



目次	CONTENTS
1 <巻頭言> 環境ソリューションにおける生物学の重要性	
2 当社のメタン発酵技術	KOBELCO ECO-SOLUTIONS's Technology of Methane Fermentation
7 流動床式ガス化溶融炉技術	Technical Developments in MSW Gasification and Melting System
14 生物処理と膜処理のハイブリッド型 浄水処理システム	Water Purification System by the Collaboration of Biological Treatment and Membrane Filtration
19 硝化脱窒細菌の窒素負荷履歴を考慮した 新たな活性汚泥モデルへの展開	A New Concept of Activated Sludge Model Considering Nitrogen Loading on Nitrification and Denitrification Bacteria
25 静電気障害を防止する 導電性ガラスライニング (2) —その優れた静電気破壊防止効果—	"ECOGL-Electrically Conductive Glass Lining -2-" —The Excellent Static Electricity Destruction Prevention Performance—
30 グラスライニング製 pH 計用新型変換器	New Converter for Glasslined pH Sensor
34 グラスライニング製リアクター用 「GL 製新型温度センサー」の商品化	The Commercialization of "New Glass-lined Thermo Sensor" for Glass-lined Reactor
37 新型 HHOG 「高圧型水素サーバー」の商品化	Commercialization of a New Model of High-purity Hydrogen and Oxygen Generator "High Pressure Hydrogen Server"
43 室蘭 SD 製造所	Muroran Sodium Dispersion Production Plant
48 製品・技術紹介	

環境ソリューションにおける生物学の重要性



高知工業高等専門学校校長・大阪大学名誉教授

工学博士 **藤田 正憲**

Masanori Fujita

21世紀の望ましい技術者像として日本技術士会は、「社会の利益と環境の保全に貢献する」（技術士ビジョン21）を目標とすることが明記されている。日本機械学会の倫理規定では「人類の安全、健康、福祉の向上・増進と環境の保全」と記載され、日本電気学会は、「人類の安全、健康、福祉に貢献する」と同時に「技術的判断に際し、公衆や環境に害を及ぼす恐れのある要因については公表する」と記述している。さらに日本化学会は「人類の発展と地球生態系の維持とが共存できる社会を築く」と述べており、土木学会は「現代の世代は未来の世代の生存条件を保証する責務があり、自然と人間を共存させる環境の創造と保証」を目指し、日本建築学会は「地域における固有の歴史と伝統と文化を尊重し、地球規模の自然環境と培った知恵と技術を共生させること」を盛り込んでいる。このように21世紀の技術者は自然・生態系との共存・共生を目標とし、それを実現させるために環境の保全に貢献することが望まれている。即ち、生物・生態学に裏づけされた環境認識が21世紀の技術者にとっていかに重要であることを示唆している。

国の施策でも中央環境審議会より「21世紀環境立国戦略」が発表（2007年6月）され、環境と経済が両立した「持続可能な社会」の構築を目指すことが打ち出された。具体的には脱温暖化（低炭素）社会、循環型社会、自然共生型社会の構築を目標とし、本戦略を推進するための今後1、2年で着手すべき重要な8つの戦略が示された。この戦略の多くは生物学を基礎とする地球環境の深い認識が必要であることを示している。8つの戦略の1つに「環境・エネルギー技術を中心とした経済成長」が盛り込まれ、環境ソリューション技術による経済成長が重要であることを示した。筆者は先年バイオ環境工学を著したが、その中で生物学を基礎とした環境ソリューション分野を提示した。それを体系化すると、①生物による水・廃棄物処理分野②生物による汚染土壌・地下水の修復分野③環境計測・生物多様性解析などの分野④資源・エネルギーの創生分野⑤環境にやさしい技術・社会を創生する分野となる。具体的には、生物学的排水処理、植物による水質浄化と資源回収、バイオレメディエーション、バイオアッセイやDNA解析、メタン・水素発酵、バイオエタノール生産、コンポスト、ポリ乳酸・凝集剤などバイオマス由来の高分子化合物生産など、枚挙に暇がない。

しかし、現実には中・高のみならず大学でも生物学教育は片隅に追いやられている。筆者は、せめて理工学基礎として生物・生態学を重視する環境が生まれ、たとえ社会人になってからでも遅くはないので、生物学を習得し、深い環境認識に裏づけされた21世紀に望ましい技術者が多数輩出されることを期待している。

当社のメタン発酵技術

KOBELCO ECO-SOLUTIONS's Technology of Methane Fermentation



技術開発本部
水・汚泥技術開発部 汚泥処理室
川 嶋 淳
Jun Kawashima

資源量が有限で地球温暖化の原因となる化石燃料に替わり、バイオマスからのエネルギー回収技術が脚光を浴びている。当社は生ごみ、畜糞、汚泥等のバイオマスからメタンガスの形でエネルギーを回収・再利用するメタン発酵技術の開発、実用化に注力しており、これまでに2件の実績を有している。本稿では、これらの概要について報告する。

Biomass draws increasing attention as the alternative energy source to fossil fuel that is finite and causes global warming.

We have been focusing on the development of methane fermentation technology for energy recovery from biomass such as garbage, livestock excreta, sludge, and so on.

And we have achieved two deliveries of methane fermentation plant so far.

This article reports on the outlines of technology and these plants.

Key Words :

メタン発酵
中温発酵
高温発酵
バイオガス
バイオマス
有機性廃棄物
バイオマス発電

Methane fermentation
Mesophilic fermentation
Thermophilic fermentation
Biogas
Biomass
Organic waste
Biomass power generation

まえがき

21世紀は資源循環の世紀といわれている。有限かつ地球温暖化の原因となる化石燃料に替わる再生可能でクリーンなエネルギー資源として、バイオマスの利活用が脚光を浴びている。バイオマスとは、生物資源（バイオ/bio）の量（マス/mass）をあらわし、エネルギー源として再利用できる、動植物から生まれた有機性の資源のことである。¹⁾

政府は平成14年12月に「バイオマス・ニッポン総合戦略」を閣議決定し、国を挙げてバイオマス利活用を推進していく強い意思表明を国内外に示してい

る。具体的な取組みとして、市町村を対象とした「バイオマスタウン構想」を掲げ、広く地域の関係者の連携の下、バイオマスの発生から利用までが効率的なプロセスで結ばれた総合的利活用システムが構築され、安定的かつ適正なバイオマス利活用が見込まれる地域に対しては積極的な補助金・交付金支援をおこなっている。

一方、「家畜排せつ物の管理の適正化および利活用の促進に関する法律（家畜排せつ物法）」（平成11年11月施行）や、「食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律（食品リサイクル法）」（平成13年5

月施行)等により、バイオマス発生箇所の当事者である畜産農家や食品事業者に対する法規制が厳しくなっており、従来のような「流す、捨てる、放置する」といったバイオマス処分ができない状況になってきている。

バイオマス利活用手段として、メタン発酵技術が注目されている。メタン発酵は、有機性廃棄物からバイオガス(メタン濃度約60%)を取り出し、エネルギーとして再利用できる技術である。これらの背景のもとに、当社はメタン発酵技術の開発と、設備の受注に注力しており、2003年にコープこうべ殿向け、2006年に大分県日田市殿向けのメタン発酵設備を納入している。本稿では、当社のメタン発酵技術と、2件の受注実績について紹介する。

1. メタン発酵技術の概要

メタン発酵は、嫌気性条件下で有機物が多様な微生物の代謝作用によりメタンと二酸化炭素に分解される現象である。従来、広くおこなわれてきたのは下水処理場等の大型排水処理設備から発生する余剰汚泥を長時間かけて分解、減量化する技術で、嫌気性消化ともいわれている。メタン発酵によりこれまで廃棄・放置処分されていたバイオマスの適正処理や減量化が促進され、発生したバイオガスをエネルギーとして再利用することができる。^{2), 3)}

メタン発酵における物質変換の概要を図1に示す。原料の対象となるバイオマスとしては、生ごみ、家畜排泄物、排水処理汚泥のほか、食品・飲料・醸造工場から発生する有機性廃棄物等が挙げられる。これらバイオマスに含まれる高分子有機物は、まず加水分解等により低分子の有機酸に分解され(酸発酵)、その後メタン生成細菌の働きによりメタンと二酸化炭素が生成される(メタン発酵)。酸発酵とメタン発酵はそれぞれ異なる細菌種が関与する反応であるため、工程としては二段の発酵形式をとっているが、メタン発酵槽内でも同時進行するため、設備的には区別されないケースも多い。メタン発酵後は、メタンと二酸化炭素を主体とするバイオガスと消化液が発生する。消化液は海外では液肥として利用されるケースが多いが、日本国内では臭気や含まれる窒素・塩分等の問題から農地還元は困難であり、ほぼ全量を排水処理し、下水もしくは河川放流する。消化液中の固形物残渣および排水処理設備から発生した余剰汚泥は堆肥化して再利用することが多い。

メタン発酵は、発酵温度により高温(50~60℃)と中温(30~40℃)に分けられる。中温発酵にくらべて高温発酵の方が約2倍有機物分解速度が速い

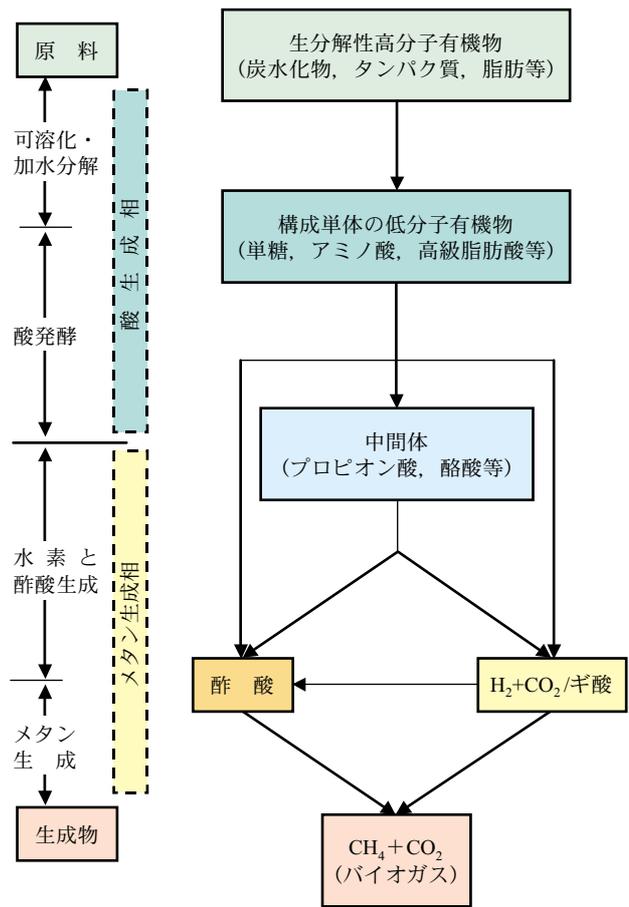


図1 メタン発酵における物質変換の概要

ため、短時間処理やメタン発酵槽の小型化には有利であるが、高温メタン発酵は有機物負荷の変動や高濃度のアンモニアによる阻害影響を受けやすいため、原料の種類や質・量の変動を十分検討したうえで高温・中温のどちらの方式を採用するかを決定する。

また、メタン発酵は原料の含水率の違いにより乾式(固形物濃度20~40%)と湿式(4~12%)に分けられる。乾式メタン発酵は木質や紙等の含水率の低いバイオマスが原料の主体となる。湿式メタン発酵は生ごみ、家畜排泄物、汚泥等、広範囲のバイオマスが原料の対象となる。日本国内では一般的に木質バイオマスや紙ごみの安定的な供給が困難であるため、湿式メタン発酵が広く導入されている。当社の実績もすべて湿式メタン発酵方式である。

2. 当社のメタン発酵設備

当社はこれまでに2件のメタン発酵施設納入実績を有する。以下に各施設の概要を紹介する。

2.1 コープこうべ殿向けメタン発酵設備

2.1.1 設備概要

2003年10月に生活協同組合コープこうべ殿向けにメタン発酵設備第一号機を納入した。食品工場から

発生する食品廃棄物を原料として、バイオガス発電をおこなう施設である。⁴⁾ コープこうべ殿向けメタン発酵設備の全景を図2に、食品廃棄物処理設備フローを図3に示す。

本食品廃棄物処理設備は生ごみ破袋分別設備、メタン発酵設備、エネルギー利用設備からなり、これらの設備におから乾燥設備、ビニールごみの圧縮減容保管設備等が併設されている。排水処理設備は既設設備を流用している。メタン発酵は高温方式（55℃）を採用している。生ごみ5 t/dを処理し、発生



図2 コープこうべ殿向けメタン発酵設備 全景

させたバイオガスで発電をおこない、えられた電力は工場内で利用する。

2. 1. 2 生ごみ処理の流れ

工場から発生した生ごみは計量後、生ごみ破袋分別設備に投入され、包材を分離する。分離された包材は圧縮減容された後、場外処分される。生ごみは破碎後、計量データをもとにメタン発酵に適した濃度に希釈され、原料槽に貯留される。調整された生ごみスラリーは定量的にメタン発酵槽に移送される。

メタン発酵槽は有効容積180 m³であり、計画滞留時間は10日間である。温水ジャケットにより55℃に維持されており、有機物をメタン発酵してバイオガスを発生させる。バイオガスは、乾式脱硫塔にて脱硫後、ガスホルダーに貯留される。貯留されたバイオガスはガスエンジン（60 kW×1台）に送られ、発電をおこなう。発生した電気は約6割がメタン発酵設備で使用され、余剰分は工場内で利用される。余剰バイオガスは、蒸気ボイラの燃料として使用される。

メタン発酵槽で発生した消化液は、既設の工場排水処理設備にて嫌気処理、好気処理され、下水道放流される。汚泥処理には汚泥減量化プロセス（エステプロセス[®]）が組込まれている。メタン発酵槽に併設された可溶化槽に排水処理設備から発生した余

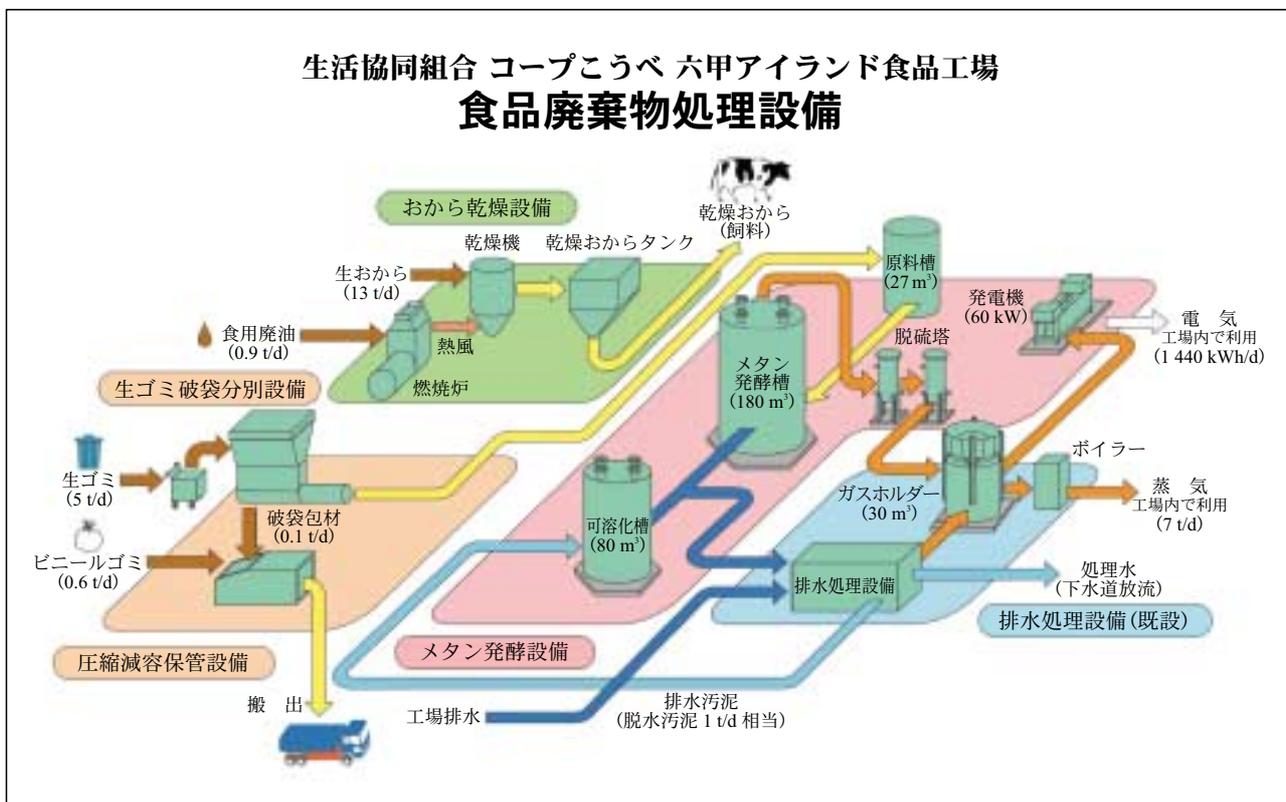


図3 コープこうべ殿向け食品廃棄物処理設備 フロー図

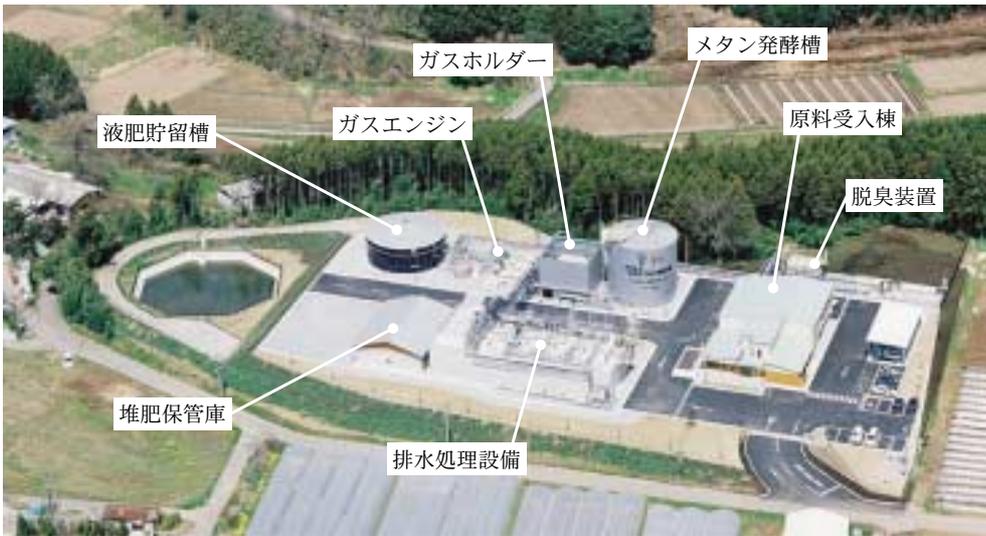


図4 日田市バイオマス資源化センター 全景

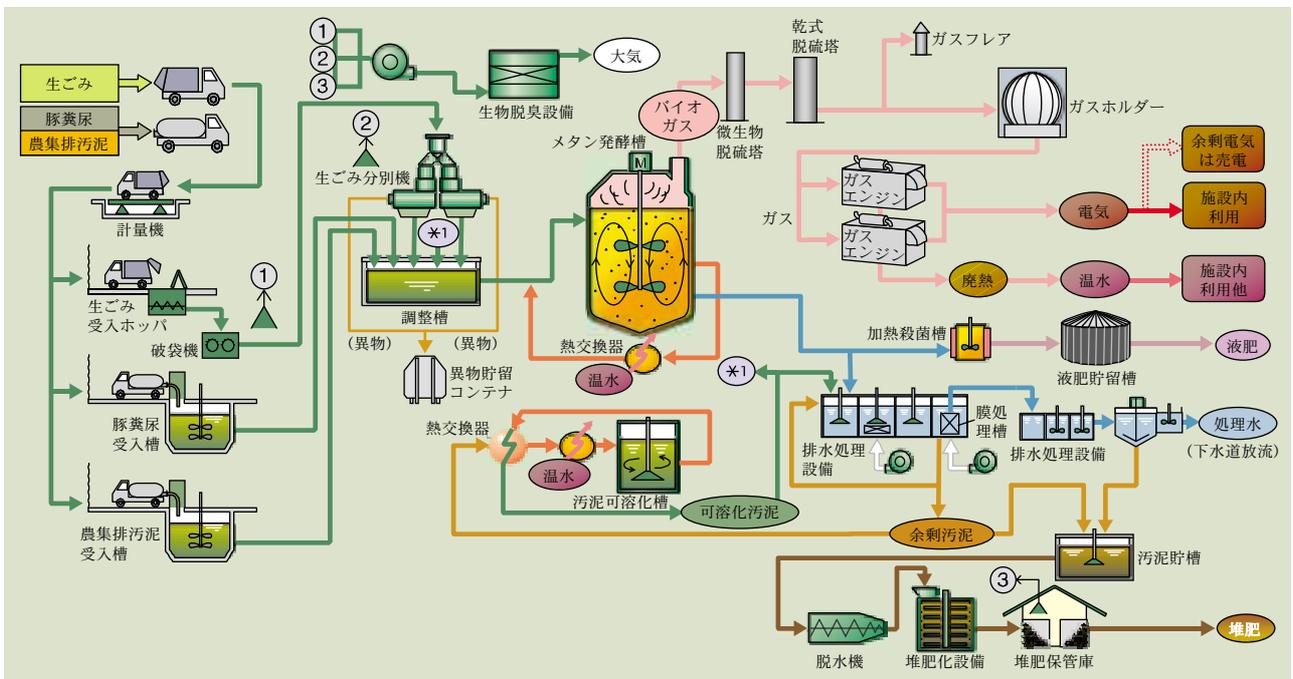


図5 日田市バイオマス資源化センター 処理フロー

剰汚泥が投入され、ここで好熱菌の生成する酵素の働きで可溶化される。可溶化汚泥は再度排水処理設備に戻されることで生物的な分解が進み、汚泥が減量化される。

2. 1. 3 設備導入の効果

メタン発酵を中核とする食品廃棄物処理設備を導入したことで、生ごみからのエネルギー回収や、廃棄物処理費用削減が可能となり、年間約8700万円のコスト削減効果がえられている。また、食品リサイクル法に定められた食品廃棄物の再生利用率20%以上を達成しており、法規制に対応した環境改善を実現している。

2. 2 日田市バイオマス資源化センター メタン発酵設備

2. 2. 1 設備概要

2006年4月に日田市殿向けにメタン発酵設備第二号機を納入した。メタン発酵設備は原料受入量80t/d規模の大型設備である。市内から発生する豚糞尿、生ごみ、農業集落排水処理汚泥等を原料として、バイオガス発電、液肥および堆肥製造をおこなうバイオマスのトータルリサイクル施設である。^{5), 6)} 日田市バイオマス資源化センターの全景を図4に、設備フローを図5に示す。

本施設は原料受入設備、メタン発酵設備、ガス貯

留設備、エネルギー利用設備、液肥貯留設備、堆肥化設備、排水処理設備、脱臭設備からなる。メタン発酵施設の計画規模は豚糞尿50 t/d、生ごみ24 t/d、農集排汚泥6 t/dの合計80 t/dである。メタン発酵で発生させたバイオガスで発電をおこない、えられた電力は施設内の自給に利用する他、余剰電力は売電する。メタン発酵は中温方式（35℃）を採用している。メタン発酵槽から発生する消化液の一部を液肥として利用し、その他は排水処理を経て下水道に放流する。また、排水処理設備から発生する固形物残さは堆肥化して有効利用する。

2.2.2 バイオマス処理の流れ

豚糞尿は専用のバキューム車もしくはタンク車にて、生ごみはパッカー車にて、集排汚泥は運搬委託業者のバキューム車にて搬送され、計量機で重量測定がおこなわれる。豚糞尿および集排汚泥は専用のスクリーンを通過して大型の固形物を分離後、それぞれ糞尿受入槽、集排汚泥受入槽に投入され、ポンプにて定量的に後段の調整槽に移送される。生ごみは受入ホッパに袋詰め状態で投入された後、破袋機、破碎分別機を経てビニール袋や発酵不適物を異物除去後、調整槽に投入される。調整槽で混合され、スラリー化した原料はカッターポンプでさらに細分化され、定量的にメタン発酵槽に移送される。

メタン発酵槽は有効容積1900 m³であり、計画滞留時間は24日間である。熱交換器への汚泥循環により35℃に維持されており、有機物をメタン発酵してバイオガスを発生させる。バイオガスは微生物脱硫装置で硫化水素を粗取り後、乾式脱硫塔にて仕上げの脱硫をおこない、ガスホルダーに貯留される。貯留されたバイオガスはガスエンジン（170 kW×2台）に送られ、発電をおこなう。発生した電気は場内設備に利用されるが、余剰分は売電にまわされる。発電時の廃熱でえられる温水は、メタン発酵槽の加温等に利用される。ガスホルダー内圧が一定以上になった場合、バイオガスの一部はガスフレアにて燃焼処分される。

メタン発酵槽で発生した消化液の一部は加熱殺菌槽で殺菌後、液肥貯留槽にて貯留され、液肥として農地散布される。残りの消化液は、スクリーンにて夾雑物を除去した後、膜分離活性汚泥法による排水処理設備で処理がおこなわれる。本設備は、余剰汚泥を極力減量化することを目的として、好熱性細菌による汚泥減量化プロセス（エステプロセス[®]）を組んでいる。消化液は硝化脱窒、固液分離、凝集沈殿リン除去を経て下水道放流水質まで処理後、下

水道放流されている。

2.2.3 設備導入の効果

現在、計画原料である豚糞尿、生ごみ、農集排汚泥に加えて、焼酎粕の受入れをおこなうことで、場内設備電力自給率はほぼ100%になっており、売電実績もあがりつつある状況である。

バイオマス資源化センターの稼動に合わせて日田市では生ごみの分別収集を実施しており、収集可燃ごみ量は分別前後の1年間で3418トン、前年度比で31%減量することができた。また、ごみの焼却量減少にともない、二酸化炭素の排出量を4096トン/年抑制したと試算される。⁷⁾

当センターは農林水産省主催の平成18年度バイオマス利活用優良表彰九州ブロックにおいて、農林水産省農村振興局長賞を受賞（2007年1月）、また、大分県地球温暖化防止活動推進センターが主催する「おおいた温暖化対策コンテスト」実施部門において、県知事賞を受賞（2007年9月）した。バイオマスの利活用と、地球温暖化防止に貢献する施設として高い評価をえている。

むすび

当社のメタン発酵技術と実績について紹介した。メタン発酵技術はバイオマスの利活用技術として非常に有効な技術である反面、消化液が液肥として利用困難である日本国内では排水処理設備が大型化する傾向があり、これが普及につながらない課題となっている。今後、本課題解決のために積極的な開発に取り組んでいく所存である。

当社は環境ソリューション企業として幅広い環境技術を保有している。今後の取組みとして、メタン発酵技術と廃棄物処理技術、消化ガス精製技術等の組み合わせにより、独自性の高い提案活動を展開していきたいと考えている。

【参考文献】

- 1) バイオマスハンドブック、(社)日本エネルギー学会 [編] (2002)、p.2
- 2) 李玉友：メタン発酵システムの基礎、メタン発酵処理システムの設計法と運転管理・トラブル対策講習会テキスト (2007)、p.2
- 3) メタン発酵利活用施設技術指針 (案)、農林水産省農村振興局整備部農村整備課監修、(社)地域資源循環技術センター発行 (2005年8月)、p.3-1~3-19
- 4) 宮本武、隅晃彦：神鋼環境ソリューション技報、Vol.1、No.1 (2004)、p.49
- 5) 神鋼環境ソリューション技報、Vol.3、No.1 (2006)、p.34
- 6) 川嶋淳、山下哲生、宇良伸之：神鋼環境ソリューション技報、Vol.4、No.1 (2007)、p.40
- 7) 広報ひた、2007、No.926、日田市発行 (2007)、p.17

流動床式ガス化溶融炉技術

Technical Developments in MSW Gasification and Melting System



技術開発本部
プロセス技術開発部 廃棄物処理室
松村卓也
Takuya Matsumura
皆川公司
Koji Minakawa
二階堂宏央
Hiroo Nikaido
細田博之
Hiroyuki Hosoda

1990年代に入り、廃棄物処理技術の中にダイオキシン類に代表される有害物質の無害化や、最終処分量低減の観点から灰の溶融処理が登場した。そのなかで、当社は長年培ってきた都市ごみ流動床焼却技術と下水汚泥旋回溶融技術を組み合わせ、「流動床式ガス化溶融炉技術」を開発し、技術改良に取り組んできた。

結果、今日までに計11施設を受注し、7施設を竣工した。竣工したすべての施設で90日連続運転を、ビュークリーンおくえつでは228日連続運転という実績をえており、安定した廃棄物処理と環境負荷低減に貢献している。

Ash melting technology has been introduced into municipal solid waste (MSW) treatment systems to satisfy new regulations on Dioxins and growing shortage of landfill site since 1990's in Japan. Kobelco Eco-Solutions has developed MSW gasification and melting system by combination of Fluidized-bed MSW incinerator and Swirling-flow ash melting furnace.

Today, our company had been awarded eleven orders and completed seven plants of gasification and melting furnace. All of our completed plants have been successful in achieving continuous operation for over 90 days, and among them, Okuetsu plants has achieved continuous operation of 228 days.

Key Words :

廃棄物処理	Waste treatment
都市ごみ	Municipal solid waste (MSW)
ガス化溶融	Gasification and melting
CO ₂ 削減	CO ₂ reduction
最終処分量	Final amount of waste
用役収支	Utility balance
スラグ利用	Effective utilization of slag

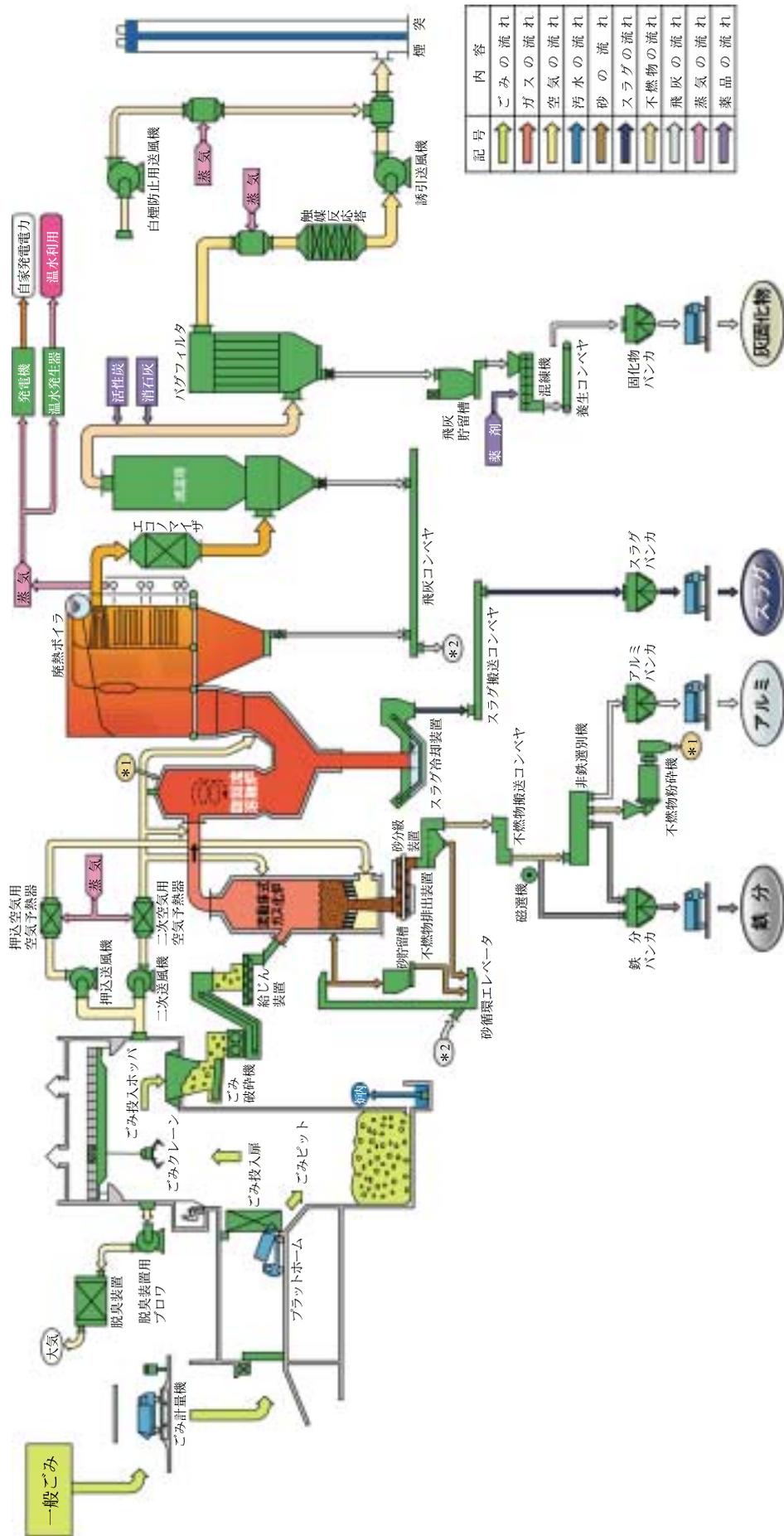


図2 ガス化熔融施設のプロフローシート

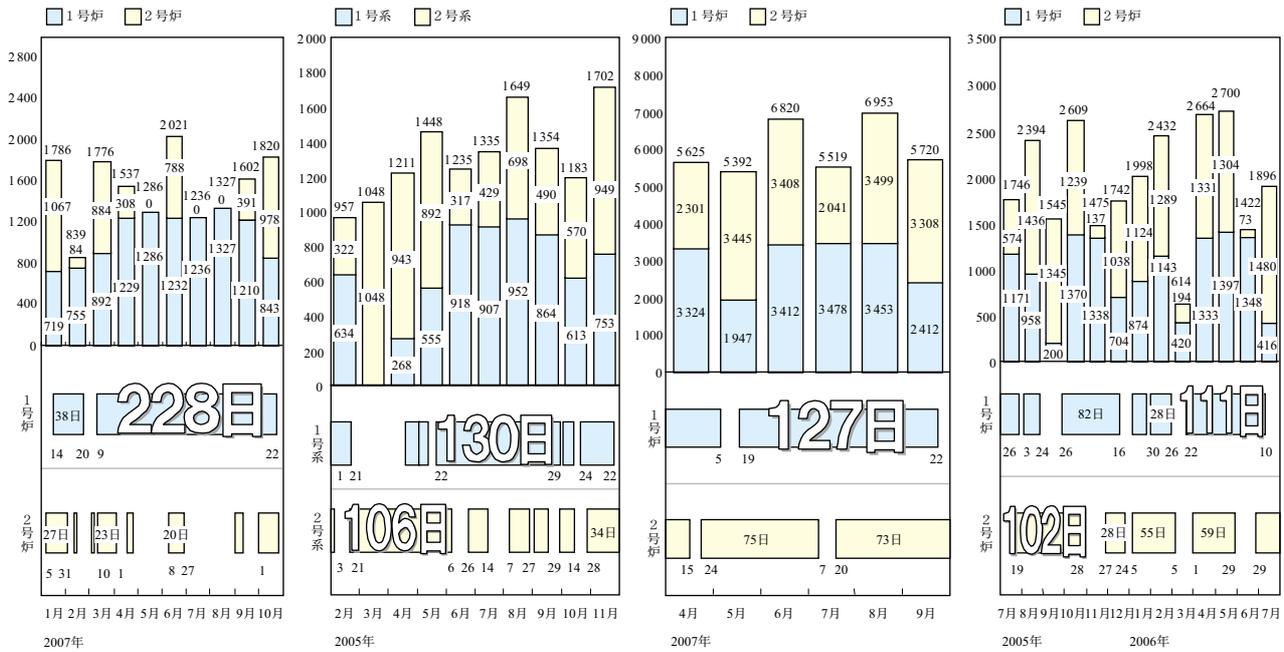
実績件数11件 (建設中含む)
施設規模合計 1780 t/d

- : 流動床式ガス化溶融炉納入先 11件
- : 流動床式焼却炉 (都市ごみ) 納入先 25件
- : 流動床式焼却炉 (下水汚泥) 納入先 17件
- : 旋回流溶融炉納入先 2件



※ごみ処理量は平成19年3月末現在
※稼働実績は平成19年12月末現在

図3 建設実績



福井県 ビュークリーンおくえつ 秋田県 鹿角環境衛生センター 宮城県 石巻クリーンセンター 岐阜県 中津川環境センター

図4 各施設連続運転実績

表1 石巻年間稼働実績

石巻広域クリーンセンター稼働日数

	1号炉	2号炉
2003年度	322日	323日
2004年度	306日	304日
2005年度	315日	310日
2006年度	305日	306日
2007年度	190日	189日

(2007年10月末現在)

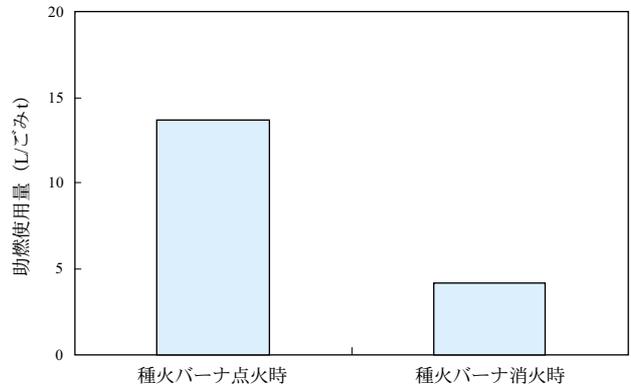


図5 安芸クリーンセンター助燃量の削減状況

3.2 CO₂ 排出量の削減

3.2.1 助燃量低減

定常運転時の溶融炉の助燃量を削減することは、助燃使用によるCO₂ 排出量の削減に寄与する。安芸クリーンセンターでは従来安定燃焼のために種火として溶融炉バーナを点火していたが、炉頂部分の温度を詳細に測定することで、バーナを消火した状態においても安定燃焼を確実にこなう運転方法を確立した。結果、安芸クリーンセンターは1炉あたり65 t/d という中規模の施設ではあるが、バーナを

消火した状態での運転が可能となり、消費電力量の多い酸素富化方式を採用することなく、定常運転時にはほぼ助燃なしの運転を継続している。図5に、安芸クリーンセンターでの助燃量の削減状況を示す。本図は月間平均の使用量であり、炉の待機やメンテナンス時を含んでいる。種火バーナ消火により、約10 L/gumiの削減がはかられている。

3.2.2 消費電力量の削減

当社のガス化溶融炉は用役費と消費電力量が低いのが特長である。石巻広域クリーンセンターの用役

実績を図6に示す。ごみtあたりの用役実績は2000円以下である。また、消費電力量も2炉運転では174 kWh/ごみtと低い数値となっており、余剰電力の売電に寄与している。内訳は、プラント消費電力が147 kWh/ごみt、建築設備消費電力は27 kWh/ごみtである。

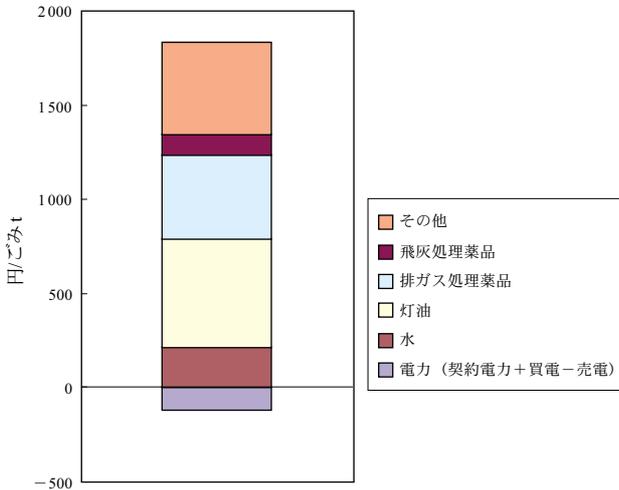


図6 ごみtあたりの用役費

表3 スラグ分析

JIS A 5032 (道路用溶融スラグ) に適合

1 溶出試験

分析項目	測定値	基準値
Cd (mg/L)	<0.001	≦0.01
Pb (mg/L)	0.002	≦0.01
Cr ⁶⁺ (mg/L)	<0.02	≦0.05
As (mg/L)	<0.01	≦0.01
T-Hg (mg/L)	<0.0005	≦0.0005
Se (mg/L)	<0.01	≦0.01
ふっ素 (mg/L)	<0.1	≦0.8
ほう素 (mg/L)	0.08	≦1

2 含有試験

分析項目	測定値	基準値
Cd (mg/kg)	<5	≦150
Pb (mg/kg)	6	≦150
Cr ⁶⁺ (mg/kg)	<1	≦250
As (mg/kg)	1.3	≦150
T-Hg (mg/kg)	<0.01	≦15
Se (mg/kg)	<0.5	≦150
ふっ素 (mg/kg)	114	≦4000
ほう素 (mg/kg)	35.1	≦4000

表2 ガス化溶融炉のCO₂排出量

CO₂排出量 (ごみ由来を除く)

100 t/24 h × 2 炉 ※	
ごみ処理量	56 000 t/年 (2 炉運転202日, 1 炉運転156日, 全停7日)
CO ₂ 排出源	
購入電力量	455 000 kWh/年
電力 余剰電力量	5 918 000 kWh/年
化石燃料(灯油)	353 800 L/年
合計 CO ₂ 排出量	▲2 151 000 kg-CO ₂ /年
ごみtあたり	▲38.4 kg-CO ₂ /ごみt

排出係数は「温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル」より

灯油: 2.49 kg-CO₂/L

電力: 0.555 kg-CO₂/kWh

※モデルケースとして下記条件により試算

ごみ質: 2 200 kcal/kg

蒸気条件: 4 MPa at 400 °C, 外部への熱供給なし, 機器構成はバグフィルタ→再加熱器→触媒を想定
種火なし運転 (化石燃料使用は炉立上げ用とメンテナンス用を想定)

3 粒度分布

ふるい下	測定値	スラグ細骨材 FM-2.5
4.75 mm 以下 (%)	100	100
2.36 mm 以下 (%)	92	85~100
0.075 mm 以下 (%)	2	0~10

4 物理的性状

項目	測定値	基準値
表乾密度 (g/cm ³)	2.823	≧2.45
吸水率 (%)	2.3	≦3.0
すりへり減量 (%)	27.4	≦30

3. 2. 3 CO₂削減効果

ガス化溶融炉モデルケースにおけるエネルギー収支と、それにもなう施設からのCO₂排出を試算した。結果を表2に示す。モデルケースは100 t/d×2炉で試算をおこなっている。施設で使用する電力、化石燃料（灯油）に由来するCO₂と、施設にて発生する余剰電力に由来するCO₂を比較すると、余剰電力に由来するCO₂の方が大きい。よって施設から発生するCO₂はごみ由来を除くと38.4 kg-CO₂/ごみtの削減となり、当社の流動床式ガス化溶融炉はCO₂削減に寄与する技術であるともいえる。

3. 3 最終処分量の削減

流動床式ガス化溶融炉はガス化炉から不燃物、鉄、アルミが排出される。鉄、アルミについては有償取引がおこなわれており、不燃物中の銅、ステンレス等のミックスメタルについても有効利用が可能であることを確認している。また、スラグは表3に示すように、溶出試験、含有試験等の各項目がJIS規格（JIS A 5032, 2006）に適合しており、アスファルト舗装用の混合材として有効利用されている。さらに、バグフィルタで捕集される飛灰についても、溶融による非鉄金属成分の濃縮によって、山元還元に

よる有効利用が可能であり、当社が納入した数力所の施設においても実際に有効利用されている。以上のように、流動床式ガス化溶融炉からの排出物のほとんどが再利用可能であり、循環型社会の実現に貢献する技術であるといえる。

む す び

流動床式ガス化溶融炉1号機である中部上北清掃センターが誕生してから7年が経過したが、技術改良をおこなうことにより200日を越える長期連続運転の達成と、助燃量の低減をおこなうことができた。今後も継続して安定稼働達成や最終処分量、維持管理費の低減に取り組み、技術の熟度を高め、地球温暖化の防止と循環型社会の実現に寄与してゆきたい。

[参考文献]

- 1) 高橋正光：神鋼環境ソリューション技報，Vol.1，No.1（2004），p.22
- 2) 佐藤義一ら：神鋼環境ソリューション技報，Vol.1，No.2（2004），p.27
- 3) 廃棄物パイロ処理技術の新展開，日本鉄鋼協会 環境・エネルギー工学部会・社会鉄鋼工学部会 編，（2006）

生物処理と膜処理のハイブリッド型 浄水処理システム

Water Purification System by the Collaboration
of Biological Treatment and Membrane Filtration



技術開発本部
水・汚泥技術開発部 水処理室
高 田 一 貴
Kazutaka Takada
(工学博士)

技術本部
水処理技術部 プロポーザル室
西 尾 弘 伸
Hironobu Nishio

水道原水となる地下水や表流水には、溶解性の鉄・マンガン、有機物等の膜ろ過だけでは処理できない成分を多く含む。これら原水に対して、生物処理と膜処理を併用することにより、より高度な処理水を与えることを目的として実証実験をおこなっている。これまでの実験により、原水中に含まれる高濃度の鉄、マンガン、有機物等が良好に除去できると同時に、膜処理により水道基準を満たす処理水がえられることが実証された。

本方式は薬品をまったく使用しないため、安全でおいしい水を与えることができるとともに、設置スペースや運転費低減を可能にするため、多様な原水に対応できる新しい処理法として適用が期待できる。

Ground or surface water as a source of drinking water contain soluble iron, manganese, and/or organic matters those are not removed by a membrane filtration. For the purpose of obtaining the highly purified water, the experiment is being conducted using a unique system by a collaboration of biological treatment and membrane filtration. From the experiment so far, relatively high concentration of soluble iron, manganese and/or organic matters are well removed by the biological treatment, and treated water through membrane filtration is confirmed to meet the drinking water standard. The advantage of this method is that no chemical usage enables to produce the safety and fine water, and the installation space and operating cost can be reduced. Therefore this system is expected to apply as a new treatment method to the various kind of raw water.

Key Words :

水	道	Drinking water
高	度	Advanced treatment
膜	ろ	Membrane filtration
生	物	Biological treatment
活	性	Activated carbon

まえがき

膜処理システムは耐塩素性病原微生物（クリプトスポリジウムなど）対策として普及しており、近年は処理水量規模の拡大が進んできている。今後、容易な維持管理性等の理由により、浄水技術の中心として普及するものと考えられる。水道原水として利

用される地下水や表流水については、地域特性はあるものの地殻を構成する岩石層からの鉄やマンガンなどが多く含まれたり、フミン酸やフルボ酸などに代表される天然有機物質が多く含まれたりしている。

これら不純物を含む水道原水の処理は、一般に、溶存している鉄やマンガンに対しては酸化（次亜塩

素酸ナトリウムなどの酸化剤注入、曝気による空気酸化等)の後、凝集沈澱、ろ過する方法が広く採用されてきた。これら方法は、溶存物質の除去のために大量の薬剤を必要とするため、安全でおいしい水の概念を損なうばかりでなく、薬品使用量の多さのために発生する廃棄物(汚泥)の増加という短所もある。一方で、鉄分が多い地下水等に対しては鉄細菌が含まれていることが良く知られている。当社は、この鉄細菌を利用して無薬注で除鉄、除マンガン処理をおこなうプロセスを開発し、建設費および運転費を削減した実績を増やしてきた。¹⁾

本稿では、財団法人水道技術研究センターが主催する「安全でおいしい水を目指した高度な浄水処理技術の確立に関する研究(e-Water II)」の持込み研究の概要について報告する。特長とするプロセスは、膜処理だけでは処理できない水道原水に対して、生物処理と膜処理を併用することである。このプロセスによって、より高度な処理水を効率的にえる処理技術を開発することを目的として、奈良県斑鳩町にパイロット実証実験装置を設置して実験をおこなっている。

1. 斑鳩町の原水性状と実証実験について

実証実験装置を設置している奈良県斑鳩町第1浄

表1 原水水質分析結果(実験期間中)

主な項目	原水
温度 [°C]	16.5~25.0
pH [-]	6.8~7.7
濁度 [度]	0.205~4.859
色度 [度]	15~50
鉄 [mg/L]	0.65~2.62
マンガン [mg/L]	0.29~0.46
アルミニウム [mg/L]	0.10~0.18
有機物質等(TOC) [mg/L]	1.5~2.5
アンモニア態窒素 [mg/L]	1.3~1.7
一般細菌 [個/ml]	1~4

水場は地下水を水道原水としている。原水である地下水の水質を表1に示す。鉄、マンガン、アンモニア態窒素、色度成分が高い数値を示している。井戸からの取水直後は透明であるが、数時間放置すると写真1のような金属成分由来の色に変色する。また、原水には硫化水素を含有している。なお、水温については地下水であるため、年間の水温変動は小さく、本実験をおこなった期間内の最低水温は約16.5°C(2月)、最高水温は約25.0°C(8月)であった。

本開発では、膜処理だけでは対応できない、水道原水に含まれる高濃度の鉄、マンガン、有機物等を生物処理により無薬注で効率良く除去する処理技術を開発することを目的としている。膜処理との併用により、既設設備よりも高度な処理性を目指している。

2. 実証実験と装置諸元

2.1 実証実験装置

図1に実験装置の概略フローを示す。また写真2に装置設置の様子を示す。原水は着水井より原水槽に受け入れ、原水送水ポンプにより生物処理槽へ供給される。生物処理槽には粒状活性炭(平均粒径0.7mm)が投入されており、常時エアレーションにより流動状態を保持し、槽底部への堆積を防止し

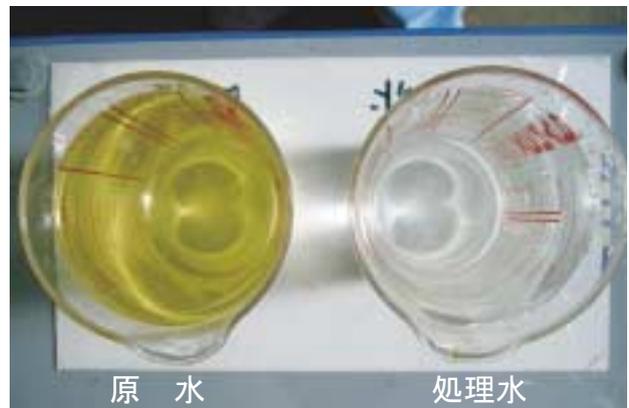


写真1 原水と処理水の状況

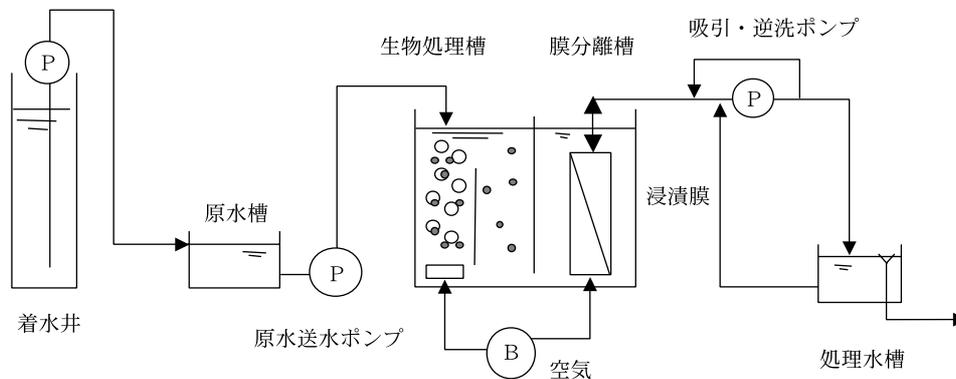


図1 実験装置のフロー図

ている。一定の滞留時間を経て原水中に含まれる硫化水素、鉄、マンガン、アンモニア態窒素、有機物等が酸化・除去された後、生物処理水は槽下部より膜分離槽へ流入し、浸漬膜により吸引ろ過される。

浸漬膜モジュールには、PVDF製中空糸型MF膜をもちいている。膜の物理洗浄では処理水による逆圧水洗浄および空気によるエアスクラビングを実施



写真2 実験装置の設置状況

しており、バルブ切り替えにより吸引ポンプが逆洗ポンプの機能を果たす。なお、薬品等は一切もちいることなく、原水由来の微生物と活性炭による処理で除鉄、除マンガンおよび有機物除去をおこなった後、膜による精密なるろ過をおこない処理水をえる。処理水量は25~70 m³/dである。

槽には仕切りがあるものの全体として1槽で処理することができるため、設置スペース削減、生物処理と浸漬膜の併用によるランニングコスト低減が期待できる。

3. 結果および考察

3.1 膜ろ過流速および濁度

膜ろ過は0.5~1.4 m/dで変化させ、生物処理槽内の生物濃度を増加させながら実験をおこなった。この膜ろ過流速の範囲内では、膜差圧上昇速度は0.04~5 kPa/dであった。本結果より、薬品洗浄の頻度が6カ月程度で運転できる膜ろ過流速は0.7~0.75 m/dであることがわかった。

図2に原水および処理水の濁度経時変化を示す。処理水濁度は安定して水道基準未満となっており、膜により濁質の高度除去ができていたことが確認できた。

3.2 生物処理性

図3に処理性の一例として鉄の経時変化を示す。

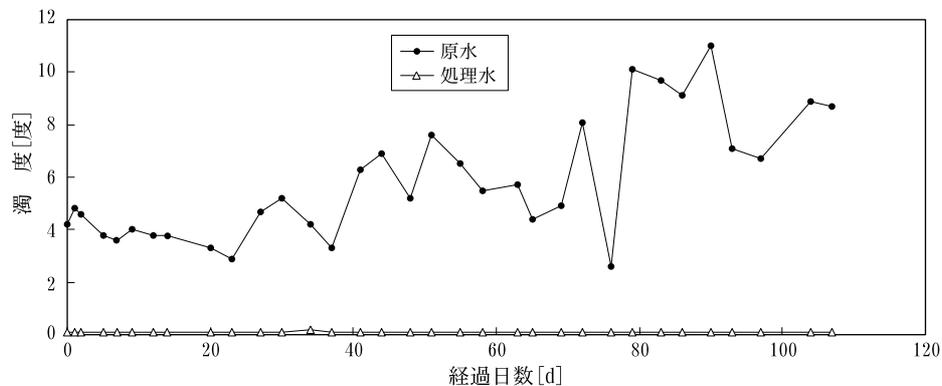


図2 濁度の処理性

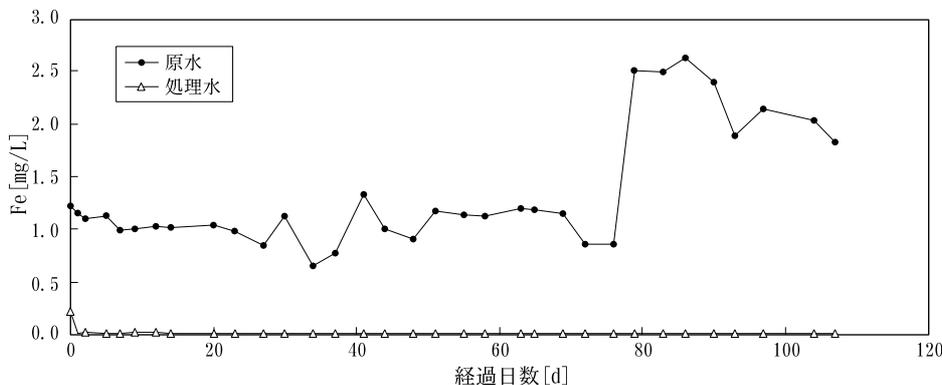


図3 鉄の処理性

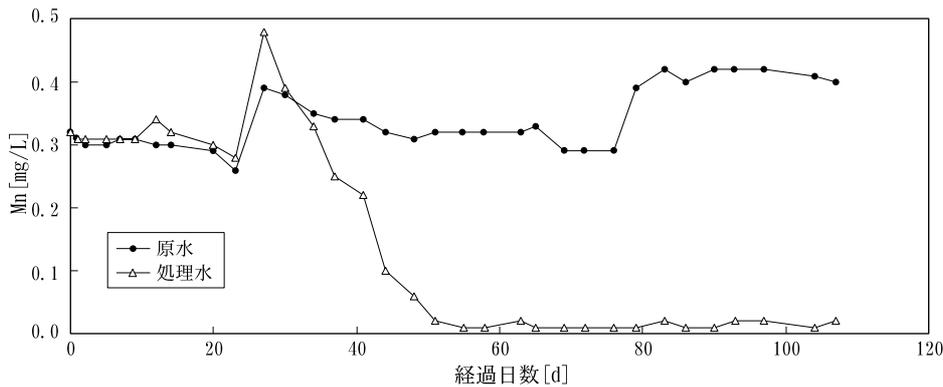


図4 マンガンの処理性

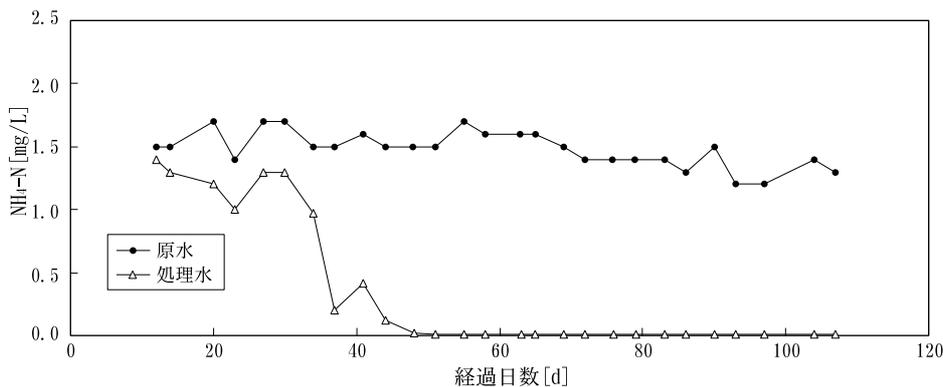


図5 アンモニア態窒素の処理性

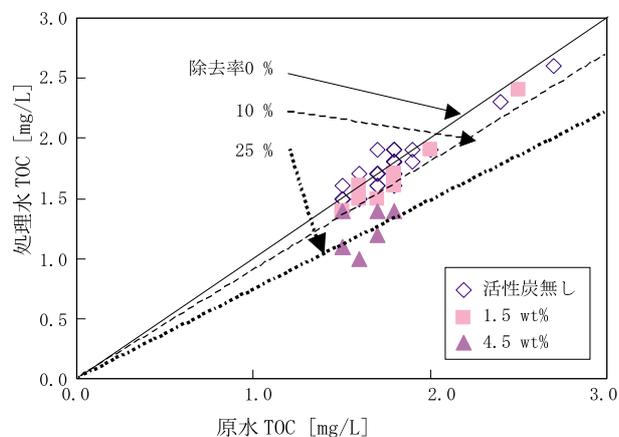


図6 TOC 除去性に及ぼす活性炭投入濃度の影響

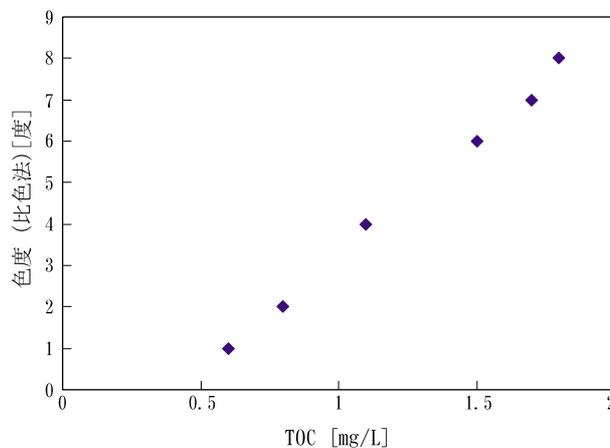


図7 処理水の TOC と色度の関係

鉄については実験開始当初より0.01 mg/L 未満まで除去されている。マンガンおよびアンモニア態窒素については図4、5に示すように約2カ月間の馴養期間を要した。馴養後は安定した除去性を示し、比較的高濃度の原水成分濃度に対して、マンガンについては0.02 mg/L 未満、アンモニア態窒素については0.01 mg/L 未満となった。有機成分由来の色度については生物処理のみでは完全に除去できなかった

が、活性炭の段階的投入により TOC の除去性は向上することが確認できた(図6)。処理水の色度と TOC には図7に示すような相関が認められているため、TOC 除去により色度改善が可能となる。現在までの実験結果では、活性炭の段階的な投入によって TOC 除去率は約25%まで増加することを確認している。活性炭を生物処理槽へ添加することにより、活性炭による有機物等の吸着効果、活性炭槽に付着

する微生物による吸着成分の生物処理効果が期待される。そのため、活性炭の引き抜きを最小限にすることができるため、廃棄物の削減が期待できる。

本プロセスにより処理水は水道基準を満足しているが、処理水色度のさらなる改善については活性炭の段階的追加投入のほかに、処理水へ塩素を添加することにより色度1未満を達成できることが確認された。このことは、処理水に残留している有機成分由来の色度が塩素により酸化分解されることを示すものであり、生物処理により、鉄、マンガン等の溶解性金属成分が完全に処理されていることをも同時に示すものである。

む す び

本実験は現在も継続している。これまでの実験により高濃度の鉄、マンガンを除去する鉄細菌とアンモニア態窒素を除去する硝化菌が一つの生物処理槽内に共存し、これらの除去が一槽で可能であることが実証された。また、活性炭を添加することにより、それが生物処理槽内で生物活性炭としての機能を発

揮し、有機成分の吸着処理により色度改善が期待できる。

鉄細菌および生物活性炭を一槽内で共存させ、薬品を一切使用しない生物処理を特長とする本処理法は、エアレーション条件の最適化により生物活性炭の接触効率を高めることと浸漬膜利用による相乗効果によって運転費低減を可能にすると同時に、廃棄物の削減も可能としている。さらに設置スペースの削減および維持管理をも容易としており、多様な水道原水に対応できる新しい処理法として適用が期待できる。

本研究をおこなうにあたり、国立保健医療科学院水道工学部 水道計画室長 伊藤雅喜博士の多大なご指導を戴きました。記して深謝申し上げます。

[参考文献]

- 1) 中町真美ら：神鋼パンテック技報，Vol.45，No.2（2002），p.16

硝化脱窒細菌の窒素負荷履歴を考慮した 新たな活性汚泥モデルへの展開

A New Concept of Activated Sludge Model
Considering Nitrogen Loading
on Nitrification and Denitrification Bacteria



技術開発本部
水・汚泥技術開発部 汚泥処理室
山下 哲生
Tetsuo Yamashita
竹田 尚弘
Naohiro Takeda
技術開発本部
環境分析センター
皆川 美絵
Mie Minakawa
技術開発本部
水・汚泥技術開発部 汚泥処理室
赤司 昭
Akira Akashi
(医学博士)

活性汚泥モデル (ASMs) は排水処理設備の設計や維持管理にもちいられるなど、水処理に携わる人々にとって身近なツールとなりつつある。我々はさらなるモデルの予測精度の向上とキャリブレーション頻度を低減できる使いやすいモデルの構築にむけて、モデル内で表現されている硝化細菌および脱窒細菌数の挙動と反応速度との関連性の把握に取組んだ。リアルタイム PCR 法をもちいて窒素除去に寄与する生物数をモニタリングし、最大反応速度との関係性を評価した。その結果、硝化細菌や脱窒細菌の最大反応速度は（それらの細菌が曝された）負荷に応じて変化するという、従来の ASMs では表現されていない新たな事象を見出した。

ASMs has become practical tool for the engineers following the design and maintenance of biological wastewater treatment plants. In this report, we analysed the relationship between behavior of Nitrification and denitrification bacteria and their maximum reaction rates to achieve advanced activated sludge model. The number of microbe contribution to nitrogen removal was monitored by Real-time PCR method, and maximum reaction ratio was measured experimentally. As a result, a new phenomenon has observed that nitrification and denitrification maximum reaction ratio has changed by respective nitrogen loadings.

Key Words :

活性汚泥モデル	Activated sludge models
リアルタイム PCR	Real-time PCR
硝化	Nitrification
脱窒	Denitrification
流入負荷	Influent loading
最大反応速度	Maximum reaction ratio

まえがき

IWA 活性汚泥モデル (ASMs: Activated Sludge Models) を利用したシミュレーションソフトは、下水処理をはじめとする生物学的な排水処理設備の設計や運転管理の支援ツールとして期待されており、実務利用に向けた検討が進められている。¹⁾

ASMs は、硝化細菌など水質浄化機能に応じて分類された生物群の増殖や死滅などを計算することで、処理水質等を予測するモデルである。ASMs には有機物や窒素の除去反応を表す反応プロセスがモデル式で表現されており、モデル式には生物の増殖速度や死滅速度を表す係数や、飽和係数・阻害係数などの多くのパラメータが存在する。ASMs をもちいて水質予測をおこなうには、適用する処理場や実験系に合わせてそれらのパラメータをキャリブレーションし最適化する必要がある。しかしながら、そのキャリブレーションは、反応に寄与する生物群に着目しておこなわれるのではなく、結果としてえられる処理水質をベースにおこなわれており、生物群の挙動について触れられることはほとんどなかった。

一方で、活性汚泥に含まれる微生物を遺伝子解析により定量する技術が飛躍的に発達しており、活性汚泥中の様々な微生物情報を高精度かつ短時間で入手することが可能になった。我々はいち早く、遺伝子解析によりえた水処理微生物情報を活用した水質管理に取組み、脱窒に寄与する nirS (亜硝酸還元酵素) 遺伝子数と処理水質との間に高い相関性が認められることを示した。²⁾ よって、これらの遺伝子解析よりえた微生物群の情報を ASMs に組み込むことによって、より精度の高い処理水質の予測ができるのではないかと考えた。

本研究ではその取組みの第一段階として、遺伝子解析による微生物情報を基にした活性汚泥モデル開発に向けて、火力発電所硝化脱窒排水処理設備のアンモニア酸化細菌、亜硝酸酸化細菌および亜硝酸還元細菌を追跡調査した。同時に、硝化脱窒回分活性試験をおこない、最大反応速度を測定した。そして、これらの結果に対して細菌数あたりの窒素負荷と最大反応速度という新しい切り口でデータを解析した。これらの結果を基に微生物情報と ASMs との融合性について検討し、ASMs で記述されている窒素除去に係わる反応速度を、より普遍的に表現できるモデルの検討を試みた。

1. 検討方法

1.1 対象とする施設

本研究で対象とした火力発電所の排水処理設備のフローを図1に示す。排水処理設備に流入する原水は、アンモニアや硝酸などの窒素成分を含んでおり、下水と比較すると流入水質変動、水温ともに比較的安定している。アンモニアを含む原水は硝化槽に流入し硝化処理がおこなわれ、後段の脱窒槽ではメタノールを添加し脱窒処理がおこなわれ、硝化脱窒処理をおこなっている。7カ月間にわたって1週間に1~2回の頻度で硝化槽および脱窒槽より活性汚泥を採取し、すみやかに遺伝子解析用の凍結サンプル(-20℃保存)を作成し、後述する定量方法で細菌数を測定した。また生物の活性を評価するため後述する硝化脱窒回分活性試験を実施し、最大反応速度を測定した。

1.2 硝化脱窒に寄与する微生物

図2に硝化脱窒反応の成分の変遷とそれに寄与する微生物を示す。硝化反応に於いては、アンモニア

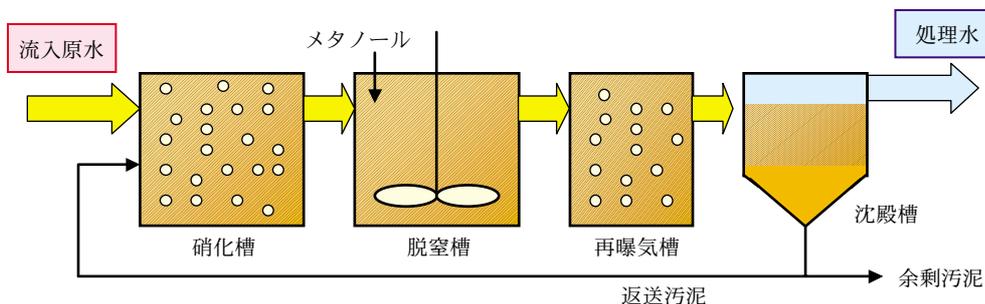


図1 調査対象施設の排水処理フロー

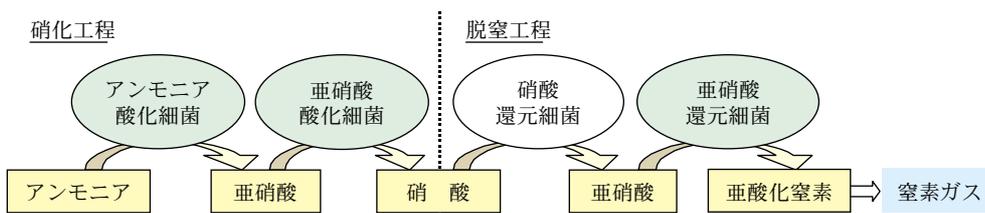


図2 硝化脱窒処理に寄与する微生物

表1 リアルタイム PCR 法にもちいたプライマーの一覧

	標的細菌	ターゲット	プライマー／プローブ
硝化	アンモニア酸化細菌 (AOB)	16SrDNA	CTO 189fA/B GGAGRAAAGCAGGGGATCG
			CTO 189fC GGAGGAAAGTAGGGGATCG
			RT1r CGTCCTCTCAGACCARCTACTG
			TMP1 CAACTAGCTAATCAGRCATCRGCCGCTC
硝化	亜硝酸酸化細菌 (NOB)	<i>Nitrospira</i>	NSR1113f CCTGCTTTCAGTTGCTACCG
			NSR1264r GTTTGCAGCGCTTTGTACCG
			NSR1143Taq AGCACTCTGAAAGGACTGCCAGG
脱窒	亜硝酸還元細菌 (NIRB)	nirS	cd3aF G TSAACG TSAAGGARACSGG
			R3cd GASTTCGGRTGSGTCTTGA

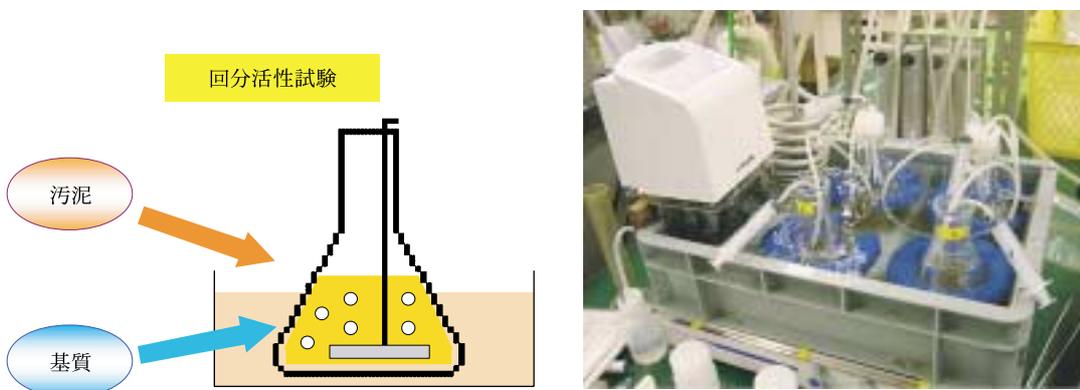


図3 回分活性試験装置

酸化細菌 (AOB: Ammonia-Oxidizing Bacteria) および亜硝酸酸化細菌 (NOB: Nitrite-Oxidizing Bacteria) が寄与し、脱窒反応においては、硝酸還元細菌および亜硝酸還元細菌 (NIRB: Nitrite-Reducing Bacteria) が寄与している。本報では、硝化工程は AOB および NOB、脱窒工程は NIRB に着目し細菌数の定量をおこなった。

1.3 細菌数の定量方法

AOB, NOB および NIRB の細菌数の定量はそれぞれリアルタイム PCR (Polymerase Chain Reaction) 法をもちいておこなった。表1に細菌数の定量にもちいたプライマーおよびプローブの一覧を示す。AOBの定量は、プライマーとして CTO 189fA/B と CTO 189fC の混合液 (モル比 2 : 1) と RT1r を、プローブとして TMP1 をもちいた TaqMan probe 法によりおこなった。³⁾ NOB の定量は、*Nitrospira spp.* を対象とし、プライマーとして NSR1113f, NSR1264r を、プローブとして NSR1143Taq をもちいた TaqMan probe 法によりおこなった。⁴⁾ NIRB の定量は、nirS を対象とし、プライマーとして cd3aF,

R3cd をもちいた SYBR Green 法によりおこなった。⁵⁾

1.4 硝化脱窒回分活性試験

対象施設の活性汚泥の最大アンモニア酸化速度、最大亜硝酸酸化速度、および最大亜硝酸還元速度を調べるために、それぞれの最大反応速度を測定する回分活性試験をおこなった。図3に回分活性試験装置の概略を示す。試験にもちいる汚泥は、残留している有機物などを取除くために、遠心分離し上澄み液を排除した。そして、濃縮した汚泥に最大反応速度をえるのに十分な基質や栄養塩等が含まれている希釈液を加えて、試験をおこなった。定刻ごとにサンプリングをおこない、ろ水の NH₃-N, NO₂-N, NO₃-N を測定し、各性分の減少量から目的とするそれぞれの最大反応速度を算出した。

2. 結果および考察

2.1 対象施設の処理状況

流入原水の T-N は、調査期間中 40 mg/L 前後で推移した。その内訳は、約 60 % が NH₄-N, 約 35 % が NO₃-N, 残りの約 5 % が NO₂-N であった。処理水の T-N は 1 ~ 5 mg/L で推移し、残留 T-N の大半は

NO₃-Nであった。また、調査期間中のMLSSは、3500~4000 mg/Lで推移しており、大きな変動はなかった。

2.2 硝化細菌数および脱窒細菌数の推移

図4に硝化槽のAOB、NOBと脱窒槽のNIRBの活性汚泥1 mLあたりの細菌数の推移を示す。AOBは、 $2.77 \times 10^7 \sim 2.3 \times 10^8$ cell/mLで推移し、最大値と最小値で約8.3倍の差があった。NOBは、 $2.59 \times 10^6 \sim 2.43 \times 10^7$ cell/mLで推移し、最大値と最小値で約9.4倍の差が見られた。一方、NIRBは、 $1.52 \times 10^9 \sim 1.19 \times 10^{10}$ cell/mLで推移し、最大値と最小値で7.8倍の差があった。MLSSの変動が±10%程度であったことと比べると、MLSS中のAOB、NOBおよびNIRBの細菌数は比較的変動が大きかった。汚泥濃度の変動は小さくても、その中に含まれる個々の細菌数はそれよりも大きく変動していることが確認された。

2.3 最大アンモニア酸化速度、最大亜硝酸酸化速度および最大亜硝酸還元速度の変化

図5に硝化脱窒回分活性試験より求めた容積あたりの最大アンモニア酸化速度、最大亜硝酸酸化速度

および最大亜硝酸還元速度を示す。アンモニア酸化速度は $6 \sim 17$ mg-N・L⁻¹・h⁻¹、亜硝酸酸化速度は $14 \sim 35$ mg-N・L⁻¹・h⁻¹、亜硝酸還元速度は $10 \sim 30$ mg-N・L⁻¹・h⁻¹で推移しており、容積あたりの最大反応速度は活性が高いときと低いときの間で2~3倍の差を確認した。

さらに解析を進め、最大反応速度はその処理反応に寄与する細菌数にも依存すると考え、図4にて示したリアルタイムPCRにより解析した細菌数をもちいて細菌数あたりの最大反応速度を算出した。図6にAOB、NOB、NIRBの細菌数あたりの最大アンモニア酸化速度、最大亜硝酸酸化速度、亜硝酸還元速度をそれぞれ示す。最大アンモニア酸化速度は、 $50 \sim 300$ fg-N・cell⁻¹・h⁻¹、最大亜硝酸酸化速度は、 $1000 \sim 10000$ fg-N・cell⁻¹・h⁻¹、最大亜硝酸還元速度は、 $3 \sim 15$ fg-N・cell⁻¹・h⁻¹を示し、電子供与体や電子受容体を十分に与えられた条件下で求めた最大反応速度であるにもかかわらず、いずれも大きく変動していた。ASM_sでは、たとえば最大アンモニア酸化速度は、硝化細菌の最大比増殖速度 μ_A と増殖収率 Y_A の比で表現されており、これは定数値で与え

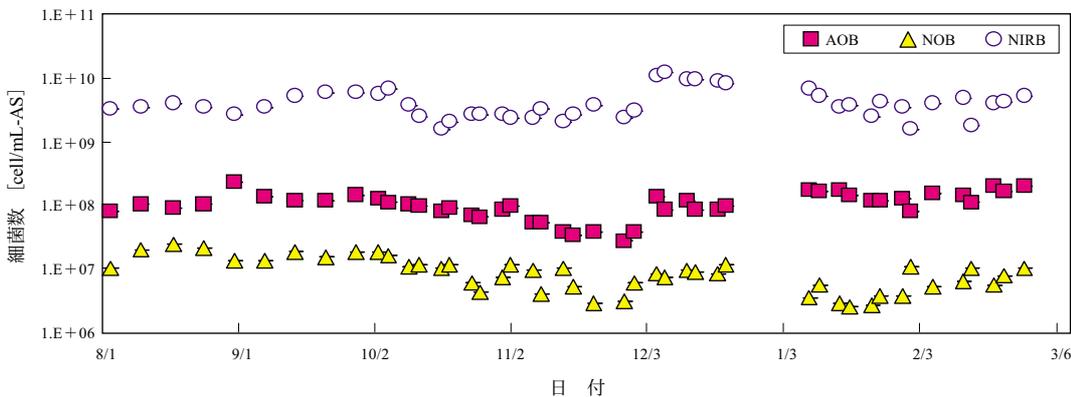


図4 AOB、NOB および NIRB 細菌数の経時変化

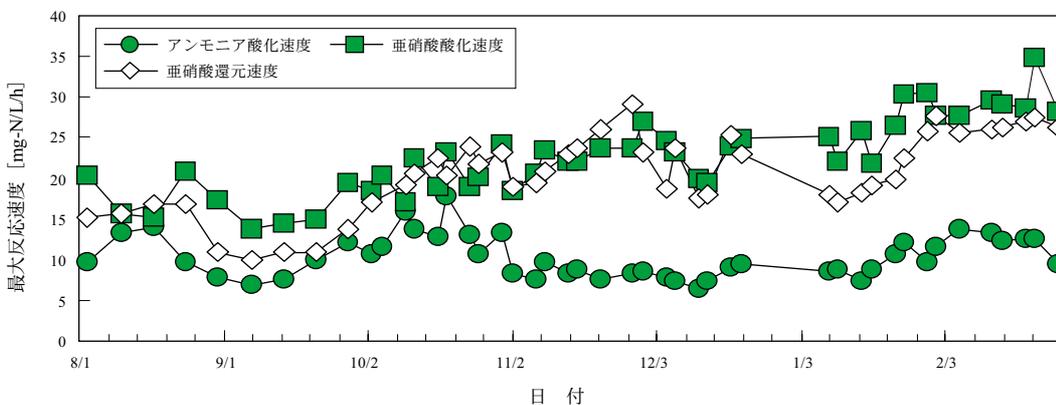


図5 容積あたりの最大反応速度の経時変化

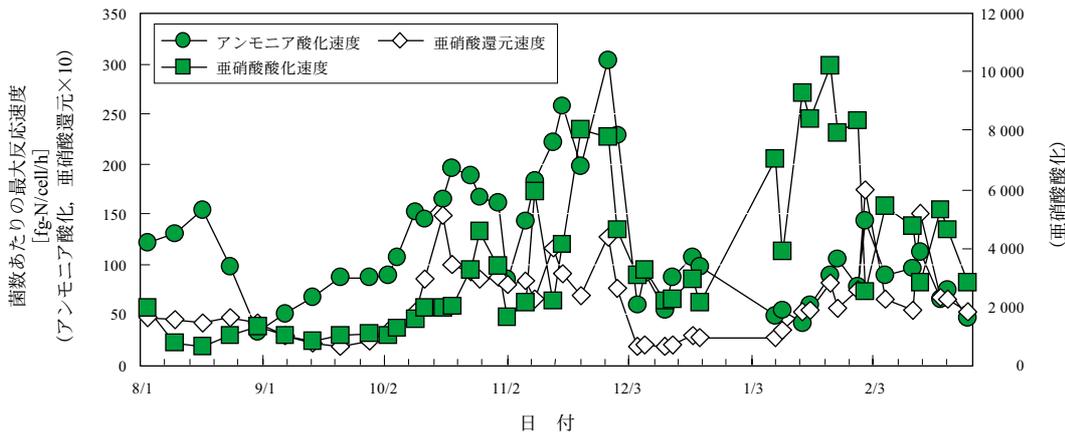


図6 細菌数あたりの最大反応速度の経時変化

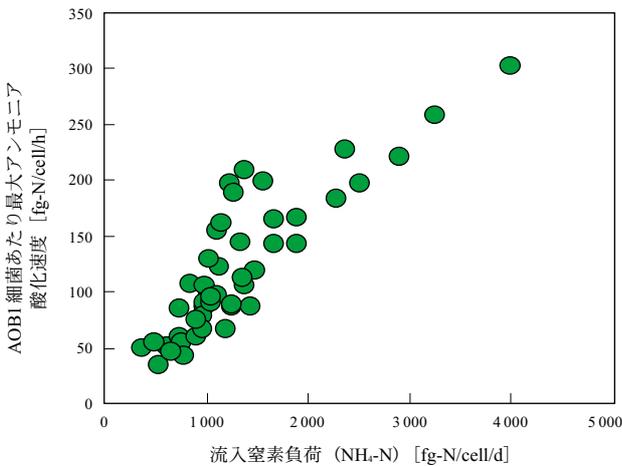


図7-(1) AOB1細菌あたりの流入窒素負荷と最大アンモニア酸化速度の相関

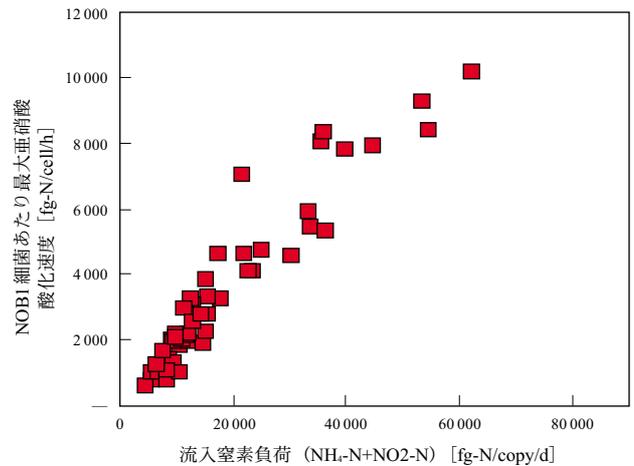


図7-(2) NOB1細菌あたりの流入窒素負荷と最大亜硝酸酸化速度の相関

られている。つまり、最大アンモニア酸化速度は運転の条件等によらず一定値として取扱われている。しかしながら、図6の結果は細菌数あたりの最大反応速度は一意的に決まらないことを意味しており、何らかの要因で変化している可能性を示唆している。

2.4 最大反応速度の変動要因の検討

細菌数あたりの最大反応速度の変動要因を検討するために、図7-(1)にAOBの細菌数あたりのアンモニア負荷と最大アンモニア酸化速度との関係を示した。ここで前者は、汚泥を採取した直前までの1日コンポジットサンプルの $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度と流量から算出したアンモニア負荷をAOBの細菌数で除することにより求めたものであり、採取した汚泥がどの程度のアンモニア負荷状況で運転されていたのかを意味している。図7-(1)に見られるように、両者には非常に高い相関が認められ、細菌数あたりのアンモニア負荷が高い状況では、細菌数あたりの最大アンモニア酸化速度が高くなることが示された。また最大亜硝酸酸化速度や最大亜硝酸還元速度についても、同様の解析をおこなった結果を図7-(2)および

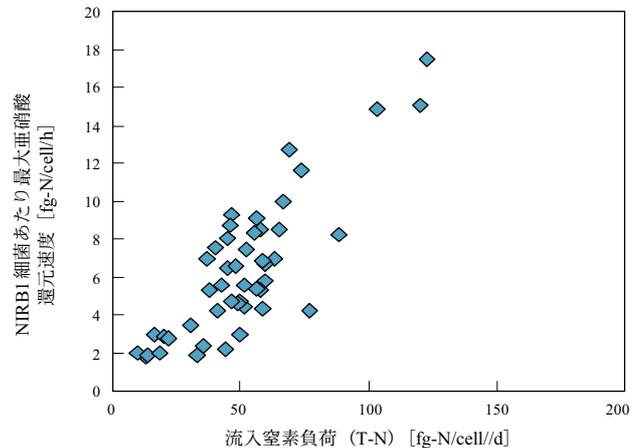


図7-(3) NIRB1細菌あたりの流入窒素負荷と最大亜硝酸酸化速度の相関

(3)に示す。いずれの細菌においても細菌数あたりの負荷と最大反応速度との間に高い相関が認められ、細菌数あたりの負荷で最大反応槽度が変化する事象が、他の窒素除去工程や細菌においても確認された。

3. 反応速度式のモデル化構想

前記のように細菌数あたりという新しい切り口で

解析し、新たな知見としてえられた窒素負荷と最大反応速度との高い相関関係を ASMs へと組込むことを検討した。現在、ASMs で一般的に組込まれているアンモニア酸化反応の反応速度モデル式は次式で表される。

$$\frac{dS_{NH_4}}{dt} = \frac{\mu_{NH_4}}{Y_{NH_4}} \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} X_{NH_4}$$

本式中では硝化細菌量あたりの最大アンモニア酸化反応速度は μ_{NH_4}/Y_{NH_4} で表されることになる。従来の ASMs では μ_{NH_4} や Y_{NH_4} には定数が与えられることから、細菌量あたりの最大反応速度は一定値として表現されている。しかしながら、本調査において、AOB 細菌数あたりの最大アンモニア酸化反応速度は一定でなく、変動するということが確認されており、AOB 細菌数あたりのアンモニアの負荷により変化する関数として方程式の中でモデル化することが妥当であると考えられる。これらの事象を考慮したモデル式を次式に示す。

$$\frac{dS_{NH_4}}{dt} = f_{NH_4}(t) \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} X_{NH_4, cell}$$

ここで $f_{NH_4}(t)$ は図 7-(1) に基づく AOB 細菌数のアンモニア負荷を変数とする関数である。また、アンモニア酸化細菌量を示す $X_{NH_4, cell}$ については、キャリブレーションをおこなう際に数値を最適化する必要があるが、本法ではリアルタイム PCR 法による AOB 細菌数の定量値を利用して直接入力することが可能であり、キャリブレーションが容易となる。亜硝酸酸化反応および亜硝酸還元反応においても同

様に、NOB および NIRB の細菌数あたりの負荷を変数とする細菌数あたりの最大反応速度関数でモデル化することが可能である。

む す び

硝化脱窒排水処理設備の細菌をリアルタイム PCR 法で定量化し、細菌数あたりの負荷と最大反応速度との関係を検討した。その結果、細菌数あたりの窒素負荷が高くなれば、細菌数あたりの最大反応速度が高くなるという新しい知見がえられた。従来の ASMs では、この最大反応速度は定数で与えられていることから、モデルの構造上、この変動を表現することはできなかったため、負荷の状況が変化した場合など、予測精度を維持するために頻りにキャリブレーションをおこなう必要があった。本報にて提案するモデルでは、細菌数あたりの窒素負荷に応じた最大反応速度の変動を適切に表現することにより、処理水質の予測精度の向上やキャリブレーション作業負荷の軽減、および頻度の低減が期待される。

今後は、我々の新しい概念を組込んだ新しいモデルをもちいて水質予測のシミュレーションをおこない、モデルの有効性について検討を進めていく。

[謝 辞]

本研究は、(独)科学技術振興機構の平成18年度革新技术開発研究事業により実施した。ここに記して謝意を表す。

[参考文献]

- 1) 日本下水道事業団「活性汚泥モデルの実務利用の技術評価に関する報告書」
- 2) 赤司昭, 山下哲生, 第40回日本水環境学会年回講演集, 39 (2006)
- 3) Hermansson, A, and Lindgren, P-E. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 972-976, (2001)
- 4) Harms, C. et al. *Environ. Sci. Technol.* 37, 343-351, (2003)
- 5) Throback, I. N. et al. *FEMS Microbiol. Ecol.* 49, 401-417, (2004)

静電気障害を防止する 導電性ガラスライニング (2) その優れた静電気破壊防止効果



"ECOGL-Electrically Conductive Glass Lining -2-"
The Excellent Static Electricity Destruction
Prevention Performance

技術開発本部
プロセス技術開発部 新規プロセス室
多田 篤志
Atsusi Tada
前背戸 智晴
Tomoharu Maeseto
(工学博士)
プロセス機器事業部
生産部 製造室
宮内 啓隆
Hirota Miyuchi

当社ではガラスライニング機器の使用時に発生した静電気によるガラス層の破損を防止するため、導電性ガラスライニング (ECOGL – Electrically COnductive GL) を開発し、製品化している。その優れた帯電防止効果をユーザに評価して頂き、反応機、CDB (Conical Dryer Blender) 等で約50機と納入実績を着実に伸ばしつつある。表面方向へ帯電を緩和する ECOGL は静電気放電を模した実験で、従来の耐静電気 GL にくらべ2倍強の破壊電圧を示し、体積方向へ帯電を緩和する従来の耐静電気 GL にくらべ優れた静電気破壊防止効果を有している。本報では ECOGL のその優れた静電気放電破壊防止効果、帯電防止性能 (表面抵抗率 $10^{6-7} \Omega/\square$, 帯電圧半減時間 1.0 sec 以下) 等について紹介する。

The electrically conductive glass lining (ECOGL) has been developed to prevent breakage of the glass layer by static charge accumulation during the operation of glass lined equipments. ECOGL has been put on the market and the excellent static charge accumulation prevention performance is evaluated by customers. The number of ECOGL's track records reaches approximately fifty as reactors, CDB (Conical Dryer Blender) etc.. ECOGL has the structure that the electrically conductive glass lining layer is lined on the conventional non-conductivity glass lining layer. The structure of ECOGL shows the excellent static electricity destruction prevention performance compared with conventional one. As the result of experiments, the structure of ECOGL shows more than twice breakdown voltage compared with conventional one. Static electricity destruction prevention performance, static charge accumulation prevention performance etc. are reported in this paper.

Key Words :

導電性ガラスライニング
静電気
帯電防止効果
ノーピンホール性
静電気破壊防止効果

Electrically conductive glass lining
Static electricity
Static charge accumulation prevention
No-pinhole grade
Static electricity destruction prevention performance

まえがき

グラスライニングとは素地金属上に高耐食性のガラス層をライニングしたもので、ガラスの耐食性と鋼の強靱性を兼ね備えた複合材料である。ガラス層は絶縁物であるため、グラスライニング (GL) 製の反応機内で体積抵抗の高い有機溶媒や粉粒体などの内容物を攪拌した場合、攪拌や沈降等の摩擦によって大きな静電気が発生、帯電が生じる。帯電が一定以上になると沿面放電が発生し、ガラス層が絶縁破壊する静電気障害が報告されている。^{1), 2)} 静電気に起因する放電は GL 機器の損傷とともに、放電による内容物爆発の危険性も秘めており安全上の大きな問題である。当社は2004年10月に導電性グラスライニング『ECOGL (Electrically COnductive GL)』を開発し、製品化した。⁶⁾ その優れた帯電防止効果をユーザに評価して頂き、反応機、CDB (Conical Dryer Blender) 等で約50機と納入実績を着実に伸ばしつつある。表面方向へ帯電を緩和する ECOGL は体積方向へ帯電を緩和する従来の耐静電気 GL にくらべ優れた静電気破壊防止効果を有している。静電気放電を模した実験結果では、従来の耐静電気 GL にくらべ2倍強の破壊電圧を示した。以下に ECOGL のその優れた静電気放電破壊防止効果、帯電防止性能 (表面抵抗率 $10^{6-7} \Omega/\square$ 、帯電圧半減時間 1.0 sec 以下) 等について報告、紹介する。

1. ECOGL の帯電防止原理

1.1 静電気障害の防止策

静電気障害を防止するためには①「静電気の発生防止」と②「発生した静電気を緩和」の2つの対策がある。①は攪拌速度の抑制、原料投入方法、投入速度の調整等操業方法による静電気発生抑制方法である。³⁾ しかし、あくまで静電気発生を抑制する方法であり、静電気障害を完全に防ぐことは困難である。②の方法は内容物や機器に導電性を付与し、発生した静電気を緩和する方法である。内容物への導電性付与については製品へ影響をおよぼすため現実には実施困難である。当社の開発した ECOGL はガラス層に導電性を付与し、発生した静電気を緩和させている。

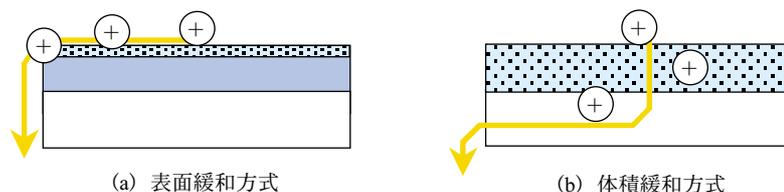
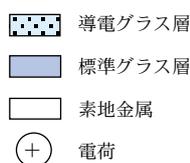


図1 ECOGL と従来技術の構造および静電気緩和方式の違い

1.2 ECOGL の構造

ECOGL の構造は図1の(a)に示すように標準ガラスの最表層に導電ガラス層を設けた表面緩和方式を採用している。一方、従来の耐静電気 GL は(b)に示すようにガラス層全体を導電ガラス層とした体積緩和方式を採用している。この静電気緩和方式の違いが後述する静電気破壊防止やピンホール検査といった点で従来技術より優れた性能をもたらしている。

2. ECOGL の帯電防止性能へ影響をおよぼす基本性能

すでに述べたように GL 機器で体積抵抗の高い有機溶媒や粉粒体などの内容物を攪拌した場合、ガラス面と溶媒や内容物との摩擦や接触剥離が原因となり、静電気が発生しガラス層と溶媒や内容物に帯電が生じる。ECOGL は1.2で述べたように最表層に導電ガラス層を設けることでガラス層に発生した静電気を漏洩させガラス層の帯電を防止している。その帯電防止性能を発揮するためには、導電ガラス層で発生した電荷がいかにも移動しやすいかを示す指標である表面抵抗率と、その移動した電荷を確実にアースへ漏洩させるための指標である漏洩抵抗の2つが重要となる。以下にその2つの重要な指標について説明する。

2.1 表面抵抗率

一般には表1に示すように、表面抵抗率が $10^{10} \Omega/\square$ 以下であれば帯電が防止できるといわれている。⁴⁾ ECOGL の表面抵抗率を測定した結果を以下に示す。

<測定条件>

- ・測定雰囲気：湿度10%以下、温度20~25℃
- ・表面抵抗計：シムコ製 ST-3、ヒューレット・パッカー製 HP4339A

表1 帯電に対する表面抵抗率の指標

帯電の大きさ／帯電電位の目安 (kV)	表面抵抗率 (Ω/\square)
ほとんどなし／0.1以下	10^{10} 以下
小さい／0.1-1	$10^{10}-10^{12}$
普通／1-10	$10^{12}-10^{14}$
大きい／10以上	10^{14} 以上

表2 各ガラスの表面抵抗率測定結果

ガラス種類		表面抵抗率 (Ω/□)	
		当社標準ガラス (#9000)	導電性ガラス (ECOGL)
サンプル種類			
テストピース (100 mm×100 mm)		7.5×10 ¹⁴	10 ⁵⁻⁶
100 L 反応機	胴部	10 ¹² 以上	2.5×10 ⁶
	攪拌翼部		10 ⁶⁻⁷
	バッフル部		4.0×10 ⁶

表3 ECOGLの実機での漏洩抵抗と表面抵抗率の測定例

製品種類	容量	漏洩抵抗 (MΩ)	表面抵抗率 (Ω/□)
CDB	16型 (全容量 2 170 L)	2.9	0.5~1.7×10 ⁶
CDB	18型 (全容量 2 940 L)	4.0	1.1~3.8×10 ⁶
CDB	21型 (全容量 5 000 L)	5.1	0.8~4.1×10 ⁶
反応機 (JOW)	1 000 L	2.1	0.6~1.5×10 ⁶
反応機 (JOW)	5 000 L	2.4	0.4~1.2×10 ⁶
反応機 (JCW)	6 000 L	3.8	0.8~2.6×10 ⁶

<測定サンプル>

- 標準ガラス, ECOGL で以下サンプルを製作した。
- ・テストピース (100 mm×100 mm, ガラス施工厚み 1 mm, 母材厚み3.2 mm)
- ・100 L 小型反応機 (胴部, 攪拌翼部, バッフル部で測定)

<評価結果>

測定結果を表2に示す。標準ガラスの表面抵抗率が10¹⁴ Ω/□と帯電が大きい指標値に該当するのに対して, ECOGL の表面抵抗率は10⁵⁻⁷ Ω/□以下と帯電をほとんどしない指標値10¹⁰ Ω/□を大きく下回ることがわかる。また, 表3に実機の表面抵抗率測定結果例を示しているが, いずれも10⁵⁻⁷ Ω/□以下と表2のテストピースや小型反応器 (100 L) と同等の良好な性能を示していることがわかる。

2.2 漏洩抵抗

良好な接地がおこなわれていなければ発生した静電気を十分に緩和することは不可能である。その指標は漏洩抵抗であり, 文献によると放電が発生する恐れがある場所での漏洩抵抗は10⁹ Ω未満にする必要があるといわれている。⁵⁾ 客先ではGL機器のアースラグを利用して接地工事がおこなわれるが, ECOGL層とアースラグまでの漏洩抵抗が十分に低ければ, その先は通常の接地工事がおこなわれていればとくに問題はない。ECOGL実機では出荷前に漏洩抵抗測定を実施し保証値である10⁹ Ω未満であることを確認している。その漏洩抵抗測定結果例を表3に示す。漏洩抵抗は図2に示すように本体のアースラグまでの距離が一番長くなるセンターマンホール部のECOGL表層とアースラグ間での測定結果で

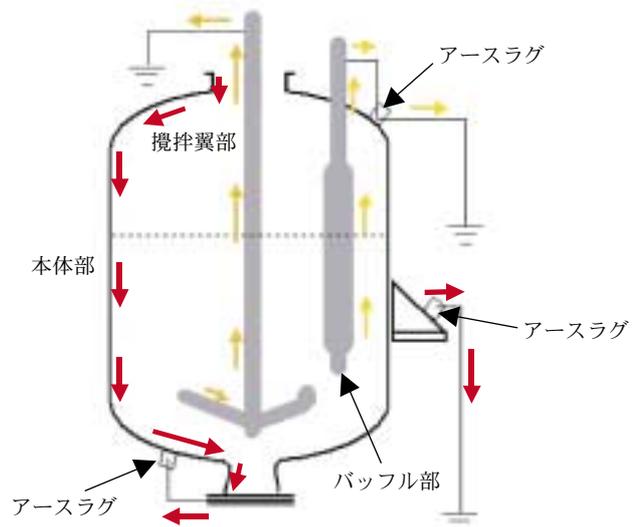


図2 ECOGLの各部での接地方法と漏洩抵抗測定ポイント

漏洩抵抗測定ポイントは以下;
 攪拌翼部では翼先端部と軸端の金属部分間
 バッフル部ではバッフル先端とアースラグ間
 本体部分ではセンターマンホールとアースラグ間

ある。CDBと反応機のいずれの測定結果も10⁶ Ω台であり, 先程述べた保証値/安全指標10⁹ Ω未満を大きく下回っている。したがって, 客先にてGL機器アースラグから通常の接地工事をおこなって頂くことで安心して使用頂けることがわかる。

3. ECOGLの帯電防止性能

実際にGL製反応機に内容物として有機溶媒と樹脂粒子等を入れ攪拌帯電させる代わりに, コロナ放電を利用してECOGLを帯電させ, 帯電圧が半分に緩和するまでに要する時間(帯電圧半減時間)により帯電防止性を評価した。測定方法は帯電性試験法

(JIS L 1094) を模した方法でおこなった。100 L 反応機胴部のガラス層表面より15 mm の距離に設置した針状電極に20 kV を印加してコロナ放電を発生させ、30 sec 帯電させた後に直ちに電極を移動させ、ガラス層表面より10 mm で針状電極があった場所に静電気電位測定器（春日電機製 KSD-0109, KS-2001）の測定プローブを移動させて、ガラス層表面の帯電圧の時間変化を測定した。測定は反応機内の雰囲気湿度を10 %以下に調整して1日以上保持した後におこなった。当社標準ガラスと ECOGL の測定結果を図3に示す。標準ガラスの半減時間700 sec

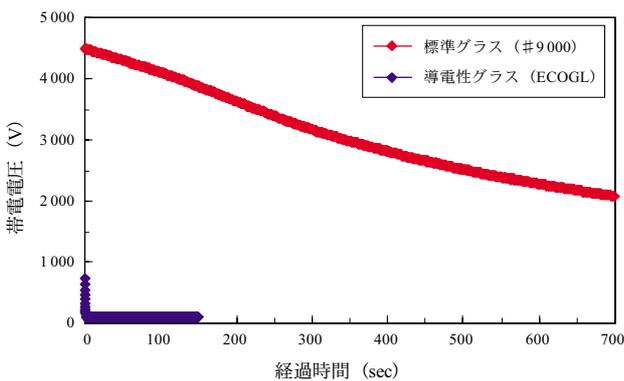


図3 各ガラスの帯電圧減衰曲線
(100 L 反応機胴部, 帯電条件: 20 kV—30 sec)

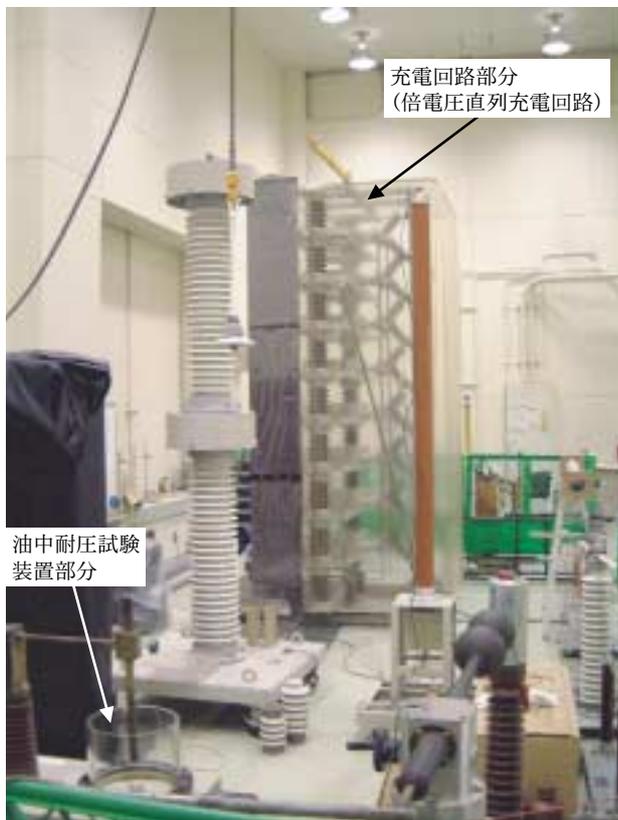


図4 静電気破壊防止効果確認実験装置
(800 kV 衝撃電圧発生装置)

以上に対し、ECOGL の半減時間は1.0 sec 以下と非常に短く良好な帯電防止性能を示すことがわかる。

4. 静電気破壊防止効果

導電性 GL 機器を使用することで GL 機器側の帯電緩和は可能であるが、絶縁性の内容物の帯電緩和は不可能である。したがって、内容物の帯電量が大きくなり、内容物からの静電気放電がガラス表面に生じることで、従来の耐静電気 GL 機器ではガラス層が破壊する事例がある。そこで、静電気放電を模した高電圧パルスをもちいることで、そういった内容物からの静電気放電によるガラス層の破壊に対する強さ（静電気破壊防止効果）を確認した。

サンプルは ECOGL と同じ表面緩和方式の GL サンプルと従来の耐静電気 GL と同じ体積緩和方式の GL サンプルの2種類で、導電性 GL へ添加する導電性物質の添加量を調整して漏洩抵抗を $10^5 \sim 10^{14} \Omega$ と変化させたサンプルを製作し、その静電気破壊防止効果を確認した。実験は図4の衝撃電圧発生装置（指月電機製作所製）をもちい、静電気放電を模した図5の波形の高電圧の単パルスを印加し、ガラス層が破壊する電圧（放電破壊電圧）を測定した。内容物の帯電極性は内容物とガラスの帯電列により変化するため、正極性および負極性の両方のパルスで実験をおこなった。測定結果を図6および図7に示す。図6は正極性のパルスを印加した場合で、図7は負極性のパルスを印加した場合である。体積緩和方式のサンプルでは漏洩抵抗の減少とともに破壊電圧がやや低下する傾向を示すのに対して、表面緩和方式のサンプルでは漏洩抵抗の減少とともに破壊電圧が上昇する傾向を示すことがわかった。実際の導電性 GL 機器で適用されている漏洩抵抗 $10^9 \Omega$ 付近では表面緩和方式が体積緩和方式の約2倍高い破壊

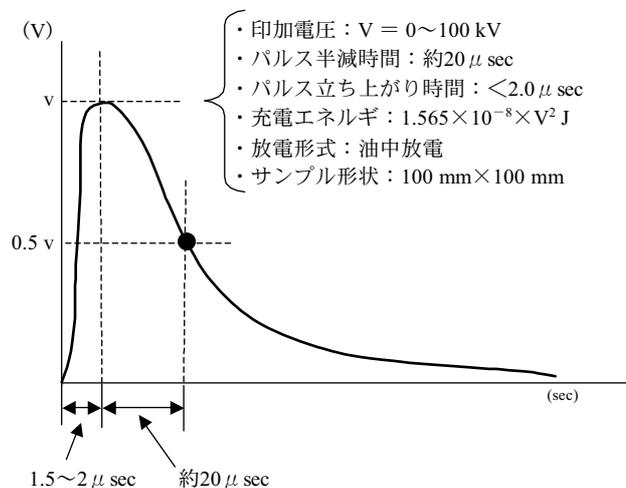


図5 静電気放電を模して印加した高電圧パルス波形

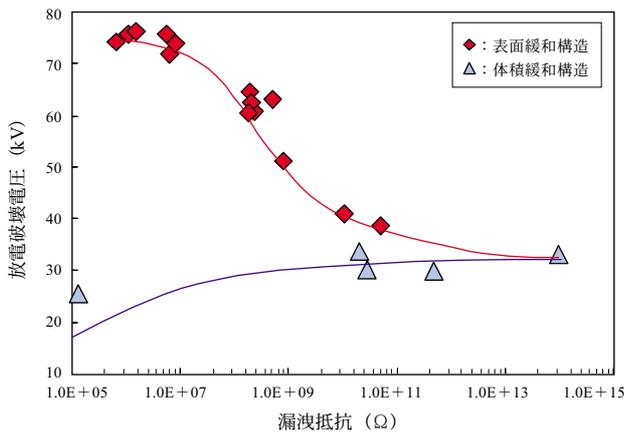


図6 漏洩抵抗と放電破壊電圧の関係（正極性）

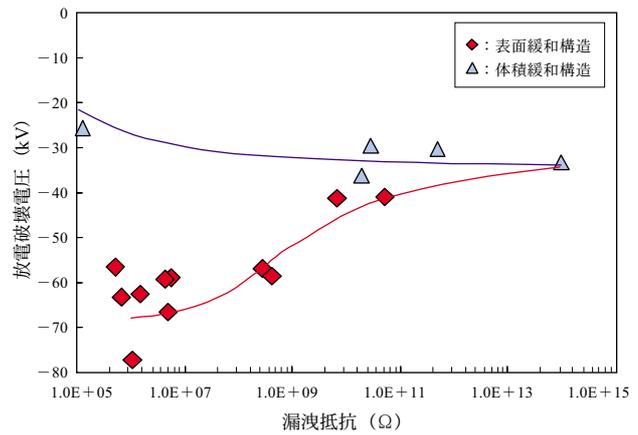


図7 漏洩抵抗と放電破壊電圧の関係（負極性）

電圧を示すことがわかった。これらの傾向は正電荷、負電荷の静電気放電を模した正極性、負極性いずれのパルス印加の場合でも同様の傾向を示した。

この理由としては、体積緩和方式では電荷の漏洩経路が体積方向となり、放電電荷が局所的に蓄積し体積方向へ漏洩するため高電圧がGL層にかかり、電荷漏洩による大きなエネルギーが短い漏洩経路を流れるため、通常の絶縁性GLよりも破壊電圧が低下する傾向を示すと思われる一方、表面緩和方式では漏洩抵抗の低下にともない放電電荷の表面方向への拡散速度が増加し放電電荷が分散するためGL層へかかる電圧が低下することで導電性GL層の下層に存在する通常の絶縁性GL層の絶縁破壊が生じにくくなり、結果として破壊電圧が上昇する傾向を示したものと思われる。

5. ECOGLのその他の性能

ECOGLはこれまで述べたように良好な帯電防止性能を示す以外に、その構造によって以下のような特長を備えている。

①「標準ガラスと同等の耐食性、耐熱衝撃性」

ECOGLは耐食性を備えた導電性物質を使用しているため、当社標準ガラスと同等の耐食性を有する。また、耐熱衝撃性についても同等の性能を有する。

②「容易で確実なノーピンホール品質管理」

通常GL機器はガラス層の高電圧ピンホール検査により、ノーピンホール品質を保証している。高電圧ピンホール検査とは、ガラス層表面に直流高電圧を印加し、ピンホールやガラス層中に粗大な泡が存在し絶縁破壊電圧が低下している部分を絶縁破壊させて検出する破壊検査である。従来の体積緩和方式の耐静電気GL機器では印加した高電圧が導電性GL層を導通するため本試験を実施することが不可能であり、グラスライニングのノーピンホール品質

を担保することが困難であった。しかし、ECOGLでは高電圧ピンホール検査により標準ガラス層が無欠陥であることを確認した後に、最表層へ導電ガラス層を施工している。このためECOGLは容易に、かつ確実に高品質なグラスライニング機器を提供できるという特長を有する。

③「良好な洗浄性」

ECOGLでは粉末状の導電物質を使用するため、針状、繊維状の導電物質を使用する従来の耐静電気GL機器と比較してガラス層表面の凹凸が少なく、平滑である。そのためガラス面への内容物の付着が軽減でき、また、洗浄時も良好な洗浄性がえられるという特長を有する。

むすび

優れた静電気破壊防止効果と良好な帯電防止性能を中心に導電性グラスライニング『ECOGL』の特長を紹介した。すでに述べたようにECOGLはその優れた帯電防止性能をユーザに評価して頂き、反応機、CDB等ですでに多数の納入実績があり、着実に実績を伸ばしつつある。ユーザの方々にECOGLを採用頂くことで製品のより安全な生産作業をおこなっていただけるものと確信している。

本開発をおこなうにあたり、有益なご助言とご協力を頂きました神戸市立工業高等専門学校 電気工学科 藤井富朗教授に感謝致します。

[参考文献]

- 1) 静電気学会誌：静電気災害・障害基礎講座，Vo.12，No.6（1988），p.454
- 2) 児玉ら：産業安全研究所報告RIIS-RR-89（1989），p.80
- 3) 澤田雅光：神鋼バンテック技報，Vol.34，No.3（1990），p.22
- 4) 静電気学会編：新版静電気ハンドブック（1998），p.318，オーム社
- 5) 山隈瑞樹：電気と工事，Vol.42，No.2（2001）p.44-51
- 6) 多田篤志ら：神鋼環境ソリューション技報，Vol.1，No.2（2004），p.38

グラスライニング製 pH 計用新型変換器

New Converter for Glasslined pH Sensor



プロセス機器事業部
技術部

阪 上 達 也
Tatsuya Sakagami

グラスライニング製反応機は医薬・化学工業の分野で数多く使用されている。この分野では反応中の pH 値測定が必要な場合があり、当社では従来からグラスセンサー pH を販売してきた。グラスセンサー pH は反応缶内の内容液の pH 値を直接測定できる本質安全防爆型 pH 計として客先の要望に答えてきたが、そのメンテナンス性向上が課題であった。新型変換器ではマイクロプロセッサにより校正作業を自動化しメンテナンス性を大きく改善した。

Many glasslined reactors have been used in pharmaceutical and chemical fields. In these fields, sometime it is essential to measure pH during reaction. For this purpose, our company has supplied "GLASS SENSOR pH" as intrinsic safety sensor already. This sensor is able to measure pH of solution in reactor. Customers request us improvement in maintenance. In order to meet this request, we developed new pH converter. This converter is able to calibrate automatically using built-in microprocessor.

Key Words :

グラスライニング	Glasslining
pH 計	pH sensor
校正	Calibration

まえがき

グラスセンサー pH は一般のガラス膜電極にくらべて機械的強度・耐圧性・耐熱性の点で格段に優れているため、攪拌翼を備えた反応槽に直接挿入して pH 値を測定することができる pH 値測定システムである。またグラスライニング製であるため高い耐食性を持ち、防爆構造電気機械器具の型式検定にも合格しているため、とくに化学工業分野に適しており多くの納入実績がある。今回時代の流れと顧客ニーズに合わせて変換機をアナログタイプからデジタルタイプにモデルチェンジし、操作性とメンテナンス性を向上させたのでその概要を紹介する。

1. pH 値測定について

1.1 pH 値測定の原理

ガラスを水溶液中に浸漬すると界面でガラスのアルカリイオンと水溶液の水素イオンがイオン交換反応を起こし、ガラス表面に水素イオンを含むけい酸のゲル層が生成され、この際に電位が発生する。この電位は溶液中の水素イオン活量の大きさに比例し、水素イオン活量 = pH 値であるため、この電位を測定することで pH 値を求めることができる。

1.2 ガラス電極法による測定原理

pH 値測定にもっともよくもちいられるガラス電極法による測定システムを図 1 に示す。測定原理と

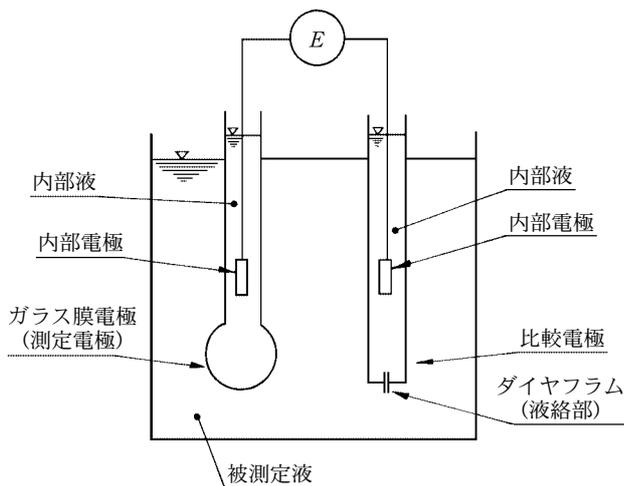


図1 ガラス電極法による測定原理図

して、ガラス膜電極の内側と外側に pH 値の異なる溶液があると電位が発生する。この電位は pH 値の差に比例するので、電位を測定することでガラス膜電極内側の内部液と外側の被測定液との pH 値の差を求めることができる。

電位を測定するには測定電極であるガラス膜電極と対になる電極が必要である。これが比較電極である。比較電極はいわば pH 値測定の基準となる電極であるので電位が安定していることが必要である。

通常内部液には pH 7 の液体がもちいられ、この場合測定電位 E と測定液の pH 値 pH_M との関係は次のように表される。

$$E = \frac{2.303RT}{F} \times (7 - pH_M)$$

R : ガス定数

T : 絶対温度

F : ファラデー定数

1.3 ガラスセンサー pH による測定原理

図2にガラスセンサー pH の測定原理図を示す。ガラスセンサー pH の場合もガラス電極法と同様に測定電極と比較電極から成り立っている。測定電極にはガラス膜電極ではなくガラスライニング製電極を使用しているが、片面のみ溶液に接している点がガラス膜電極との大きな違いである。もう一方の面は直接銀導体に接する構造となっているが、ガラスライニング製電極でもガラス膜電極と同じように pH 値に応じた電位が発生する。つまり測定原理は同じで、測定電位 E は次式で表される。

$$E = -\frac{2.303RT}{F} \times pH_M + E_0$$

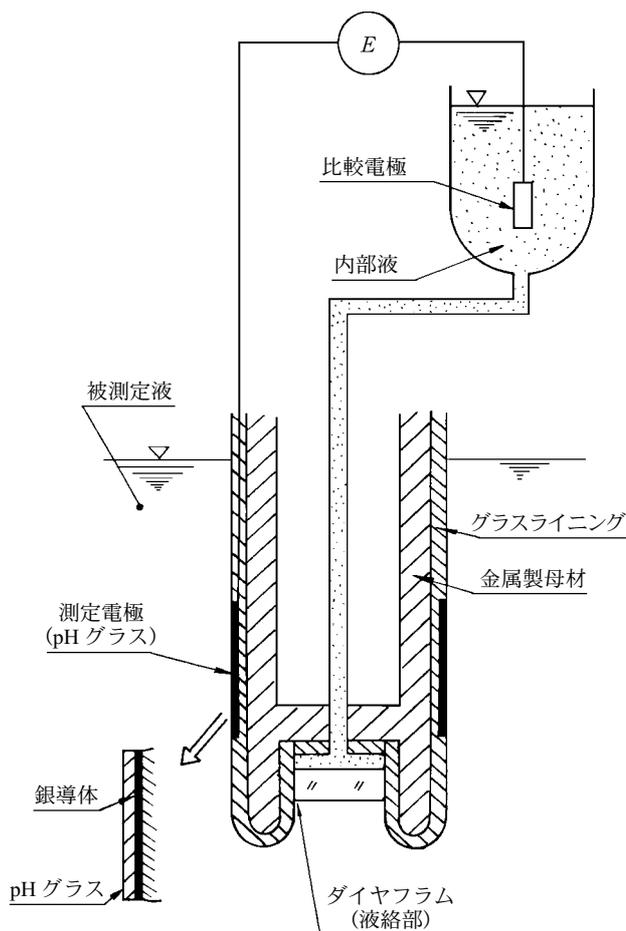


図2 ガラスセンサー pH 測定原理図



写真1 ガラスセンサー pH 変換機

ここで E_0 は電極固有の値であるので、 E を測定することでガラス電極法同様に pH_M を求めることができる。

2. 新型デジタル pH 計変換機

2.1 外形および仕様

今回、東亜ディーケーケー株式会社殿と共同で開発した pH 計変換器の外形を写真1に示す。従来の

ものは丸型で pH 値を指針式のメーターで指示していたが。新型は角型でデジタル表示となっている。またマイコンを搭載することで従来のものより格段に機能が充実している。ここで今回のシステムの仕様を表 1 に示す。

2.2 新型変換器の特長

- ① 堅牢なアルミダイカストケースに実用的な機能を満載した。
- ② 標準液校正の作業を大幅に簡略化。また同時に電極の良否判定をおこなう。
- ③ pH 値表示は本体にデジタル表示されるので読み取り誤差はなく、また読み取りも容易である。

- ④ 設定モードにすると表示部は ST-BY が点灯し、伝送出力を設定モードに切り替える直前の値にホールドすることが可能。
- ⑤ 設定モードを解除し忘れた時のために自動的に測定モードに復帰する設定も可能。
- ⑥ 回路の最適化によりノイズや静電気に対する安定性が向上。

2.3 標準液校正について

変換器のデジタル化によるメリットがもっとも大きいのは標準液校正作業である。この作業での従来との違いは次のとおりである。

- ① pH7 標準液と pH2 標準液を使って校正するが、

表 1 グラスセンサー pH 仕様

防爆構造の種類		本質安全防爆 (ia)
対象ガスまたは蒸気の発火度および爆発等級		II CT3
定 格	測定範囲 本安回路 非本質安全回路 伝送出力	0~12 pH 28 V, 93 mA, 0.65 W AC100 V, 50/60 Hz DC4~20 mA
構 成	検出部 (危険場所設置) 変換器 (危険場所設置) ツェナーバリア (非危険場所設置) 電源ユニット (非危険場所設置)	グラスセンサー pH (MPH-03, MPH-04) SHBM-161M MTL787S+ PA-24

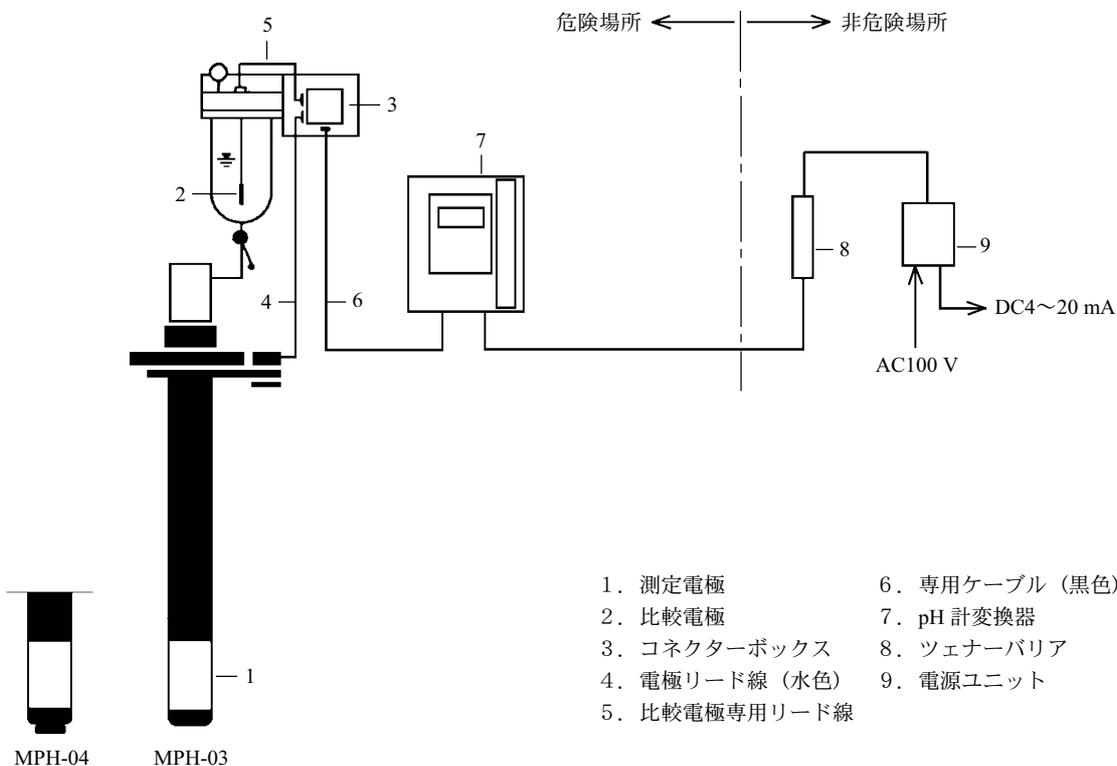


図 3 グラスセンサー pH システム構成図

それぞれ1回ずつおこなえばよい。従来のように
数回繰返す必要はない。

- ② 標準液のpH値を自動で判定するので、pH7
とpH2のどちらから始めてもよい。
- ③ pH測定値が安定したことを変換機が自動的に
判定するので、誰が実施しても同じ結果がえられ
る。
- ④ 標準液の温度を変換機が自動的に測定して補正
するので、従来のように標準液の温度を計る必要
がない。
- ⑤ 従来はアナログメーターを読み取りダイヤルを
廻して調整していたが、新型ではボタンを押すだ
けで後は自動測定する。このため作業員の熟練度
によるばらつきがなくなる。

以上の点から校正作業時間の大幅な短縮と作業の均
一化が図れるため、正確なpH値測定が可能である。

2.4 標準システム構成

標準システム構成を図3に示す。電極、内部液タ
ンク、変換機、ツェナーバリヤ、電源ユニットなど

から構成され、電極と変換機は専用ケーブルで接続
される。変換機から電源ユニットまでは市販のケー
ブルを使用する。またこの間は電源と信号を兼用す
る2線式を採用しているので、配線コストを低減で
きる。

仕様に示すように、本システムはi3A II CT3の防
爆等級を有している。変換機は危険場所に設置可能
なので、プラントでの現場指示計としても使用でき
る。

む す び

今回紹介した新型の変換機は従来のシステムの変
換機と置き換えることもできる。従来の変換機は導
入よりかなりの期間が経っているので更新時期を迎
えるものも少なくない。新規導入だけでなく更新で
もこの変換機を活用いただける。

[参考文献]

- 1) 神鋼ファウドラ・ニュース, Vol.23, No.3・4 (1979),
p.1

グラスライニング製リアクター用 「GL 製新型温度センサー」の商品化

The Commercialization of "New Glass-lined Thermo Sensor"
for Glass-lined Reactor



プロセス機器事業部
技術部

山 本 昌 史
Masafumi Yamamoto

グラスライニング製リアクターは高度な耐食性と製品の純度が要求される医薬・化学工業の分野で長年使用されている。このグラスライニング製リアクターを使用して晶析・合成などをおこなう場合、その反応温度を正確に管理していく必要があり、また定期的に校正をおこない、センサーに異常が無いことを確認していく必要がある。当社では従来から「グラスセンサーT」をグラスライニング製温度センサーとして販売してきたが、メンテナンス性、誤差を改善することが課題であった。このたび、グラスライニング製温度センサーを従来と比較して、メンテナンス性、精度に優れたものに改良し、商品化を終えたので報告する。

Glass-lined reactors have been used for many years in pharmaceutical and chemical fields where a high degree of corrosion resistance as well as of high product purity is required. In reactions such as crystallization and synthesis using a glass-lined reactor, it is essential to have accurate control of reaction temperature to insure by periodical calibration that the sensor is normal. Our company has long supplied "GLASS SENSOR T" as glass-lined thermo sensor, however, it remained as a challenge to improve accuracy and maintainability. This report introduces the commercialization of a new glass-lined thermo sensor improved in maintainability and accuracy over the conventional sensor.

Key Words :

グラスライニング (GL)	Glasslining (GL)
温度センサー	Thermo sensor
測温抵抗体	Resistance thermometer

まえがき

グラスライニング (以下 GL と呼ぶ) 製リアクターには通常リアクター内の温度を測定する目的で温度センサーを装備することが多い。通常温度センサーはシース測温抵抗体であり、GL 施工したパイプバツフル内に装備される。この方式でリアクター内の温度を測定する場合、応答速度が遅く誤差が大きいいため晶析・合成などで反応温度を正確に素早く測定することへの要求に答えることは難しい。これは、ガラスの熱伝導度が炭素鋼の約1/60程度であり熱が

伝わりにくい材質であることおよび、バツフル内に空気層があるためである。弊社においてもこの要求に答えるべく、優れた応答速度を実現した温度センサー^{*1)}を上市し、現在もグラスセンサーTとして販売している。グラスセンサーTはGL製リアクター内の温度測定において現在もっとも応答速度に優れた製品であるが、その反面センサーのパリデーションが困難で、測定誤差が大きいという欠点がある。また別の方法として、応答速度をある程度担保でき、正確に温度測定するために、GL製バツフルの先端

にタンタル等の耐食性に優れた特殊金属製の温度計鞘管をねじ込み装着し、シース測温抵抗体にて温度測定をおこなう形式があるが、この形式を取ると、非常に高価なものとなり、また鞘管ねじ込み部からのコンタミ・漏れのリスクを負うことになる。近年、とくに医薬製造プロセスにおいてはバリデーションを確実にこなえることへの要求、また電子材料製造プロセスにおいてはコンタミレス、メタルフリーへの要求がさらに厳しいものになってきている。それらの分野においても正確で応答性に優れ、バリデーションが容易で、製品汚染の危険性がない温度センサーが求められている。これらの要求に応えるべく、このたびバリデーションが容易で、製品汚染の危険性が無く、応答速度が速く正確な温度センサーを開発した。

1. 新型温度センサー

1.1 新型温度センサーの構造

新型温度センサーは従来形状のガラスライニング製バツフルの先端部に改良を施したシース測温抵抗体を組合わせて構成される。シース測温抵抗体は先端の測温素子内蔵部に簡単な壁面押し付け機構を取付け改良したものであり、バツフルの形状は従来とまったく同一形状である。バツフル先端の鞘管部までシース測温抵抗体を差し込み、鞘管壁面に押し当てることで鞘管内壁の温度を直接測定できる構造としている。特許出願はすでにおこなっているが、構造が簡単であり、容易に模倣されないように、あえて断面構造図は省略した。写真1に新型温度センサー鞘管先端部およびタンタルチップ付き鞘管先端部の形状を示す。

新型温度センサーは従来から応答性能の障害となっていたバツフル内部の空気層を介すことなく、温度計鞘管の内壁温度を直接シース測温抵抗体へ伝達することにより、ガラスライニングを施工した場合も

金属鞘管を使用した場合と同等以上の応答速度を有する温度センサーである。

1.2 新型温度センサーの特長

次に、新型温度センサーの特長を示す。

- ① 応答速度が速い。
(タンタルチップ付き鞘管と同等以上)
- ② 測定誤差が少ない。
(バツフルに装着した状態で誤差 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$)
- ③ 校正、メンテナンス時の取り外しが容易。
- ④ 標準が耐圧防爆 (Exd II CT6) 仕様。

<メンテナンス性>

今回、新型温度センサーにもちいた温度計はシース測温抵抗体の先端部に簡単な押付け機構を付属させたものである。バツフル上部より従来と同様の方法で着脱が可能である。また、校正についてもオイルバス、温水槽にて従来の測温抵抗体と同様におこなうことができる。

<防爆構造>

近年、ガラスライニング製にて同様に応答速度に優れた温度センサーは存在するが、構造上本質安全防爆仕様となっており別途計装機器としてツェナーバリアが必要となってくる。新型温度センサーは標準的に耐圧防爆仕様 (Exd II CT6) であるため計装機器は不要である。

1.3 設計仕様

基本設計仕様を以下に示す。

- ① 測定温度範囲 $-100\sim 230^{\circ}\text{C}$
- ② 測定誤差 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$
- ③ 形式 シース測温抵抗体
(Pt100 Ω at 0°C)
クラス : A (JIS C 1604)
- ④ 設置場所 危険場所および非危険場所
- ⑤ 周囲温度 50°C 以下
- ⑥ 防爆構造 耐圧防爆構造 (Exd II CT6)



新型温度センサー鞘管部



タンタルチップ付き鞘管部

写真1 新型温度センサーおよびタンタルチップ付き鞘管部

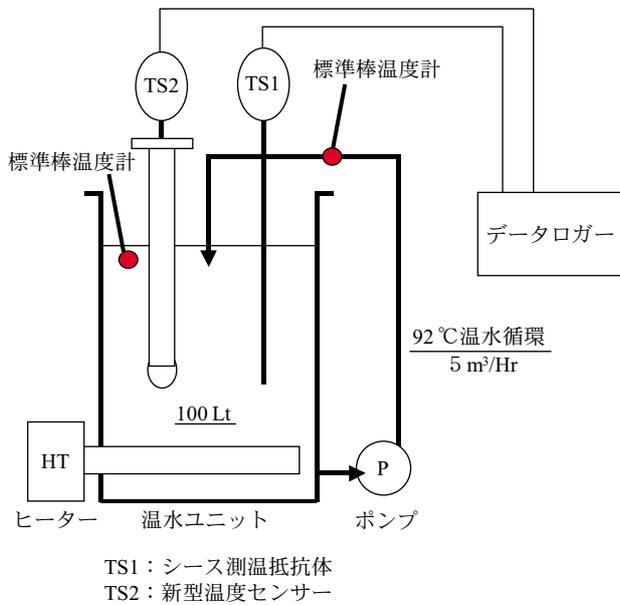


図1 応答速度測定用テスト装置

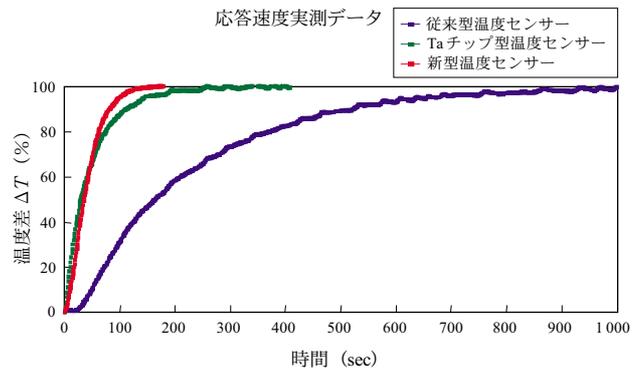


図2 応答速度実測データ

表1 応答速度比較データ (単位：sec)

	50%応答	90%応答
新型温度センサー	36	83
タンタルチップ付き	30	116
従来型	165	520

表2 誤差測定データ

(単位：℃)

	標準温度計温度	槽内測温抵抗体温度	誤差	新型温度センサー	誤差
1回目	92.20	92.24	+0.04	92.06	-0.18
2回目	92.00	92.15	+0.15	91.77	-0.23
3回目	92.00	92.32	+0.32	91.80	-0.20
4回目	92.00	92.27	+0.27	91.91	-0.09

2. 新型温度センサーの性能確認

応答速度、誤差測定には、図1のテスト装置を使用しておこなった。循環温水の温度確認は校正用棒温度計を温水ユニット入口、温水槽内に、さらにシーテス測温抵抗体を温水槽内に配置することで、常時温水槽内温度を監視できるようにした。外部への放熱、温水ユニットのサーモスタット ON-OFF による温度のばらつきは、循環温水量を変えることにより、許容範囲となるように調節した。

2.1 応答速度の確認

図2に従来型、タンタルチップ型、新型の応答速度実測結果を示す。

新型温度センサーは従来型とくらべ、飛躍的に応答速度が良くなっており、タンタルチップ型と比較しても同等以上の応答速度となっていることが確認できる。表1に50、90%応答速度を示す。

2.2 測定誤差の確認

測定誤差の確認については、データロガーでの温度測定データと標準温度計との誤差を確認した。

温水ユニット槽内に新型温度センサーを設置し、測定温度指示が安定した状態での平均指示温度を確

認した。ここで、基準となる温度は槽内で計測した標準温度計の指示値とした。

表2に誤差測定結果を示す。標準温度計（基準温度計）の指示値と比較して、新型温度センサーの指示値はJIS A 級測温抵抗体の許容温度差（誤差）内（±0.33℃ at 92℃）で測定できていることが確認できる。また、温水槽内温度の安定度を確認する目的で、直接シーテス測温抵抗体で温水温度を測定し、槽内温度にばらつきが無いことを確認した。

むすび

今回、GL 製機器用測定システムの一つである温度センサーを改良すべく開発をおこない新型温度センサーを上市することができた。今後も製品の高付加価値化、生産設備管理の高度化にともない、GL 機器付属の計測機器についても更なる高精度、高機能の要求が増えてくることが予想される。今後も顧客の声を聞き、顧客の立場に立った製品作りができるよう努力していく所存です。

[参考文献]

1) 神鋼ファウドラ・ニュース, Vol.16 (1972), p.1

新型 HHOG 「高圧型水素サーバー」の商品化

Commercialization of a New Model of High-purity Hydrogen and Oxygen Generator "High Pressure Hydrogen Server"



技術開発本部
プロセス技術開発部 新規プロセス室
三宅 明子
Akiko Miyake
(学術博士)
プロセス機器事業部
UC 事業室
安井 信一
Shin-ichi Yasui

水電解式水素発生装置において、水素発生圧力0.85 MPa 対応の小容量向け「高圧型水素サーバー」を2007年秋に上市した。高圧型水素サーバーは、耐圧性および耐差圧性の高い新型電解モジュールを搭載することにより装置構成を大幅に簡素化し、従来の高圧型 HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator) に比べて設置面積を1/5にコンパクト化、装置価格を1/2に低価格化している。また、高圧型水素サーバーに新型の電極接合膜を採用し、消費電力量を約20%低減している。

High Pressure Hydrogen Server for a small amount of H₂ and high pressure of 0.85 MPa, by water electrolysis, has been commercialized this autumn in 2007. The composition of equipment is drastically simplified with a new electrolysis module, which has high resistance against the high pressure and pressure difference. As a result, its occupied space becomes smaller by 1/5 and its price becomes lower by 1/2, comparing with current high-pressure type of HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator). The power consumption is also reduced by 20% by using an improved membrane electrode assembly in High Pressure Hydrogen Server.

Key Words :

水素発生装置
水電解
固体高分子電解質膜
電極膜接合体

Hydrogen generator
Water electrolysis
Polymer electrolyte membrane
Membrane electrode assembly

まえがき

固体高分子型水電解式の水素発生装置は、純水と電気があれば必要なときに必要な量の水素を必要な圧力で発生させることができる。当社は、この固体高分子型水電解式の水素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator) を工業ガス用途向けに商用化し、水素圧縮ポンペに替わるオンサイト水素発生装置として拡販してきた。これまでに電子産業、金属熱処理、火力発電所などを中心に海外を含め100基近く納入しており、水電解式では

国内トップの納入実績を誇る。

HHOG は高圧ガス関連法規に該当しない1 MPa未満の水素発生装置とし、水素の使用圧力に応じて低圧型(最高圧力0.4 MPa)と高圧型(最高圧力0.85 MPa)の2機種を販売している。水素圧縮ポンペを工場で取扱う場合は、高圧ガス保安法や消防法などの法規制を受け、申請手続き・法令点検などが必要であるが、HHOGは一切不要である。

今回新たに高圧型装置を小容量向けにコンパクト化し、さらに消費電力量を削減した0.85 MPa 対応

の「高圧型水素サーバー」を開発し、2007年秋から販売を開始した。本稿では、新製品の高圧型水素サーバーを中心に固体高分子型水電解式 HHOG について紹介する。

1. 固体高分子型水電解式の原理と特長

1.1 原理

固体高分子電解質膜は薄膜で、水素イオンを透過させることができるため電解液の役割を果たす。図1に示すように純水を陽極に供給すると、電気分解により陽極から酸素、陰極から水素を発生させることができる。また、固体高分子電解質膜の両面には電極触媒を接合しており、陽極と陰極のそれぞれの反応を促進し電解電圧を低くしている。

発生した水素と酸素は容器内に貯めることにより圧力が上昇し、数分で所定圧に達する。水素供給を開始すると、水素の使用量に応じて0～100%の範

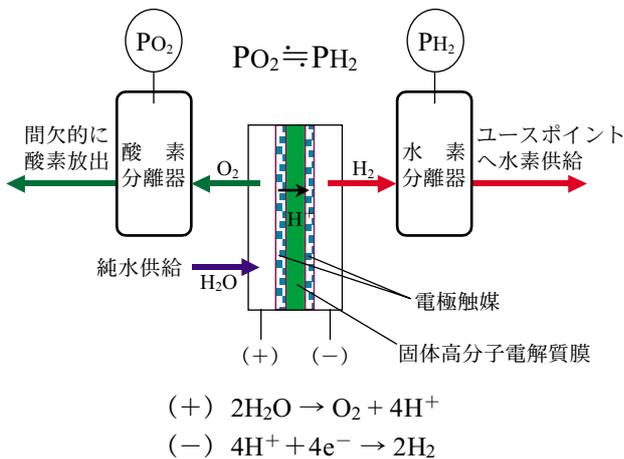


図1 水電解式 HHOG の水素供給方法

囲で水素発生量を自動制御し、連続的に安定して所定圧の水素をユースポイントへ供給する。酸素は、固体高分子電解質膜が破損しないよう、起動時から運転停止まで水素とほぼ同圧になるよう差圧制御している。

1.2 特長

① 高純度水素

純水を原料とするので水素ガス純度は99.999% (5N) 以上である。とくに炭化水素系の不純物や薬品ミストの混入がない。超高純度の水素が必要な場合は、精製装置との組合せで99.9999% (6N) 以上が可能である。

② 優れた操作性

必要な操作は装置の起動/停止（電源スイッチのON/OFF操作）のみである。急激な負荷変動に対しても水素発生量を自動電流制御し追従する。

③ 容易なメンテナンス性

定期点検は1年に1回、イオン交換樹脂などの消耗品の交換やセンサー校正をおこなうほかは特別なメンテナンスを要しない。

④ クリーンな装置

純水のみを使用するため錆・腐食の発生がなく、廃液が出ない。

⑤ 高い安全性・信頼性

各種インターロックを装備し、異常発生時に安全に装置を自動停止させる。

1.3 適用範囲

他の水素供給方式に対して固体高分子型水電解式の特長が生かせる適用範囲の目安は図2のように考えられる。

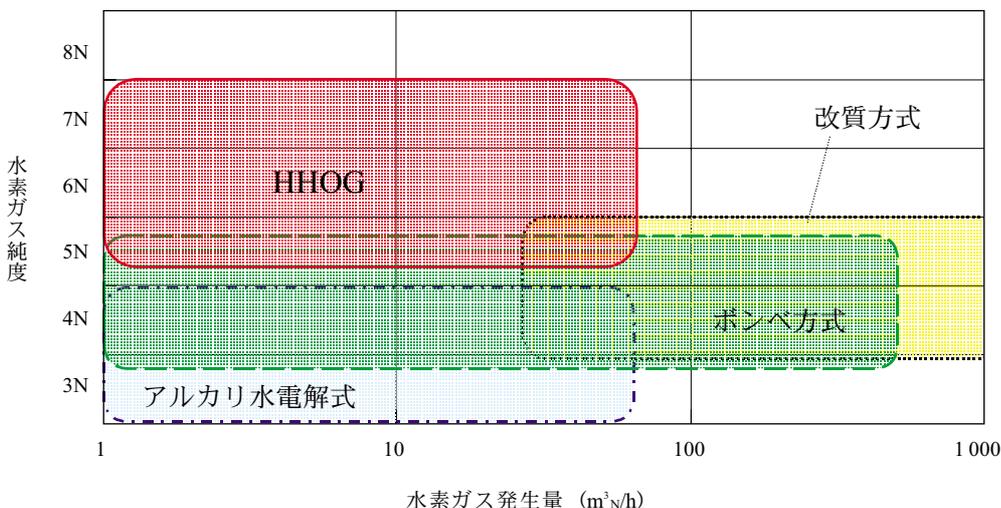


図2 水電解式 HHOG の適用範囲の目安

(注) 水素ガス純度は%表示の9 (Nine) の数を示す。



高压型 HHOG SH5D



高压型水素サーバー EH5D

写真1 水素発生量 5 m³/h装置の外観比較

ポンペ方式では、ガス供給基地で粗水素を精製し高压ポンペ詰めした水素が全国の工場にトラック輸送される。水素使用量に応じてバラ瓶や集合容器(カードル)、ローダーで供給され小容量から大容量までの水素需要に対応できる。水素純度は99.9% (3N)~99.99% (4N) 程度である。

改質方式は、メタノールや都市ガスから触媒による高温分解反応で水素を発生させ、PSA(圧力スイング吸着法)で精製し4N~5Nの水素ガスをオンサイト供給する。改質水素であるため、炭化水素やCO、CO₂の不純物が混入しやすい。また、昇温が必要のため起動に時間がかかる。この方式は水素使用量の多い用途に適する。

アルカリ水電解式は、アルカリを電解質として使用し電解液中で水素と酸素を発生させる。このため酸素やアルカリミストが水素に混入しやすく、水素ガス純度は固体高分子型水電解式ほど高くない。

したがって、HHOGは比較的小容量で5N以上の高純度水素が必要な用途に適している。

2. 高压型水素サーバーの概要

高压型水素サーバーは、新しく開発した電解モジュールと電極膜接合体を採用することにより、¹⁾

- 設置面積が従来型の1/5
- 装置価格を1/2
- 消費電力量を20%削減

を達成した。高压型水素サーバーの外観写真を従来型の高压型 HHOG と比較して写真1に示す。

2.1 標準仕様

- 機種種: EH-5D
- 水素発生量: 5 m³/h
- 水素圧力: 0.85 MPa
- 水素純度: 99.999%以上
- 露点: -70℃(大気圧)
- 消費電力量: 5.5 kWh/m³_N
- 装置サイズ: 900 W×1 700 D×2 000 H
- 設置面積: 1.53 m²
- 装置重量: 1 250 kg

2.2 装置のコンパクト化

図3に従来型の高压型 HHOG と新型の高压型水素サーバーの装置フロー図を示す。装置の基本的な構成は、純水供給・循環ライン、電解モジュール、酸素分離器、水素分離器および除湿器から成る。

従来型の高压型 HHOG では、電解タンク(酸素分離器)に電解モジュールを入れ、水素分離器と電解タンクの差圧制御をおこなう。このため電解タンク内の電解モジュールは、モジュール内部と外部の圧力差がないため低压型と同じ電解モジュールを使って高压水素を発生させることができる。

一方、新型の高压型水素サーバーは、耐圧性および耐差圧性の高い新型電解モジュールにより、電解タンクをなくし、酸素側を大気圧とし水素側のみ容器に充填して0.85 MPaの水素を発生させることが可能になった。これにより、差圧制御、純水ラインの圧力機器・制御機器も不要になり装置構成が大幅

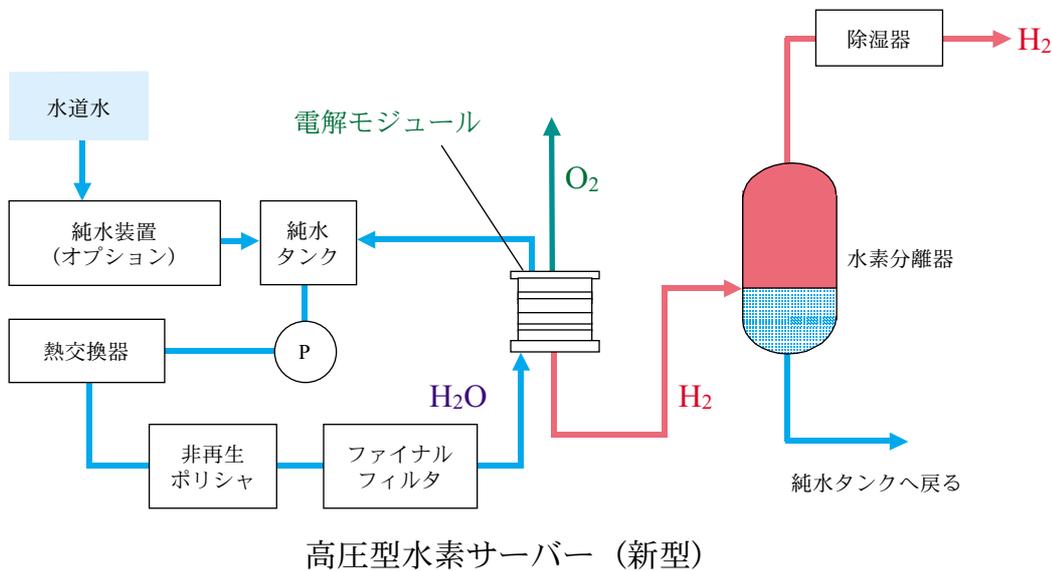
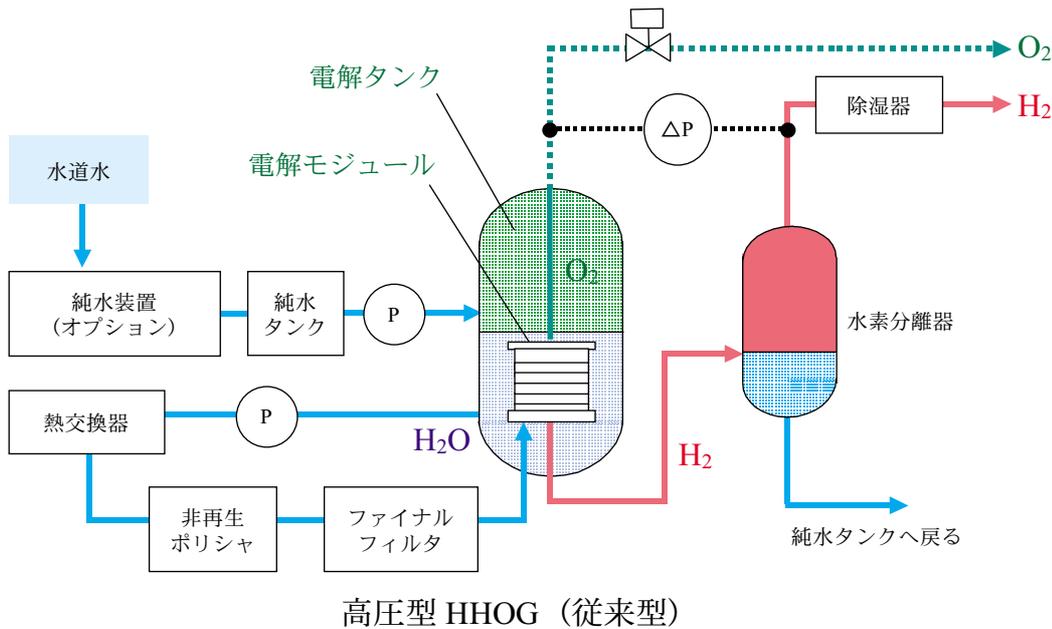


図3 高圧型装置フローの簡略化

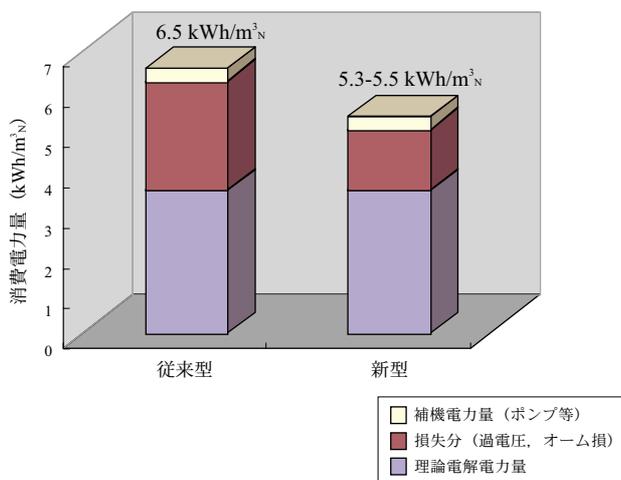


図4 消費電力量の低減効果
* 温度, 電流密度は実運転条件

に簡素化された。

2.3 消費電力量の低減

水電解式の水素発生装置では電力費が運転コストのほとんどを占める。電力費を低減するためには、固体高分子型では電流効率100%近いこと、電解電圧を下げるのが重要である。電解電圧を低減するため、陽極電極触媒に高活性なIr系触媒を採用し、固体高分子電解質膜への接合技術とその量産技術を開発した。新規な電極接合膜は電解電圧を約20%低減した。

図4に新規な電極接合膜の実運転条件での消費電力量を従来型と比較して示した。電解電圧の低減により電解に必要な電力量の損失分(過電圧やオーム損失)を低減し、ポンプ等の補機電力量を加えた全

電子産業

- ・約40基，うち海外5基（リピート多数）
- ・半導体，LED，コンデンサー，太陽電池用
- ・工場ユーティリティとして安定供給



SH20D (20 m³N/h) 2005年納入



SL50D (50 m³N/h) 2001年納入

金属熱処理

- ・約30基，うち海外5基
- ・金属焼結・精錬、還元処理用
- ・工場ユーティリティとして安定供給



CL5D×2 (10 m³N/h) 2003年納入

火力発電所

- ・トルコ，ベトナムなど海外約10基（リピート）
- ・発電機タービン冷却用
- ・防爆対応品，現地作業員による運転管理



SL5 (5 m³N/h) 1997年納入

燃料電池研究用

- ・国内 20基以上
- ・燃料電池評価用ユーティリティ



CH1D (1 m³N/h) 2003年納入

水素エネルギー実証研究用

- ・水素ステーション
米国／太陽電池利用
屋久島／水力発電利用
- ・燃料電池ハイブリッドシステム
中国電力殿 共研／夜間電力利用



水電解／燃料電池コジェネシステム



ディスペンサー

水電解装置
(屋内設置)

水素ステーション（屋久島）

写真2 HHOGの適用事例

表1 HHOG 標準機種

低圧型 型式 (0.4 MPa)	コンパクトタイプ 水素サーバー		スキッドマウントタイプ					
	CL5D	CL10D	SL20D	SL30D	SL40D	SL50D	SL60D	
水素ガス発生量 (m ³ /h)	5	10	20	30	40	50	60	
高圧型 型式 (0.85 MPa)	EH5D		SH10D	SH20D	SH30D	SH40D	SH50D	SH60D
	コンパクトタイプ 高圧型水素サーバー		スキッドマウントタイプ					

体の消費電力量は、従来型の6.5 kWh/m³_N から約5.5 kWh/m³_N に低減できた。

3. HHOG 適用事例

高圧型水素サーバーが加わり、HHOG の標準機種は水素発生量により表1のようなコンパクトタイプとスキッドマウントタイプがラインナップされたことになる。ここで、これまでのHHOGの適用事例を写真2にまとめた。

納入先は、半導体製造やセラミックコンデンサー等の電子産業向けがもっとも多く、金属熱処理、アルゴンガス精製、火力発電所の発電機冷却用など様々な分野で使用されている。また、燃料電池研究用、水素エネルギー実証研究用の水素供給装置として利用されるケースも増えている状況である。

むすび

固体高分子型水電解式の水素発生装置は、燃料電池自動車など水素をエネルギーとして利用する社会においてクリーンな水素製造法として注目されている。さらに、固体高分子型水電解式は高純度水素が手軽にえられるという優れた特長もあり、水素圧縮ボンベに替わるオンサイト水素発生装置としてHHOGの需要は伸びつつある。

本稿で紹介した高圧型水素サーバーの上市により、今後さらに新たな市場が拡大することを期待する。

[参考文献]

- 1) 三宅明子ら：神鋼環境ソリューション技報，Vol.3，No.2 (2007)，p.26

室蘭 SD 製造所

Muroran Sodium Dispersion Production Plant



技術本部
操業技術部 室蘭 SD 製造所
長 谷川 雅 宏
Masahiro Hasegawa
大 津 伸 彦
Nobuhiko Otsu

当社は、PCB 廃棄物の処理技術を有しており、日本環境安全事業(株) (JESCO) 北海道 PCB 廃棄物処理施設では当社の技術が採用されている。また、処理に必要な反応薬剤である金属ナトリウム分散体 (SD) の製造もおこなっており、播磨製作所内の SD 製造工場に次ぐ二番目の製造プラントを室蘭市に建設した。

Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd. developed the treatment technology of PCB wastes which is adopted by Japan Environmental and Safety Corporation for their Hokkaido Treatment Facility. We also have developed the production technology of SD as the dechlorination agent of PCB, and completed the construction of our second SD Production Plant in Muroran City for supplying SD to the said PCB Treatment Facility.

Key Words :

金属ナトリウム分散体 (SD)	Sodium Dispersion (SD)
P C B	Polychlorinated Biphenyl
脱 塩 素 化	Dechlorination

まえがき

PCB (Polychlorinated Biphenyl : ポリ塩化ビフェニル) は高い化学的安定性と電気絶縁性から熱媒体、トランスあるいはコンデンサ用の絶縁油、ノーカーボン紙のほか潤滑油、各種可塑剤、塗料などに使用されている。1972年までに約59 000トンが生産されたが、1968年のカネミ油症事件により PCB の毒性が社会問題化し、1972年に製造中止となり、処理されることなく長期にわたって保管されてきた。¹⁾

2001年に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法 (PCB 特措法)」が制定され、日本環境安全事業(株)が全国5カ所に拠点的広域処理施設を設置することとなり、北九州事業所 (2004年12月) を皮切りに豊田事業所 (2005年9

月)、東京事業所 (2005年11月)、大阪事業所 (2006年10月) にて処理が開始された。また、2008年4月より北海道事業所においても処理が開始される予定となっている。²⁾ この5カ所のうち3カ所で金属ナトリウムをもちいた脱塩素化分解法による PCB 処理方式が採用されている。

当社は2005年に播磨製作所内に金属ナトリウム分散体 (Sodium Dispersion : 以下 SD) の製造施設を建設し、豊田事業所へ PCB の無害化処理薬剤として SD を供給している。³⁾ さらに北海道事業所への PCB 無害化処理薬剤の供給拠点として室蘭市に SD 製造工場を建設した。

本報では室蘭 SD 製造所の概要を紹介する。

1. 金属ナトリウム分散体 (SD)

PCBの脱塩素化に使用される反応薬剤で、金属ナトリウムの強力な還元力をもちいてPCBから塩素を剥ぎ取り無害化処理をおこなう。金属ナトリウムは危険物第三類（自然発火性物質および禁水性物質）に分類され、常温では固体であり、水と激しく反応し水素を発生するなど取扱いが困難である。そこで絶縁油などの鉱物油のなかに金属ナトリウムを10 μ m以下の微粒子状に分散させ、金属ナトリウムの表面を油で覆うことにより空気や水との接触を防止し反応が穏やかで安全かつ効率的に取扱える液体状にしたものがSDである。

当社のSDは消防法に基づく試験で電気絶縁油と同じ危険物第四類第三石油類（引火性液体）に分類されている。製品SDを写真1に示す。

2. 施設概要

室蘭SD製造所は、PCB処理の化学処理法の一つである「金属Na分散体法（SP法）」において反応薬剤として使用されるSDを製造する工場で、敷地面積5500 m^2 、鉄骨平屋建て1118 m^2 、年間1700トンの製造能力を有している。室蘭SD製造所の外観を写真2に示す。

2.1 構成

室蘭SD製造所は

- ① 受入出荷設備
- ② 屋外タンク設備
- ③ ナトリウム分散設備
- ④ SD貯留設備
- ⑤ ユーティリティ設備
- ⑥ 中央制御室・分析室

から構成される。

2.2 製造フロー

SD製造プロセスの概略ブロックフローを図1に示す。

原料である金属ナトリウムと絶縁油を分散設備にて混合・分散させ、所定の品質を確認後、SD貯槽

で貯留する。SDの出荷は専用のタンクコンテナへ充填して搬送される。

3. 製造プロセス

3.1 受入出荷設備

受入出荷設備は、原料の金属ナトリウムの受入およびSDの出荷をおこなう設備である。

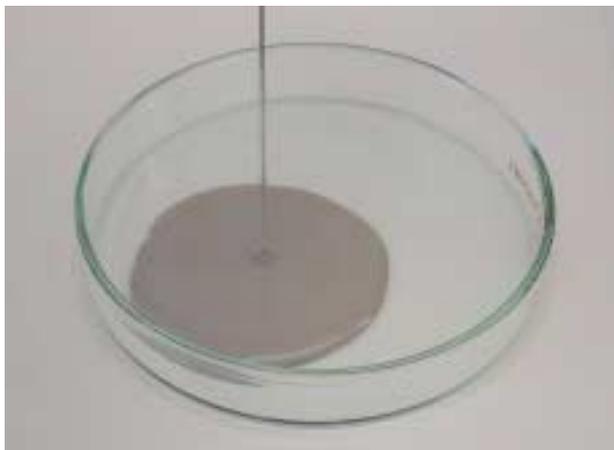


写真1 製品SD



写真2 室蘭SD製造所の外観

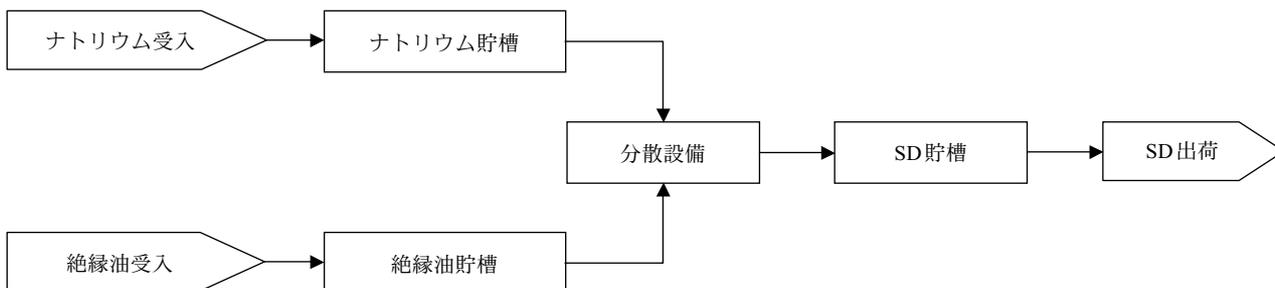


図1 概略ブロックフロー



写真3 ナトリウムタンクコンテナ



写真5 ナトリウム貯槽



写真4 SD タンクコンテナ



写真6 絶縁油貯槽および燃料タンク

金属ナトリウムは常温であるため固体の状態で ISO タンクコンテナにて搬入される。タンクコンテナには加熱用のジャケットが設置されており、約 120℃の熱媒油を通して溶融している。溶融した金属ナトリウムは窒素加圧によりナトリウム貯槽へ送られる。ナトリウムタンクコンテナを写真3に示す。

SD は SD 貯槽から窒素加圧により ISO タンクコンテナに充填され、PCB 処理施設へ輸送される。SD タンクコンテナを写真4に示す。

3.2 屋外タンク設備

屋外タンク設備は、原料および燃料の貯蔵をおこなう設備で、ナトリウム貯槽、絶縁油貯槽、燃料タンクから成る。ナトリウム貯槽を写真5、絶縁油貯槽および燃料タンクを写真6に示す。

絶縁油はタンクコンテナ、燃料はタンクローリにて搬入され、各タンクへはポンプ圧送にて受入れる。

また、ナトリウム貯槽は電気ヒータにより加熱され、通常は金属ナトリウムを液体状態で貯蔵している。

3.3 ナトリウム分散設備

ナトリウム分散設備は、金属ナトリウムと絶縁油を混合し、10 μ m以下の微粒子にしてSDを製造する設備である。

溶融した金属ナトリウムおよび加熱した絶縁油を混合槽にて混合攪拌し、その後、10 μ m以下の粒子になるまで精密分散をおこなう。品質を確認後SD貯槽へ送液し、出荷までのあいだ貯留させる。

3.4 SD貯留設備

SD貯留設備は、製造完了したSDの貯留をおこなう設備である。

分散工程中は金属ナトリウムを液体状態で分散しており、分散直後のSDは温度が高いため冷却し、常温にて貯留している。貯留中は常に攪拌をおこな



写真7 SD貯留設備

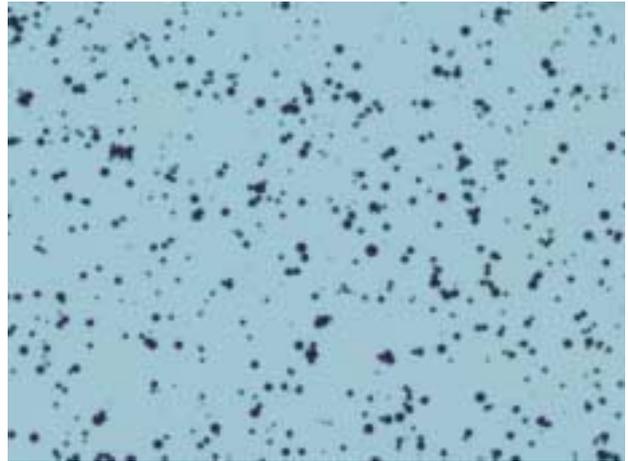


写真8 SDの顕微鏡写真

い、金属ナトリウムが沈降分離するのを防止している。SD貯留設備を写真7に示す。

3.5 ユーティリティ設備

ユーティリティ設備は、計装用空気、シールおよび加圧用窒素、ナトリウム溶融やSD保温および冷却時の熱源を供給する設備である。

金属ナトリウムおよびSDは空気中の水分と反応し、条件によっては火災の危険性があるため施設内で金属ナトリウムおよびSDの存在する機器についてはすべて窒素雰囲気としている。

各機器は目的により設定温度が異なるためゾーンに分け、ゾーンごとにボイラーおよびチラーにて熱供給をおこない設定温度を保つように制御している。

3.6 中央制御室・分析室

中央制御室はDCSによる施設運転および監視を、分析室はSDの品質管理をおこなうところである。

原料の受入、SD分散運転、SD出荷など施設全体の設備の起動・停止操作をおこなうとともに圧力、温度などの運転状況や施設内2カ所に設置された監視カメラにて施設内状況を監視している。

SDの品質管理は製造工程ごとの分析をおこない製造品質を一定に保つことおよびSDの出荷ごとに製品仕様を満足していることを確認するためにおこなっている。管理はナトリウムの分散粒径およびナトリウム濃度などを分析している。粒径測定に使用するSDの顕微鏡写真を写真8に示す。

4. 安全対策

SDは危険物第三類（自然発火性物質および禁水性物質）の金属ナトリウムと危険物第四類第三石油類（引火性液体）の絶縁油との混合物であり、水と接触して可燃性ガス（水素）を発生させる。そのた

め防災服、面体付ヘルメット、ゴム手袋、安全靴を着用して作業することとしている。火災など緊急時に備え、空気呼吸器、耐火服も常備している。

金属ナトリウム、絶縁油、SDなどの危険物を取扱うため次の対策を施した。

4.1 寒冷地対策

SDなどの冷却には禁水のためチラー水で冷却した冷媒油を使用している。このチラー水には凍結防止のため不凍液を使用した。

SDの製造では火気・禁水面などを厳重に管理することが必要であり、設備においては極力屋外配管を通さず、また操作員が屋外へ出ずに監視や作業をおこなえるように、同じ棟の建屋内に設備を集約し、相互は耐火構造の壁で仕切られた構造となっている。

4.2 漏洩対策

屋外タンク設備には防液堤を設けるとともにそれぞれ不自然な液面低下を検知し、重故障として警報を発報する漏洩検知システムを備えている。

建屋内の製造設備においても防液堤を設け、SDが多量に漏洩した場合を想定し、地下ピットを防液堤内に設置した。さらに地下ピットは空気との接触を避けるため窒素を封入できる構造とし、発火防止の措置を施した。

SDタンクコンテナはSDの充填、拔出し、ドレンをすべてタンク上部のノズルからおこなう方式とし、タンク下部にはノズルや弁を設けず漏洩がない構造とした。

4.3 防火対策

電気火花や静電気などによる着火防止のため、電気品は安全増防爆以上の仕様および本質安全防爆器の使用、アース配線を確実にこなっている。

金属ナトリウムおよびSDの加熱は熱媒油と電気ヒータを使用し、直火による過熱を防止している。

金属ナトリウム、絶縁油、SDのタンク類は引抜などにより空気を吸込まないように、圧力制御をおこなって、常に窒素で微加圧状態としている。また、ポンプ圧送を避け、窒素ガスによる圧送方式を採用している。設備の安全を確保するため非常用バックアップポンペを併設し、窒素ガスレシーバタンクの圧力減少に対して自動で切替わるシステムを採用している。

4.4 火災予防対策

建築基準に基づき、天井のノズルより粉末消火剤と窒素を噴出して消火する固定式粉末消火設備を設置した。粉末消火設備以外にも規定の消火器を設置するとともに、金属火災用の特殊消火剤散布器、消火薬剤、消火マットを各所に配置して初期消火活動

に備えた。また、自動火災報知器を設置し、中央制御室で監視をおこなうようにした。

むすび

PCB特措法が施行され、広域拠点処理施設による本格的な処理が開始された。SDおよび金属ナトリウムの取扱いに十分な注意を払い、品質確保・安全操業・安定供給を目指して、PCB処理の安全・安定な処理に貢献していきたい。

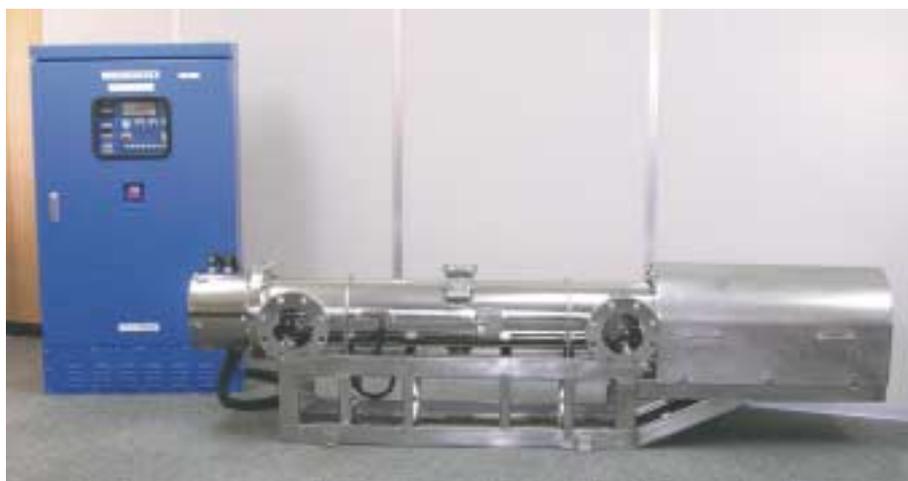
[参考文献]

- 1) (財)産業廃棄物処理事業振興財団：PCB処理技術ガイドブック（改訂版）、平成17年8月発行、p.5
- 2) 日本環境安全事業(株)ホームページ、『PCB産業廃棄物処理事業の進捗状況について』
<http://www.jesconet.co.jp/business/contents/progress/index.html>
- 3) 牛越憲治：神鋼環境ソリューション技報、Vol.2、No.2（2006）、p.8

クリプトスポリジウム対策の新しい技術 「紫外線処理装置」

近年、クリプトスポリジウムやジアルジアといった耐塩素性病原微生物が水道水源を汚染し、水道水の安全を脅かしています。

除去性能が優れる反面、高価な膜ろ過に代わり、安価で確実に処理（不活化）できる紫外線処理が、いかに注目を浴びています。神鋼環境ソリューションの紫外線処理装置は、当社が養ってきた浄水処理技術と紫外線処理技術を融合した、安全、高性能でコストパフォーマンスに優れた装置です。



最大処理水量4 500 m³/d (20 mJ/cm²) SPW-3型

