \cdot d_{o2}(t) \cdot f_{o2}(t) + a_9 \cdot d_{o2}(t) \cdot F_2(t) \\ & + \frac{a_{10}}{F_1(t) + f_{osh}(t) + f_{p \text{ sup}}(t) + f_{o2}(t)/0.21 + F_2(t)} \\ & + \frac{a_{11} \cdot d_{o2}(t)}{F_1(t) + f_{osh}(t) + f_{p \text{ sup}}(t) + f_{o2}(t)/0.21 + F_2(t)} \end{aligned} \quad \dots (4a)$$

$$G_{po2}(t) = (F_1(t) + f_{p \text{ sup}}(t)) \cdot 0.21 + f_{o2}(t) \quad \dots (4b)$$

ここで、式 (4a)、(4b) 中の数式記号の意味はそれぞれ以下のとおりである。

- $d_{o2}(t)$: ボイラ上部 O_2 濃度 (%)
- $F_1(t)$: 一次空気量 (kNm^3/h)
- $F_2(t)$: 二次空気量 (kNm^3/h)
- $f_{osh}(t)$: 押込空気量 (kNm^3/h)
- $f_{p \text{ sup}}(t)$: 補助空気量 (kNm^3/h)
- $f_{o2}(t)$: 溶融炉一次側酸素流量 (kNm^3/h)
- $d_{o2}(t)$: ボイラ上部 O_2 濃度 (%)

最終的に、式 (4a)、(4b) から以下の式 (5a)～(5k) によって一次・二次空気量 $F_1(t)$ 、 $F_2(t)$ が求まる。

$$F_1(t) = \frac{G_{po2}(t) - f_{o2}(t)}{0.21} - f_{p \text{ sup}}(t) \quad \dots (5a)$$

$$F_2(t) = \frac{C_5(t) - C_3(t) \cdot C_6(t) + C_9(t)}{2 \cdot C_3(t)} \quad \dots (5b)$$

$$\begin{aligned} C_1(t) = & G_{ar}(t) - d_{o2}(t)^2 \cdot a_1 - d_{o2}(t) \cdot a_2 \\ & - \sqrt{d_{o2}(t)} \cdot a_3 - f_{o2}(t) \cdot (a_5 + d_{o2}(t) \cdot a_8) - a_0 \end{aligned} \quad \dots (5c)$$

$$C_2(t) = a_4 + d_{o2}(t) \cdot a_7 \quad \dots (5d)$$

$$C_3(t) = a_6 + d_{o2}(t) \cdot a_9 \quad \dots (5e)$$

$$C_4(t) = a_{10} + d_{o2}(t) \cdot a_{11} \quad \dots (5f)$$

$$\begin{aligned} C_5(t) = & C_1(t) - C_2(t) \cdot \\ & \left(\frac{G_{po2}(t) - f_{o2}(t)}{0.21} + f_{osh}(t) \right) \end{aligned} \quad \dots (5g)$$

$$C_6(t) = \frac{G_{po2}(t)}{0.21} + f_{osh}(t) \quad \dots (5h)$$

$$C_7(t) = C_3(t) \cdot C_6(t) - C_5(t) \quad \dots (5i)$$

$$C_8(t) = C_4(t) - C_5(t) \cdot C_6(t) \quad \dots (5j)$$

$$C_9(t) = \sqrt{C_7(t)^2 - 4 \cdot C_3(t) \cdot C_8(t)} \quad \dots (5k)$$

2. 実機プラントへの適用

2.1 施設概要

開発した排ガス抑制の制御システムを導入した施設の概要を表 3 に示す。本施設は、一般収集ごみ、し尿汚泥、下水汚泥および併設するリサイクル施設

表3 施設概要

処 理 方 式	流動床式ガス化溶融炉
処 理 規 模	143 t/d (71.5 t/d × 2 炉)
排ガス冷却方式	廃熱ボイラ+水噴霧式
蒸 気 条 件	350℃×4 MPa
排ガス処理方式	無触媒脱硝+バグフィルタ+触媒反応塔
排水処理設備	凝集沈殿・砂ろ過+膜処理設備
発 電 量	1 970 kW

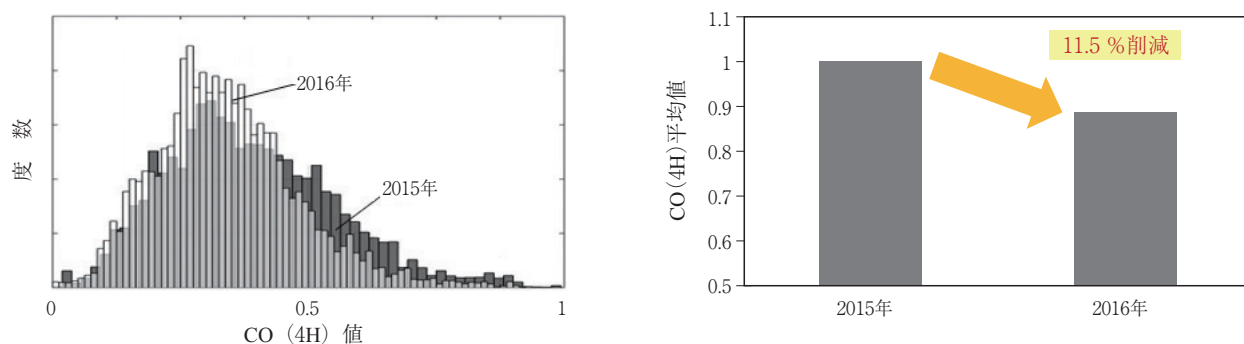


図6 CO 4時間平均濃度

で発生する可燃残渣、不燃残渣と多様なごみの受入れ、発電量の最大化のために溶融炉のボイラ化および高度排水処理（膜処理）の採用、無触媒脱硝と触媒反応塔の併用等の特徴を有する施設である。

2.2 排ガス抑制の制御システムの評価

CO、NO_x抑制の制御システムの評価期間は2016年9月上旬からの1ヶ月とし、前年同時期の運転データを比較対象とした。また、NO_x抑制に関しては触媒反応塔入口に設置したNO_x分析計の指示値にて評価を行った。

1) CO制御ロジックの評価とCO抑制効果

開発したCO制御ロジックの導入により、CO上昇を事前に予測し、手動介入が必要と判定した場合に燃焼空気量の制御変更を自動で行った結果、評価期間中の通常運転時におけるCO抑制のための手動介入は0であった。

評価期間および比較対象期間中のCO 4時間平均濃度（以降、CO(4H)値と記す）を図6に示す。CO(4H)値の度数分布から、開発システムの導入により2016年の評価期間は高濃度のCO発生を中心に抑制されたことがわかる。CO(4H)値の度数分布は低濃度側にシフトし、比較対象期間のCO(4H)値の平均値を1とした場合、評価期間中のCO(4H)平均値は0.885と、11.5%の低減効果が確認された。

2) NO_x制御ロジックの評価とNO_x抑制効果

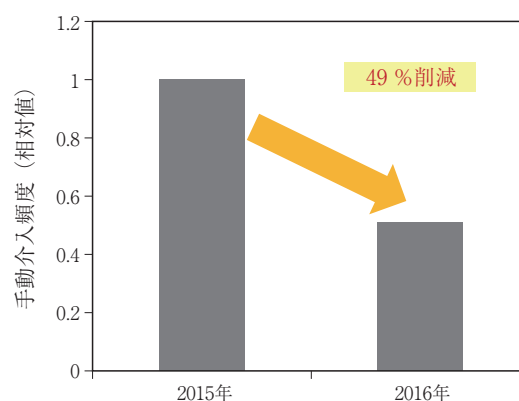


図7 NO_x抑制の手動介入頻度の比較

評価期間および比較対象期間中のNO_x抑制のための手動介入頻度の比較を図7に示す。評価期間における手動介入頻度は比較対象期間を1とした場合、0.51と約半減することができた。NO_x上昇の判定時の対応として燃焼空気量と無触媒脱硝の制御があるが、今回の試験では燃焼空気量の制御のみを対象とした。さらに無触媒脱硝制御を組み合わせることにより手動介入頻度0が達成可能と想定される。

評価期間および比較対象期間中のNO_x 1時間平均濃度（以降、NO_x(1H)値と記す）を図8に示す。開発システムの導入により、NO_x(1H)値の度数分布も2016年の評価期間は低濃度側にシフトし、

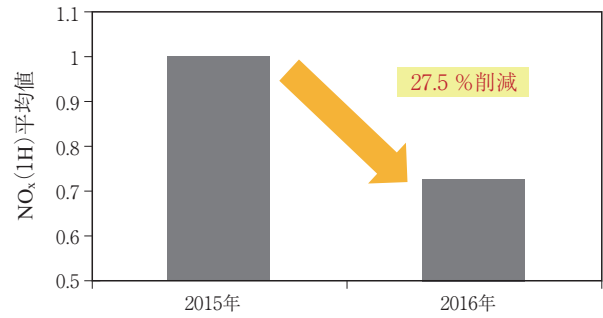
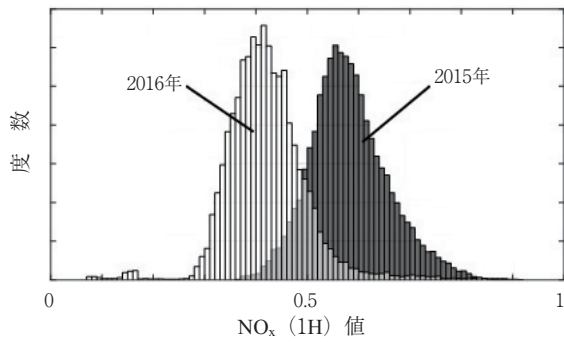


図8 NO_x 1時間平均濃度

比較対象期間のNO_x (1H) 平均値を1とした場合、評価期間中のCO (4H) 平均値は0.725と、27.5%の低減効果が確認された。

むすび

流動床式ガス化溶融炉は、広い範囲の廃棄物を処理対象として適用でき、制御応答性が良好で高い発電効率が見られるという特徴を有する一方、廃棄物の量的・質的变化によって運転状態が変化するという特性から自動制御技術が重要である。これまでのボイラや燃焼炉等の各プロセスを対象とした自動制御技術に加えて、排ガスCO、NO_x抑制を自動化する制御システムを開発し、実プラントに適用してそ

の有効性を確認できた。

当社は、近年のICT技術の進歩を受けてセンシングやデータ処理等の最新の制御技術の活用により運転の自動化と高度化を進展させ、経済性、エネルギー回収性、資源回収性に優れるといった流動床式ガス化溶融プロセスの特徴をさらに活かして、社会ニーズに対して応えていく所存である。

[参考文献]

- 1) 友近ら：神戸製鋼技報, Vol.56, No.1, pp.64-68 (2006)
- 2) 江口ら：環境システム計測制御学会誌, Vol.21, No.2/3, p.152-156 (2016)

SD（金属 Na 分散体）の新規用途への展開

Development of new applications of SD (Sodium Dispersion)



村上吉明*
Yoshiaki Murakami



福島美幸*
Miyuki Fukushima

金属ナトリウム分散体（SD）は微粒化した金属ナトリウムを油中に分散させたスラリー状の流体であり、これまで当社では PCB 処理用途に用いてきた。金属 Na の反応性を持ちながら流体として扱えるという特長を活かすため、従来金属 Na が用いられてきたプロセスで、従来は組合わせが難しかった溶媒中での反応性を検討した。本検討では芳香族化合物等の還元を用いられる Birch 還元に着目し、THF 溶媒中でヘテロ芳香族化合物の 1 つである 4-ターシャリーブチルピリジンと SD との反応性を評価したところ、4,4'-ジ-ターシャリーブチル-2,2'-ビピリジンが容易かつ高収率で合成可能であることが明らかになった。さらに類似化合物にも同様の検討を行った結果、4-シクロヘキシルピリジン、ピラジンおよびピリミジンでも二量化が可能であることを確認した。ビピリジン化合物類は有機 EL 材料や CO₂ 還元触媒での利用が期待されており、同分野の進展にも注目していく。

Sodium dispersion (SD) is slurry fluid that consists of fine particle of sodium and oil. At Kobelco eco-solutions, SD is mainly used to decompose PCBs. In order to take advantage of the high handling property of SD, attention was paid to Birch reduction among reactions in which metallic Na has been used. As a comparison with Birch reduction, the reactivity of 4-*tert*-butyl-pyridine, which is one of the heterocyclic compounds, with SD was evaluated and it was confirmed that 4,4'-*di-tert*-butyl-2,2'-bipyridine was synthesized with simple operation and in high yield. As a result of further investigating similar compounds, it was confirmed that dimerization was possible for 4-cyclohexylpyridine, pyrazine and pyrimidine. Bipyridine compounds are expected to be used in organic EL materials and CO₂ reduction catalysts and we will also focus on progress in this field.

Key Words :

金属ナトリウム分散体	Sodium Dispersion (SD)
ビピリジン	Bipyridine
二量化	Dimerization

【セールスポイント】

- ・ 金属 Na を分散体化させたことで安全性と反応性を向上し、金属 Na を用いた有機合成を安全に実施可能
- ・ 液体と同様の取扱いが可能なので、従来は検討対象とならなかった溶媒中での合成が可能

まえがき

当社は中間貯蔵・環境安全事業株式会社や中国電力株式会社絶縁油リサイクルセンター向けに PCB 処理技術を提供してきた。当社が保有する PCB 処理技術のうち、高濃度 PCB 汚染廃棄物の処理技術は、以下のとおりである。

- ・汚染容器の解体／洗浄技術（SED プロセス）
- ・PCB の脱塩素化技術（SP プロセス）
- ・難処理物のプラズマ溶融分解技術

このうち、SP プロセスは金属ナトリウム分散体（Sodium Dispersion：SD）と PCB とを反応させることによってビフェニル骨格から塩素原子を引抜き、ビフェニル類に変化させるプロセスである¹⁾。SD は10 μm 程度まで微粒化させた金属 Na を油中に分散させたもので、以下の特長を有する²⁾。

- ① 金属 Na は室温では固体であり通常は融点以上に加熱して液体として使うことが一般的である。そのため反応温度や使用する溶媒には制約がある。しかし、SD は写真 1 で示すとおり、シリンジでも扱えるほど粒子径が細かいため、液体のような取扱いが可能である。溶媒中に分散させることが容易である。そのため、金属 Na の融点以下でも化学反応に用いることが可能である。
- ② 金属 Na の微粒子が油によってコーティングされているために空気中でも比較的安定に存在でき、反応時における局所的な発熱も抑制できる。そのため、消防法では金属 Na が危険物第 3 類であるのに対して SD は危険物第 4 類第 3 石油類に該当する（表 1 参照）。これにより、指定数量当たりで保有できる金属 Na が約 45 倍まで増加する。
- ③ SD の分散油は炭化水素系で化学的には安定であるが、多くの有機溶媒とは相互溶解する。その



写真 1 SD の外観

ため、反応液中では活性の高い金属 Na が速やかに分散するが、分散油自体は反応に影響しない。

有機化学分野における SD の比較対象にはアルカリ金属あるいはその化合物が考えられ、金属ナトリウムおよびブチルリチウムをはじめとする有機リチウム化合物が挙げられる。

(1) ナトリウム (Na)

Na は主に岩塩や海水の電気分解によって製造される金属で融点 97.8 °C の固体である。工業用途では、主に染料の製造用途として用いられ、ラボスケールでも非常に強い還元性を持つ特長を活かして、主に還元剤として用いられる。一方、Na は自然発火性を持ち、さらに水と激しく反応して熱と水素ガスを発生させるため、取扱い時には禁水作業が必要である。

ラボスケールで金属 Na を使用する場合、ブロック状の Na 表面に存在する酸化被膜をカッタ等でスライスし、活性を上げた上でさらにヘキサン等で表面を洗浄する必要がある。工業規模で用いる場合、予め多量の Na をカットするのは困難であるため温度を融点以上にした上で高速攪拌を行い、系中に分散させて使用することが一般的であった。

上記の理由から、Na は危険でハンドリングが面倒なうえ、さらに反応系は熱と攪拌のエネルギーが供給されることによって元々高い Na の反応性がさらに増加してしまって反応制御が難しいとされてきた。そのため、研究用途でも多くは用いられず、有機リチウム化合物が広く用いられてきた。

(2) リチウム (Li)

Li はかん水から炭酸塩等として採掘され、かつては主にガラスや陶器の添加剤として用いられてきた³⁾。我が国では Li は採掘されないため、ほぼ全量を輸入に頼っており、主な輸入相手国はチリ、中国、アメリカ合衆国である。しかし、昨今のリチウムイオンバッテリーブームによって Li の消費量が急激に増加し、輸入量および価格が上昇している（図 1、2 参照）。現在の可採掘年数は約 400 年とされるが⁴⁾、アメリカ合衆国のネバダ州では 2018 年以降

表 1 金属 Na と SD との消防法上の取扱いの比較

	危険物分類	指定数量	指定数量当たりの Na 保有可能量
金属 Na	第 3 類	10 kg	10 kg
SD	第 4 類第 3 石油類 非水溶性液体	2 000 L	約 450 kg

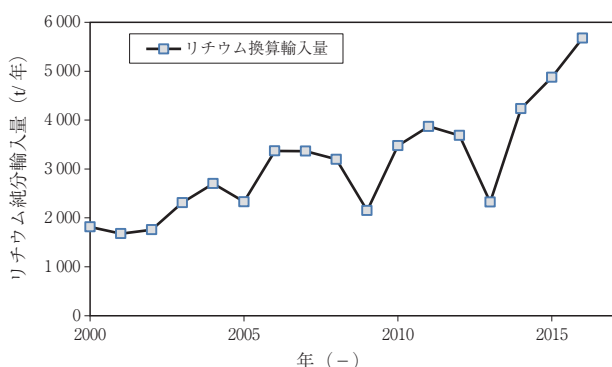


図1 純分換算したリチウム輸入量
(水酸化リチウム重量の29.2%+炭酸リチウム重量の18.9%)
として計算

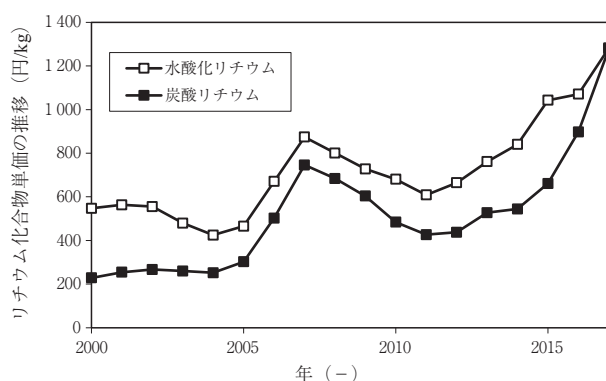


図2 リチウム化合物の単価推移

年間50万台規模の電気自動車向けリチウムイオン電池の製造計画も進められているなど⁴⁾、今後の大幅な需要増加に伴って可採掘年数も急激に減少するリスクもある。

有機Li化合物の工業用途としては主にゴムの重合開始剤が挙げられる。一般的にノルマルブチルリチウムが用いられるが、この物質は空気中の水分や酸素と激しく反応するため、通常15%程度の溶液として販売されているが高額である上、上記の電池向けに多くのLiが使用されるため、化学用途への供給も逼迫しつつある。

本研究ではSDが液体として扱えるという特性を活かし、金属Naでは通常実施できない温度や溶媒条件での化学プロセス、あるいは従来有機Li化合物によって行われてきた化学プロセスの一部をSDによって代替する技術の構築を目的とした。

1. Na 利用プロセス代替技術の検討

金属Naを用いたプロセスであるBirch還元の特長と問題点について紹介する。

1.1 Birch還元とは

金属Naを用いるプロセスにBirch還元がある⁵⁾。Birch還元は、沸点以下まで冷却して液化させた液体アンモニア(沸点: -33.3℃)にLiやNaと言ったアルカリ金属を加える。するとアルカリ金属は溶解してイオン化する。溶解した金属の最外殻電子は溶媒に移動するが、この電子は溶媒に囲まれて溶媒和電子と呼ばれる形態をとり、この溶媒和電子が強い還元性を示すことで様々な化学反応を行うことができる。

例えばベンゼンを1,4-シクロヘキサジエンまで還元することができる(図3参照)。1,4-シクロヘキサジエンはプロトン供与体となって再びベンゼンになることができ、例えば正宗・Bergman反応を用い

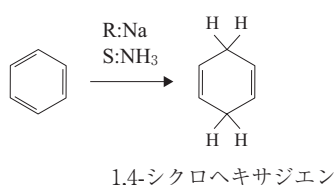


図3 ベンゼンのBirch還元

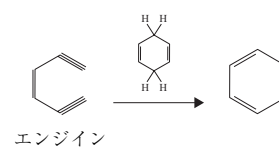


図4 エンジンの環化反応

たエンジンの環化反応においてプロトン供与体となる³⁾(図4参照)。

しかし、Birch還元を行うには通常-35℃以下の低温が必要であり、しかも溶媒として用いるアンモニアは毒性が強い。そのため装置、ユーティリティ、安全管理いずれに関してもコスト負担が大きくなってしまう。

その結果、上記反応は工業規模では医薬品合成等の分野でしか用いられていない。

そこで、以下ではSDの特性を活かし、常温で液体の溶媒中でBirch還元の実用技術を検討した。

1.2 ビピリジン化合物の合成

(1) ビピリジンとは

ピリジンはベンゼン環の6つの炭素のうち1つが窒素に置き換わった化合物で医薬品原料や溶媒として用いられている。このピリジンにBirch還元を行うと、収率約40%で4,4'-ビピリジン(4,4'-bpy)が得られ、ピリジンを金属Naと反応させた後に空気酸化すると2,2'-, 2,3'-, 2,4'-, 3,3'-, および4,4'-bpyの混合物となる(図5参照)⁶⁾。しかし、Birch還元は前記のとおりコストが高く、金属Naと反応させる方法では選択性良く目的物質は得られないという問題がある。

一方、ビピリジン化合物は有機EL材料や水あるいはCO₂の光還元触媒材料として期待されており、安易で選択性の高い合成技術が求められている⁷⁾。

しかし従来技術では、同物質の合成は例えば2,2'-ピリジンの合成でも有機Liの1つであるブチルリチウム (BuLi) あるいは貴金属のパラジウム (Pd) 触媒等を用いて合成されている⁸⁾。

(2) 4,4'-ジターシャリーブチル-2,2'-ピリジン (tBubpy) の合成

tBubpy は上記のピリジンの用途に加えてイリジウム錯体を用いると、C-H 結合の水素原子をホウ素化合物に置換することも可能である。ただし、薬剤として高額だけでなく、持続可能性といった観点からも問題がある。そこで、SD によるピリジン化合物を合成し、有機Li化合物の代替とすることを目指した。

置換反応にも利用できる。水素原子をホウ素化合物に置換できると、鈴木-宮浦反応を用いて他の有機ハロゲン化合物とのクロスカップリングが可能になるため、有機合成において非常に重要な物質であるが、従来は図6のような非常に複雑なプロセスを経て合成していた¹⁰⁾。

ピリジンとNaとを反応させると2位や4位の水素原子が主に引抜かれて2つのピリジンが結合する。そこで、ピリジン環の4位にターシャリーブチル基 (tBu) を持った4-ターシャリーブチルピリジン (tBupy) をテトラヒドロフラン (THF) 溶媒中でSDと反応させたところ、図7のように二量化してtBubpyが選択的に生成した⁹⁾。

反応スキームを図8に示す。ピリジン環がNaか

ら電子を受取ると、窒素原子の電子吸引性によって窒素原子近傍に電子が局在する。すると窒素原子に隣接する2位もしくは4位の炭素においてラジカルが発生してラジカルアニオンとなる。この2つのラジカルアニオンのホモカップリングによって二量体が生成し、さらにクエンチ後に空気酸化されてtBubpyになる。実際、反応液を水もしくはエタノールで失活し、直後の反応液を酢酸エチルで抽出した後にGC/MSで分析すると、分子量が2だけ大きなバーチ還元体のピークが検出されるが、そのまま空気に曝されると還元体のピーク強度は徐々に小さくなって最後はtBubpyのみとなった。

tBu基は高高い官能基である。そのため4位でラジカルが発生しても4位での二量化や水素付与を伴うBirch還元は起こらない。さらにtBu基の電子供与性のために窒素原子がNaから電子を受取った際に分子全体が電子過剰となって、2位のプロトンが放出されて二量化反応がスムーズに進行すると考えられる。

さらにピリジンは芳香族性によって共鳴構造を取る。すなわち、N原子が電子を受取って2位でラジカルを生成するとラジカルは2位または4位で存在する。そのため、3位や5位のラジカルは生成せずに2位のみでの選択的な二量化が可能になる。

(3) tBubpy の精製

反応液を水またはエタノールに滴下して残存したNaを失活した後、減圧濃縮によって溶媒のTHFを

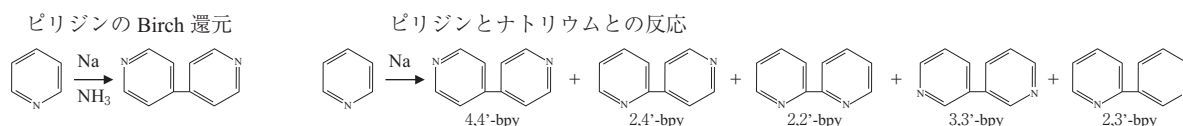


図5 ピリジンの Birch 還元およびピリジンとナトリウムとの反応

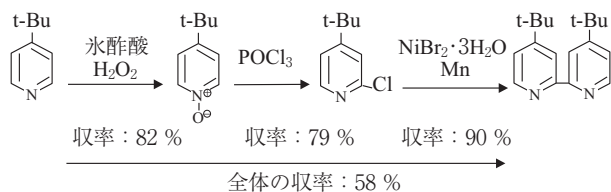


図6 tBubpy の合成の従来法

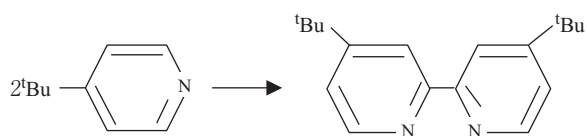


図7 SD を用いた4,4'-ジtBu-2,2'-ピリジンの合成

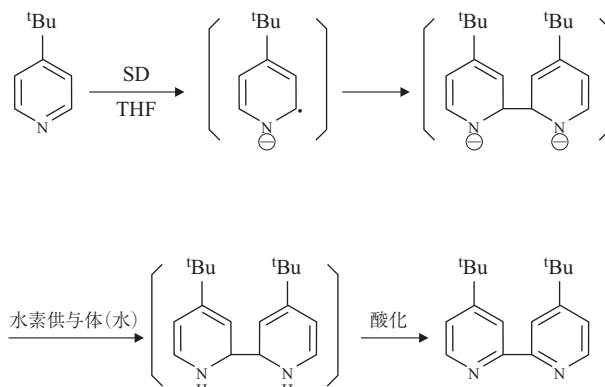


図8 tBubpy 合成の反応スキーム

除去した。THF 除去後は SD の分散油が残るため、残った反応液を水+抽出溶媒に加え、溶媒で数回水相を洗浄する。すると Na は NaOH として全量水相に移行し、SD の分散油、未反応の tBupy、および生成した tBubpy が溶媒側に移行する。溶媒を濃縮後に再結晶を行うと、tBubpy の結晶が析出する。プロセスフローを図9に示す¹¹⁾。

再結晶操作を3回行い、最終的に得られた tBubpy の結晶を写真2に示す。結晶の純度を NMR 分析および融点測定により評価したところ、NMR 分析では不純物は検出されず(図10参照)、融点測定でも試薬と同等以上の純度が確認できた(表2参照)¹²⁾。

1.3 類似化合物への適用性検討

本反応スキームの適用範囲を確認するため、いくつかのピリジン誘導体ならびに環状二窒素化合物の二量化が同様の反応によって進行可能か検討した。

(1) 4位に置換基を有するピリジン

結果を表3に示す。tBu 基同様に嵩高く電子供与性を持つシクロヘキシル基(Cy)では二量化が進行したが、同じく電子供与性を有するメチル基(Me)やジメチルアミノ基(N(Me)₂)では二量化は進行しなかった。一方、電子吸引性を持つフェニル基(Ph)やシアノ基(CN)では二量化は進まなかった。

4位に N(Me)₂ 基や Me 基を有するピリジンの二量化が進行しなかった原因として、以下の2点が考えられる。

- ① 4位の官能基からの電子供与性が高すぎて電子を受取ることができない。
- ② 中間体であるラジカルアニオンが4位の官能基からプロトンや水素原子を引抜いてしまう。

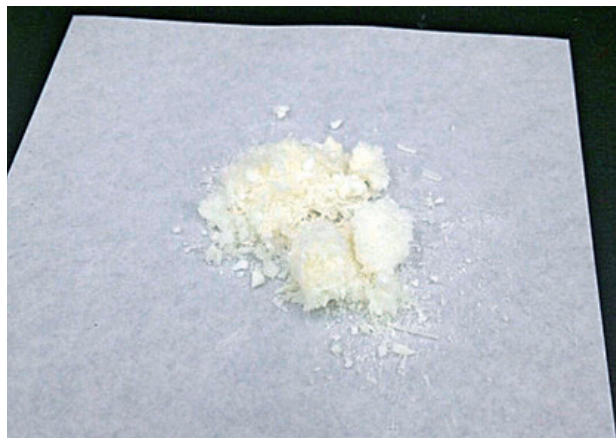


写真2 合成した tBubpy

表2 tBubpy の融点測定結果

	溶融開始 (°C)	溶融終了 (°C)
試薬	159	163
合成品	160	162

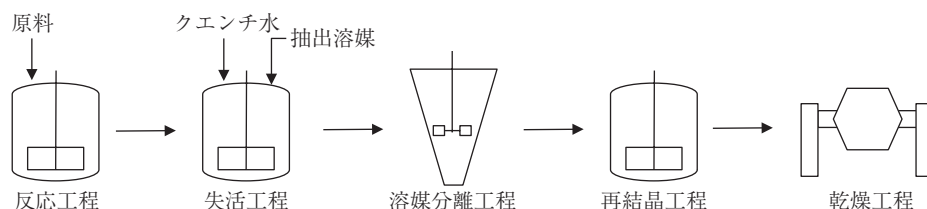


図9 tBubpy のプロセスフロー

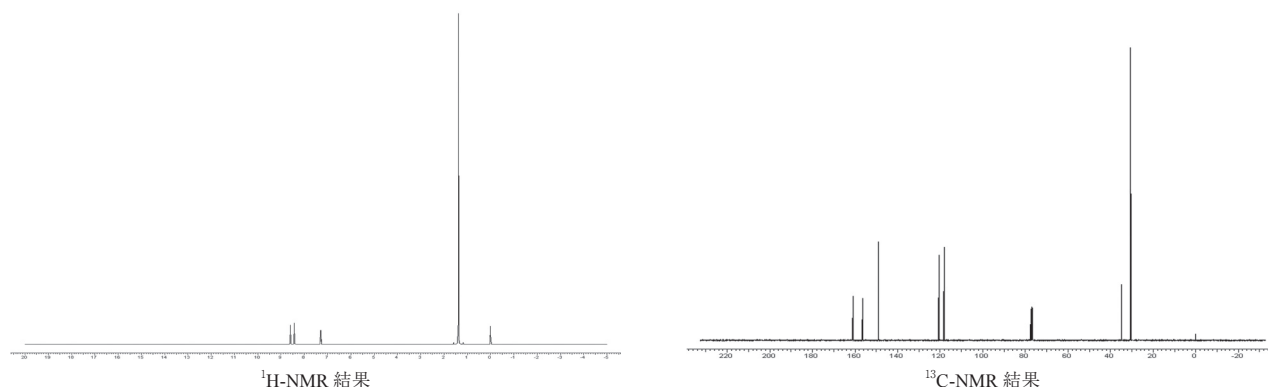


図10 tBubpy の NMR 分析結果

表3 官能基による比較

官能基	SD等量 (eq)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	二量体収率 (%) ^a	原料回収 (%) ^a
tBu	1	50	6	80	3
Me	1	50	2	3	6
	1	50	6	3	4
Ph	1	50	2	0	99
NMe ₃	1	50	2	2	50
cy	1	50	6	54	25

a: H-NMR で定量

表4 環状二窒素化合物との反応結果

原料	SD等量 (eq)	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	二量体収率 (%) ^b
ピラジン	1	50	6	10
ピリミジン	1	50	6	40

b: GC/MS で定量

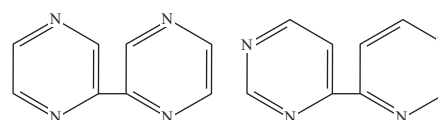


図11 2,2'-ビピラジン(左) および4,4'-ビピリミジン(右)

一方、Me基よりも電子供与性の強いtBu基の二量化が進んでいること、4メチルピリジンの原料回収率が低いことを考慮すると、基質が電子を受取っていない可能性は低いと考えられる。同様にN(Me)₂についても原料回収率の低さを考慮すると、ラジカルアニオンによってN(Me)₂基が攻撃を受けた結果、原料物質が分解してしまったと推測される。

(2) 環状二窒素化合物

環状二窒素化合物への検討結果を表4に示す。ピラジンからは2,2'-ビピラジン、ピリミジンからは4,4'-ビピリミジン(図11参照)がそれぞれ得られた。収率はGC/MS定量結果から算出した。IoachimらもTHF溶媒中で金属Naを用いた4,4'-ビピリミジンの合成方法は報告しているが¹³⁾、SDを用いた方法の方が反応時間が短く、また添加するNa量も1/3程度で済むため、薬剤使用量の低減や生産性向上のみならず、反応液を失活する際の安全性向上にもつながる。

むすび

当社が保有する金属Na分散体をピリジン化合物に適用したところ、いくつかの化合物において有機ELやCO₂還元分野において期待されるビピリジン化合物の合成が可能であり、SDが有用物質であることが確認できた。引続き同分野の研究動向も注視しつつ、SDの更なる適用性拡大に寄与したい。

なお本研究は岡山大学大学院自然科学研究科高井

研究室との共同研究によって行われました。高井研究室の高井教授および浅子助教には有機合成の基礎的な内容から理論的な考察に至るまで多大なるご支援をいただきました。心より感謝いたします。

[参考文献]

- 1) 川井ら：神鋼パンテック技報, Vol.41, No.2 (1997), pp90-97
- 2) 長谷川ら：神鋼環境ソリューション技報, Vol.4, No.2 (2008), pp43-47
- 3) 鉱物資源マテリアルフロー2016リチウム(Li), (2017)
http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2017-01/07_201701_Li.pdf
- 4) "Mineral Commodity Summaries" U.S. Geological Survey 2017
<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>
- 5) Birch, A. J. *J. Chem. Soc.* 1944, 430.
- 6) Erwin Klingsberg: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and Its Derivatives* (2008)
- 7) Bhupendra Kumar et al : *Chem. Commun.*, Vol48 (2012) pp272-274
- 8) Uenishi Junichi et al, *Tetrahedron Letters*, 31 (32) (1990), pp4625-4628;
- 9) 特願2016-48472
- 10) Buonomo, J. A. et al, *Synthetic*, 45 (2013), pp3099-3102
- 11) 特願2016-109017
- 12) <http://www.tcichemicals.com/eshop/ja/jp/commodity/D3134/>
- 13) Elena Ioachin et al *Eur.J.Org.Chem.* (2005), pp3775-3780

凍結乾燥への攪拌式真空乾燥機の適用

Application of Mixer-type Vacuum Dryers for Freeze-drying Process



椿野直樹*
Naoki Tsubakino



前背戸智晴*
Tomoharu Maeseto



半田裕利**
Hirotochi Handa

凍結乾燥（FD：Freeze Drying）は風味や復水性の良い製品を得る方法として知られ、棚式凍結乾燥機は医薬品、乾燥・健康食品の製造に利用されている。しかし、真空・熱風・噴霧乾燥等、他乾燥法に比べて乾燥時間が長い、機器または運転コストが高い等の理由から、その適用範囲は限定的である。一方、健康志向の高まりを背景に、健康食品や高機能栄養食品分野におけるFD品市場は拡大傾向にあり、今後生産性を向上した製造設備のニーズが顕在化することが予想される。

当社では、乾燥効率と粉体のハンドリング性が良好な攪拌式真空乾燥機を製作しており、これを凍結乾燥に応用した凍結乾燥プロセスの生産性向上を検討している。今回、小型N-CDB（容器回転型）、PV mixer（翼攪拌式）テスト機での検証を通じ、当社真空乾燥機が凍結乾燥に適用可能なことを確認した。また、棚式（静置式）に比べ運転可能範囲が広く、乾燥時間が短縮可能なことが示唆された。今後、攪拌式凍結乾燥（MFD：Mixer-Type FD）の機器仕様を確立し、実サンプルや顧客テストを通じてMFDの製品化を目指す。

Freeze-drying (FD) is well known as a process for obtaining dried products that are easy to rehydrate and maintain their original flavor well. Shelf-type FD devices are used in the production of pharmaceuticals, instant and health foods. However, FD is costly to buy and operate, and takes a longer time to dry products compared to vacuum, hot-air and spray drying, therefore its market is limited. On the other hand, as the FD market in the health food and nutritious food fields continues to expand on the growing interest in health, the need for equipment that improves FD productivity is expected to become apparent. We are now investigating the applicability of our vacuum dryers, which offer good drying efficiency and powder handling, as a way to improve the productivity of FD processing. At present, we have confirmed that our N-CDB and PV mixers are not only applicable to FD but also offer a wider operating range and shorter drying time compared to shelf-type (static process) devices. Through samples and customer tests, we aim to establish the specifications for Mixer-type FD (MFD) dryers and put them into practical use.

Key Words :

凍	結	乾	燥	Freeze drying
真	空	乾	燥	Vacuum drying
攪	拌	技	術	Mixing technology
健	康	食	品	Health foods

まえがき

粉体乾燥には真空乾燥の他、熱風・噴霧・流動層乾燥等、様々な方法があり、これらは品質への影響や乾燥時間等を考慮して選定される。

真空乾燥では近年、洗浄性・粉体封じ込め性・コンタミレス性等のGMP要求がますます高まり、缶内に吸引管を持たない当社のコニカルドライヤ(N-CDB)は優れた洗浄性からコンタミレス機器として、医薬品粉体乾燥向けを中心に納入実績を伸ばしている(図1)¹⁾。

また、乾燥製品の熱劣化防止策として低温乾燥を検討するケースが増加し、製品の多様化あるいは高品質化ニーズが伺える。ただし、低温乾燥は加熱源から与えられる熱量が少なく、乾燥に長時間を要し、乾燥コストが大幅に増加してしまう。品質保持面で優れた凍結乾燥も、乾燥時間が「日」単位となることから、現状、復水性を重視する即席食品や製品単価の高い注射剤等に用途が限定されている^{2)~4)}。実際に、ラボ試験結果が良好でも、生産コスト等からスケールアップを断念するケースは少なくない。

当社では現在、真空乾燥機(N-CDB, PV mixer)を用いた攪拌式凍結乾燥(MFD)により、凍結乾燥プロセスの生産性向上について検討中である。本稿では、その一部を紹介する。

1. 凍結乾燥

1.1 乾燥原理と用途

凍結乾燥は、固体(氷)から気体(水蒸気)への状態変化(昇華)を利用した乾燥方法である。水の

状態図を図2に示す。水の沸点は、1気圧で100℃、減圧時は平衡蒸気圧に応じて降下する。真空乾燥では一般的に、約 $10^3 \sim 10^4$ Paに圧力を制御して乾燥を行うが、凍結乾燥では液相が存在しなくなる三重点以下の領域に圧力を制御する。凍結水を除去する1次乾燥と、吸着水を除去する2次乾燥に分類でき、乾燥初期から段階的に温度を上げて乾燥を進行させる。

凍結乾燥品は風味を保ち、かつ多孔質で復水性に優れるため、乾燥食品等で広く普及している。また、熱劣化や組織破壊が少なく、各種機能性成分等の保持に適しており、注射剤やバイオ医薬品分野では不可欠な製造技術となっている^{5), 6)}。その他、生菌・酵素のような弱熱性原料への適用も検討されている⁷⁾。

1.2 産業用機器

凍結乾燥には、棚式凍結乾燥機が用いられる。一般的な製造フローを図3に示す。棚式凍結乾燥機は加熱棚段と原料トレイを備えた乾燥室と付帯設備から構成され、付帯設備にはコールドトラップ、真空ポンプ、温調設備を備える。バルク原料はトレイに広げた状態で、液状原料は型に流込み凍結させた後、加熱棚段へ移す。大型機では、凍結庫から乾燥機へガイドレールを設置し、専用トロッコでトレイを移送することができる。機器サイズは棚面積が 0.2 m^2 程度のラボ機器から 300 m^2 の大型機までであるが、処理量や運転時間は処理品ごとに異なるため、一概に棚面積が生産量に比例するとはいえない。製品最

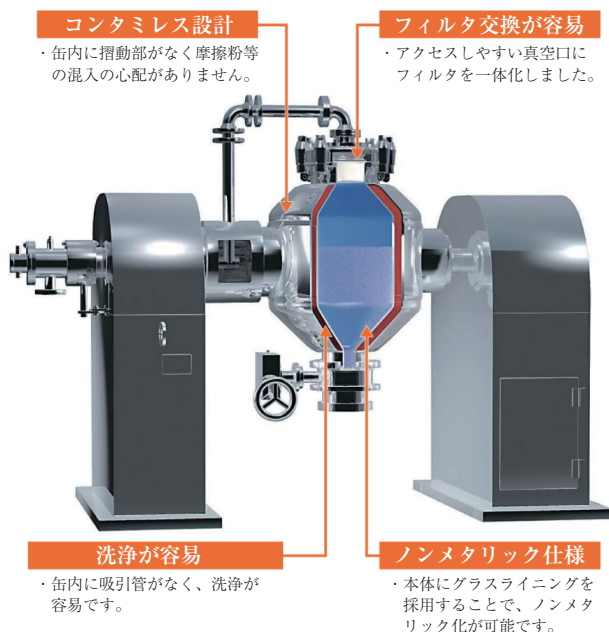


図1 クリーンドライヤ N-CDB の特長

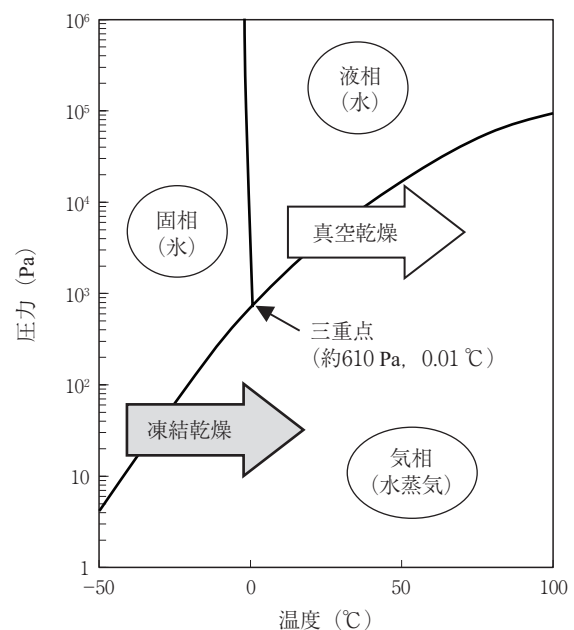


図2 水の状態図

終形状が粉末の場合、トレイから乾燥片を取出し、さらに粉砕機で粉末化して回収する。一方、注射製剤等の医薬品を取扱う機器では、専用バイアル瓶への薬液充填から乾燥後の打栓まで自動化される等、食品仕様と大きく異なっている。

棚式凍結乾燥機の伝熱方式を図4-aに示す。乾燥に必要な熱は、加熱棚段からトレイを介して凍結層に供給される。乾燥によって生じた昇華蒸気は乾燥に伴って乾燥品の内部から外部へ拡散するため、

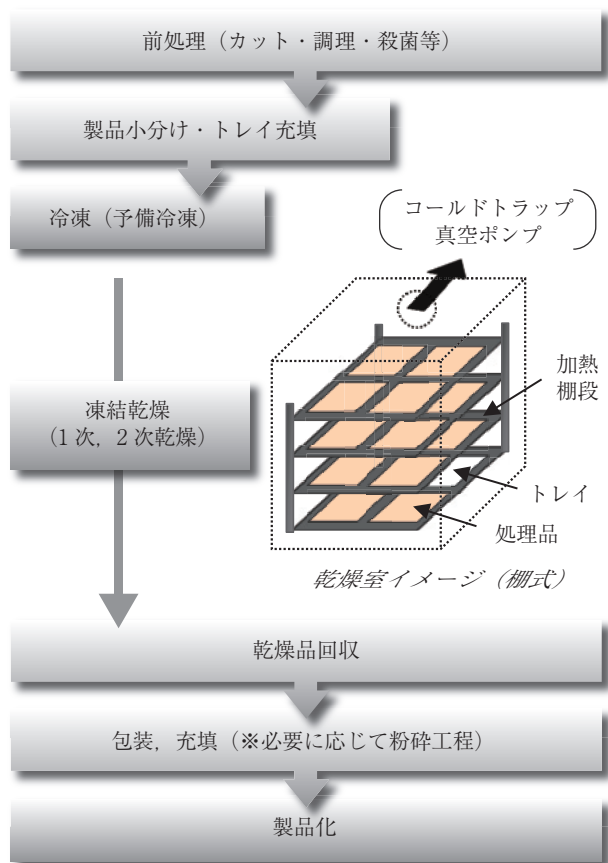


図3 凍結乾燥品の製造フロー

乾燥層が蒸気の拡散抵抗となる(図4-b)。昇華速度 \gg 拡散速度の状態では乾燥が進むと、昇華蒸気が製品内部で局所的に滞留し、圧力が三重点を超えて製品が再融解する可能性が高まる。これはコラプス(Collapse)と呼ばれる現象で、凍結乾燥の速度が制限される要因となる(図4-c)。

棚式(静置式)凍結乾燥は古くから確立された技術ではあるが、乾燥条件等のノウハウ化、プログラム化された運転管理を必要とする「難しい」乾燥方法でもあり、乾燥時間、製品回収性や洗浄作業性に改善要素を抱える他、機器や運転コストの高さが指摘されている^{8), 9)}。

2. 当社製真空乾燥機を用いた凍結乾燥

2.1 攪拌式(非静置式)凍結乾燥の特長

当社では現在、真空乾燥機を用いた攪拌式凍結乾燥(MFD: Mixer-type FD)を検討している。MFDの伝熱方式を図5に示す。凍結粉体を混合・攪拌し

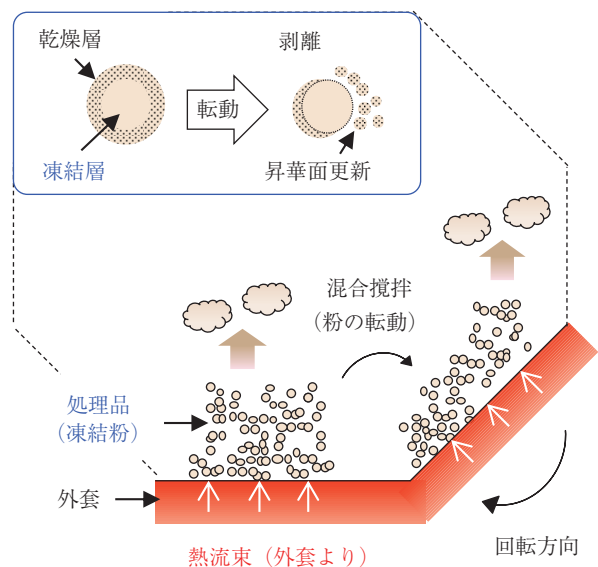


図5 攪拌式凍結乾燥機(N-CDB)における昇華状態の概念図

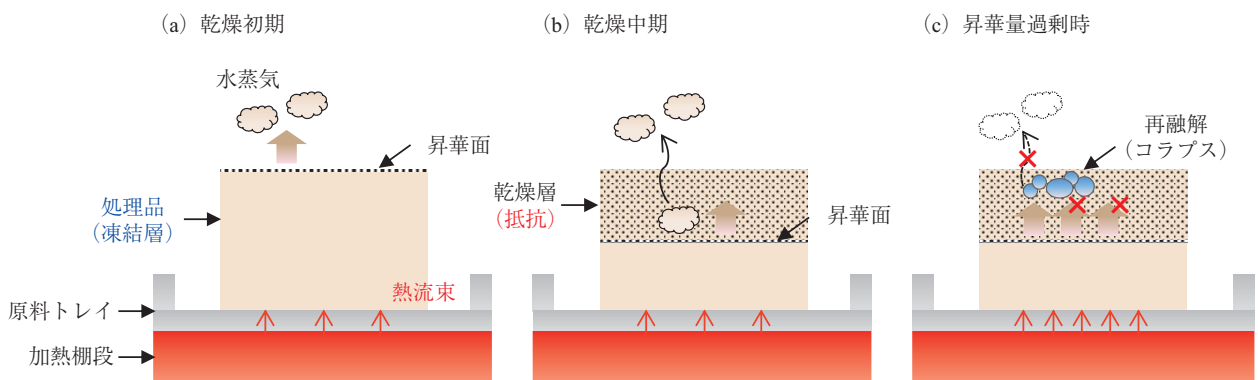


図4 棚式凍結乾燥機における昇華状態の概念図

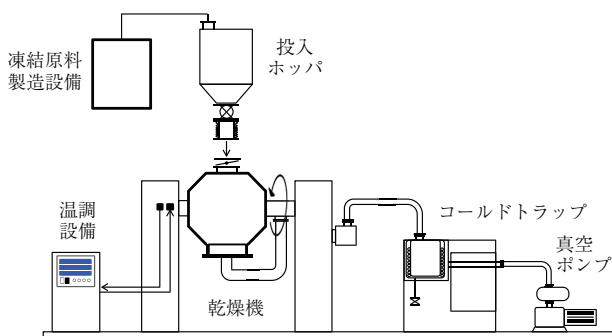


図6 MFDのプロセスフロー



写真1 小型N-CDBテスト機

表1 攪拌式凍結乾燥テスト機の仕様

項目	機器仕様
乾燥機 温調設備 コールドトラップ	小型3L_N-CDBテスト機 冷却水循環装置* (-20℃~20℃), EYELA製 FDU-2110 (-80℃、捕水量3L), EYELA製
真空排気系	0.75kW油回転式真空ポンプ, 神港精機(株)製 0.75kWメカニカルブースタ, 神港精機(株)製

表2 小型N-CDBテスト機を用いた凍結乾燥条件

試料種類	山芋	デキストリン溶液	レモン
原料水分率 (%)	71.7	89.6	88.2
処理量 (g)	800	400	400
加熱温度 (℃)	-20~20	-20~20	-20~10
試験時間 (h)	24	14	16

ながら乾燥することで、

- 1) 粒子表面からの乾燥
- 2) 伝熱面更新による伝熱促進
- 3) 昇華蒸気の拡散抵抗低減

を図るものである。伝熱面は混合・攪拌によって常に更新され、昇華蒸気が拡散しやすくなることで乾燥が促進される。また、棚式や輻射式よりも熱の伝達効率が高いため、乾燥温度を低温化して熱劣化を防ぐことができる。その他、真空乾燥機が本来持つ優れた洗浄性により、バッチ間作業時間の短縮が可能である。

2.2 プロセスフローの概要

MFDのプロセスフローを図6に示す。基本的なフローは棚式と同様であるが、MFDは予備凍結庫の代わりに凍結粉末(水滴状)を作る前処理工程を必要とし、原料種によって凍結粉碎・凍結噴霧等を

使い分けて、乾燥試料(凍結粉)を製造する。乾燥後の製品は機器排出口から回収可能で、必要に応じ後段に設けた精密粉碎工程に直接送ることも可能である。

3. 真空乾燥機の適用性評価

3.1 試験方法

試験に使用した機器を表1と写真1に、試料と乾燥条件を表2に示す。試験には、代表品として山芋とレモン、賦形剤(保護材)として利用されるデキストリンを用いた。各原料を液体窒素で凍結させ、ドライアイス粉末と混合した状態でミル粉碎することで凍結粉末試料とした。その後、試験直前まで-60℃のフリーザで保管した。

試験では、事前に予備冷却した乾燥機に試料を投入した後、真空ポンプで排気を開始し、凍結乾燥を開始した。攪拌条件は試料の混合状況を観察して調

整し、加熱条件は試料温度と乾燥機内の真空度をモニタリングすることで凍結乾燥領域を逸脱しないよう調整した。食品で菌等が繁殖しないと言われる10 wt%以下の到達含水率を目標とし、品温が加熱温度に漸近していく様子から乾燥終点を判断した。

3.2 試験結果

試験結果を表3に示す。乾燥による大幅な体積減少とともに、いずれの試料も24 h以内に10%以下の水分率まで乾燥粉末化することができた。また、N-CDB内での混合状況は真空乾燥時と同等で伝熱面の更新が促進されていることを確認した。コールドトラップの水分捕水量が増加するにつれ、品温が上昇して加熱温度に漸近した。デキストリン乾燥時には、機器壁面に若干の付着が観られたが、焦付きや固着する様子は観られず、容易に回収可能であった。

乾燥品を評価した結果、レモンでは、柑橘系の香りが濃縮され、山芋とデキストリンは復水性も良く原料と遜色ないことを確認した。さらに、山芋では、熱風乾燥時に失われる粘性や曳糸性を再現することができ、高品質な乾燥品が得られた。

3.3 MFD (攪拌式凍結乾燥) 結果の考察

糖分や溶質が多く、凍結温度 (T_g: ガラス転移温度) が低いレモンは、山芋やデキストリンよりコラプスしやすい性質を持つが、MFDにより昇華蒸気の拡散が促進され、コラプスが抑制されたと推察

される。図7に蒸気圧線図を示す。T_gが低い原料ほど融解しやすく、棚式凍結乾燥機の場合、処理品によって10 Pa以下の真空度が要求されるケースもある。MFDについては、品目ごとに適切な操作真空度を見定める必要はあるが、昇華蒸気の拡散抵抗が小さいため、操作真空度が広がっている可能性がある。

今回の試験では、1次乾燥を-20℃から-10℃、2次乾燥を5℃~20℃の範囲で実施した(表1-*)。

いずれの試料も24 h以内に水分率10%以下まで乾燥できたが、1次乾燥の加熱温度と2次乾燥の切替時期を最適化すれば、MFDによる乾燥時間の短縮

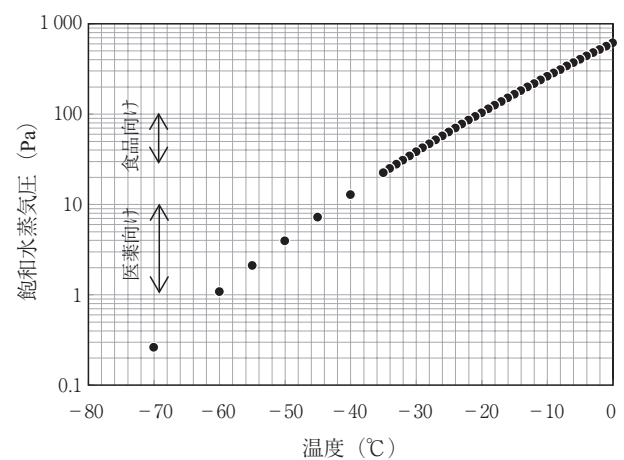




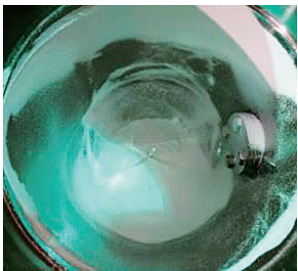
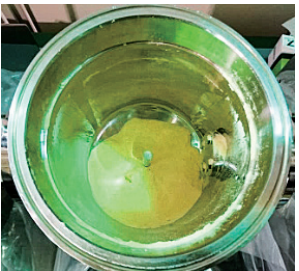


図7 低温域における飽和蒸気圧線図

表3 小型N-CDBテスト機を用いた凍結乾燥試験結果

試料		山芋	デキストリン溶液	レモン
機器内部の写真	乾燥前			
	乾燥後			
乾燥後水分率 (%)		9.5	3.6	8.2

が可能と考える。また、乾燥後の製品回収性や洗浄性に優れ、バッチ間作業時間の短縮につながるものと推察される。

一方、同様の試験を通じ、PV mixerを用いてもMFDが可能であることを確認した。ただし、攪拌翼と粉体間に攪拌熱（摩擦熱）が生じるため、乾燥速度や粒子への影響を詳細に考察する必要がある。

む す び

本稿では、当社の真空乾燥機メニューを用いた攪拌式凍結乾燥（MFD）の検討について紹介した。

小型 N-CDB, PV mixer テスト機での検証を通じ、真空乾燥機を凍結乾燥に適用可能なことを確認した。また、静置式に比べ運転条件（温度・真空度）の範囲が広く、乾燥時間短縮が可能なが示唆されており、これらは生産コストの低減につながるものと考えられる。今後、MFDの機器仕様を確立し、実サンプルや顧客テストを通じてMFDの製品化を目指す。また、食品素材から弱熱性原料を扱う健康食品や機能性表示食品等への適用に際し、単なる乾燥時間の短縮だけでなく、栄養成分の維持等、高品質化への作用についての検証や、これまで凍結乾燥

が検討されなかった機能化学品等への適用を検討していきたい。

[参考文献]

- 1) 竹井一剛ほか：クリーンドライヤ「N-CDB」, 神鋼環境ソリューション技報, Vol.11 (2014), p.30-36
- 2) 荒木徹也ほか：食品凍結乾燥の基礎知識, 冷凍, Vol.83 (2008), p671-677
- 3) 中川究也：凍結乾燥の基礎と実務への応用 プロセスの最適化に向けた数学モデルの解法と使い方, 情報機構 (2016)
- 4) 大竹聡敏ほか：凍結乾燥 創薬への応用 (前編), *Pharm Tech Japan*, Vol.30 (2014), p235-246
- 5) Julia Christina Kasper *et.al* : Recent advances and further challenges in lyophilization, *Eur J Pharm Biopharm*, Vol.85 (2013), p162-169
- 6) Robert H. Walters *et.al* : Next Generation Drying Technologies for Pharmaceutical Applications, *J Pharm Sci*, Vol.103 (2014), p2673-2695
- 7) 阿部秀飛：フリーズドライ技術の発展 フリーズドライ乳酸菌の特性とその製造方法, 月刊フードケミカル, Vol.31 (2015), p.42-45
- 8) 中村孝士：真空凍結乾燥について, 日本醸造協会誌, Vol.99 (2004), P93-99
- 9) 林弘通：食品の乾燥 (3) 真空凍結乾燥と噴霧乾燥の特長と問題点, 調理科学, Vol.25 (1992), p172-181

国内最大級のガス精製装置の建設 鳥羽水環境保全センター 汚泥消化タンク機械設備工事

鳥羽水環境保全センターは西日本最大の下水処理場であり、京都市上下水道局より、2014年10月に受注した本工事は、ガス精製装置×2基および球形ガスホルダ×2基を主要機器とした建設工事で消化タンクで発生する消化ガスを高純度のガスにする設備です。ガス精製装置に関しては神戸市内ほかに複数の納入実績がありますが、これまでの最大処理能力は330 Nm³/hr に対し、今回納入の処理能力は600 Nm³/hr と大幅なスケールアップとなりました。2016年6月に試運転にてスケールアップの設計検証を行い、2016年7月から京都市にて供用を開始しメタン濃度97%以上で運転を継続しております。

消化ガスの主成分は、メタン（約65%）、二酸化炭素（約35%）、硫化水素等からなります。ガス精製装置の基本原理は、消化ガスの圧力上昇に伴いメタンと二酸化炭素、硫化水素の水への溶解度の差を利用し、消化ガス中に含まれる不純物である二酸化炭素、硫化水素を除去し、メタンの高純度化（97%以上）するもので「再生可能なエネルギー」を生産できる技術で「エネルギー循環型社会」に貢献しております。

工事の概要

- ・客先名：京都市
- ・工事名：鳥羽水環境保全センター 汚泥消化タンク機械設備工事
- ・工期：2014年10月10日～2016年6月30日
- ・設備能力：ガス精製装置600 Nm³/hr × 2基、球形ガスホルダ400 m³ × 2基（幾何容量）

・ガス性状：消化ガス			精製ガス	
メタン	約65%		メタン	97%以上
二酸化炭素	約35%	→	その他	3%以下
硫化水素	約1000 ppm		硫化水素	0.1 ppm 以下
			露点	-51℃以下
			シロキサン	1.0 mg/Nm ³ 以下



ガス精製装置 外観写真

(株)神鋼環境ソリューション登録特許一覧 (2016年4月1日～2017年3月31日まで)

No.	出願番号	出願日	登録番号	登録日	発 明 の 名 称	出 願 人
1	2012-124670	2012年5月31日	5912878	2016年4月8日	水素酸素発生装置, 及び水素酸素発生装置の操作方法	(株)神鋼環境ソリューション
2	2014-141848	2014年7月10日	5918810	2016年4月15日	廃棄物処理設備, 及びその集塵装置の保温方法	(株)神鋼環境ソリューション
3	2012-135415	2012年6月15日	5931597	2016年5月13日	攪拌装置	(株)神鋼環境ソリューション
4	2015-125556	2015年6月23日	5937258	2016年5月20日	放射性物質除去方法	(株)神鋼環境ソリューション
5	2015-131452	2015年6月30日	5937259	2016年5月20日	放射性物質除去方法, 及び放射性物質除去システム	(株)神鋼環境ソリューション
6	2015-134982	2015年7月6日	5937261	2016年5月20日	放射性物質除去方法, 及び放射性物質除去システム	(株)神鋼環境ソリューション
7	2013-051934	2013年3月14日	5940006	2016年5月27日	生物処理装置, 及び生物処理方法	(株)神鋼環境ソリューション
8	2013-066039	2013年3月27日	5940011	2016年5月27日	イオン交換塔の再生方法, 及びイオン交換装置	(株)神鋼環境ソリューション
9	2015-121669	2015年6月17日	5940716	2016年5月27日	スクリーポンプ, およびその製造方法	(株)神鋼環境ソリューション
10	2015-005062	2015年1月14日	5945610	2016年6月3日	コンベヤ	(株)神鋼環境ソリューション, 神鋼環境メンテナンス(株)
11	2012-171105	2012年8月1日	5947654	2016年6月10日	攪拌装置	(株)神鋼環境ソリューション
12	2013-223387	2013年10月28日	5947773	2016年6月10日	攪拌装置	(株)神鋼環境ソリューション
13	2012-035249	2012年2月21日	5956774	2016年6月24日	弁着脱装置	(株)神鋼環境ソリューション
14	2015-226777	2015年11月19日	5957591	2016年6月24日	水処理設備	(株)神鋼環境ソリューション
15	2016-021612	2016年2月8日	5968568	2016年7月15日	リグノフェノールの製造方法, 及びリグノフェノールの製造装置	(株)神鋼環境ソリューション
16	2015-033815	2015年2月24日	5974126	2016年7月22日	エネルギー回収装置, 及び廃棄物焼却設備	(株)神鋼環境ソリューション
17	2013-062853	2013年3月25日	5982314	2016年8月5日	水素酸素発生装置, 及び水素酸素発生装置の操作方法	(株)神鋼環境ソリューション
18	2014-060023	2014年3月24日	5998167	2016年9月2日	消化槽および消化槽内の汚泥排出方法	(株)神鋼環境ソリューション
19	2015-123748	2015年6月19日	5998254	2016年9月2日	消化処理装置, 及び消化処理方法	(株)神鋼環境ソリューション, (大)神戸大学
20	2016-020832	2016年2月5日	5999861	2016年9月9日	放射性物質除去方法, 及び放射性物質除去システム	(株)神鋼環境ソリューション

No.	出願番号	出願日	登録番号	登録日	発 明 の 名 称	出 願 人
21	2015-086023	2015年4月20日	6007282	2016年9月16日	排水処理方法, 及び排水処理装置	(株)神鋼環境ソリューション
22	2012-174788	2012年8月7日	6014409	2016年9月30日	飛灰の洗浄方法, 処理方法, 洗浄装置, 及び処理装置	(株)神鋼環境ソリューション, (学)福岡大学
23	2015-050818	2015年3月13日	6014700	2016年9月30日	微細藻類の培養方法, 及び微細藻類の使用方法	(株)神鋼環境ソリューション
24	2014-047515	2014年3月11日	6027042	2016年10月21日	消化槽の運転方法, 及び消化槽	(株)神鋼環境ソリューション
25	2015-001662	2015年1月7日	6030157	2016年10月28日	廃棄物搬送装置, 及びその運転方法	(株)神鋼環境ソリューション
26	2016-053937	2016年3月17日	6031204	2016年10月28日	アルカリ性廃水処理方法, アルカリ性廃水処理装置, 廃油処理方法, 及び廃油処理装置	(株)神鋼環境ソリューション
27	2013-099337	2013年5月9日	6031406	2016年10月28日	PCB 廃棄物処理施設の解体撤去方法	新日鉄住金エンジニアリング(株), (株)神鋼環境ソリューション
28	2014-031492	2014年2月21日	6039596	2016年11月11日	締結構造	(株)神鋼環境ソリューション
29	2013-150832	2013年7月19日	6044896	2016年11月25日	アルカリ金属溶出抑制ガラス容器, 及びアルカリ金属溶出抑制ガラス板, ガラス容器又はガラス板表面からのアルカリ金属溶出を抑制する処理方法	(大)東京工業大学, (株)神鋼環境ソリューション
30	2013-195704	2013年9月20日	6047473	2016年11月25日	水素・酸素発生装置	(株)神鋼環境ソリューション
31	2015-025991	2015年2月13日	6050848	2016年12月2日	放射性セシウム除去方法, 及び放射性セシウム除去システム	(株)神鋼環境ソリューション, (国研)国立環境研究所
32	2014-105057	2014年5月21日	6060110	2016年12月16日	スカム破砕機, 及びそれを備える消化槽	(株)神鋼環境ソリューション
33	2016-135626	2016年7月8日	6060305	2016年12月16日	ベルト式濃縮機, 及びその運転方法	(株)神鋼環境ソリューション
34	2012-017653	2012年1月31日	6061472	2016年12月22日	二段燃焼炉, 及び二段燃焼方法	(株)神鋼環境ソリューション
35	2015-036301	2015年2月26日	6062464	2016年12月22日	放射性セシウム除去方法, 及び放射性セシウム除去システム	(株)神鋼環境ソリューション
36	2016-168477	2016年8月30日	6077169	2017年1月20日	水素ガスの製造方法, 及びバイオガス水素化設備	(株)神鋼環境ソリューション
37	2014-033842	2014年2月25日	6093318	2017年2月17日	冷却塔用組立ユニット	(株)神鋼環境ソリューション
38	2014-104185	2014年5月20日	6100204	2017年3月3日	消化槽の運転方法, 及び消化槽	(株)神鋼環境ソリューション
39	2012-171104	2012年8月1日	6101015	2017年3月3日	化学反応装置の運転方法	(株)神鋼環境ソリューション
40	2014-018881	2014年2月3日	6105500	2017年3月10日	硫酸イオン, 及びホウ素を含有する排水の処理方法, 及び処理設備	(株)神鋼環境ソリューション

本 社 / 〒651-0072 神戸市中央区脇浜町1丁目4-78	☎ (078)232-8018 FAX(078)232-8051
〒651-0086 神戸市中央区磯上通2丁目2番21号(三宮ランドビル)	☎ (078)232-8018 FAX(078)232-8051
技術研究所 / 〒651-2241 神戸市西区室谷1丁目1-4	☎ (078)992-6500 FAX(078)997-0550
東京支社 / 〒141-8688 東京都品川区北品川5丁目9-12(ONビル)	☎ (03)5739-5800 FAX(03)5739-5821
〒141-0001 東京都品川区北品川5丁目9-11(大崎MTビル)	☎ (03)5739-5800 FAX(03)5739-5821
大阪支社 / 〒541-8536 大阪市中央区備後町4丁目1-3(御堂筋三井ビル)	☎ (06)6206-6751 FAX(06)6206-6760
九州支社 / 〒812-0012 福岡市博多区博多駅中央街1-1(新幹線博多ビル)	☎ (092)474-6565 FAX(092)441-4440
北海道支店 / 〒060-0004 札幌市中央区北四条西5丁目1-3(日本生命北門館ビル)	☎ (011)241-4647 FAX(011)241-5759
東北支店 / 〒980-0811 仙台市青葉区一番町1丁目2-25(仙台NSビル)	☎ (022)716-6651 FAX(022)263-2049
名古屋支店 / 〒451-0045 名古屋市中区名駅2丁目27-8(結晶ファームセントラルタワー)	☎ (052)581-9876 FAX(052)563-2313
播磨製作所 / 〒675-0155 兵庫県加古郡播磨町新島19	☎ (079)436-2500 FAX(079)436-2506
室蘭SD製造所 / 〒050-0055 室蘭市崎守町387-25	☎ (0143)50-3036 FAX(0143)50-3066
デュッセルドルフ事務所 / Berliner Allee 55, 40212 Düsseldorf Germany	☎+49-211-7792-0430 FAX+49-211-7792-0450
プノンペン事務所 / Soma Tower, 1st Floor, #2C, street 120, Sangkat Phsar Thmey II, Khan Daun Penh, Phnom Penh, Kingdom of Cambodia	☎+855-23-210-301 FAX+855-23-210-309

神鋼環境ソリューション技報 2017年度 Vol.14 No.1 通巻27号

〈本社〉株式会社神鋼環境ソリューション 〒651-0072 神戸市中央区脇浜町1丁目4-78

〈編集発行〉〒651-2241 神戸市西区室谷1丁目1-4 株式会社神鋼環境ソリューション 技術開発センター(神鋼環境ソリューション技報編集委員会事務局)

☎ (078) 992-6527 FAX (078) 992-6504 <http://www.kobelco-eco.co.jp>

〈編集委員〉編集委員長/田頭成能 委員/高橋円・細田博之・下梨孝・高橋伸也・丸山智裕・斉藤彰・青木勇・菊池雅彦・須田龍生・松本勝生

〈発行〉2017年9月15日印刷 2017年9月20日発行 年2回発行《禁無断転載》《発行人》横山英樹《印刷所》中村印刷株式会社



神鋼環境ソリューション

この用紙は、パルプを漂白するときに塩素ガスを使わない「無塩素漂白 (ECF)」という方法で作られています。