



Vol.12 No.1 (通巻23号)

KOBELCO ECO-SOLUTIONS ENGINEERING REPORTS



神鋼環境ソリューション技報 2015年度・Vol.12・No.1



目	次 CO	NTENTS
1	<巻頭言> 2020年に向けてより良い環境を目指す	
2	日本版 WET の導入と毒性改善(TRE/TIE)の 取組み	Introduction and Applications (TRE/TIE) of the Japan Version of WET
9	微細藻類 Euglena gracilis 新規株 EOD-1 の 従属栄養培養	Heterotrophic Cultivation of <i>Euglena gracilis</i> Novel Strain EOD-1.
16	流動床式焼却炉における低 NO _x 燃焼技術の開発	Development of Low NO_x Combustion in Fluidized-bed Incinerator
21	流動床炉におけるスーパーヒータ材料の 耐食性評価試験(第二報)	Corrosion Resistance Evaluation Test of Superheater Materials in Fluidized Bed, The 2nd Report
30	GL 製リアクタの外套閉鎖部への FEM 応力解析 の適用	FEM Stress Analysis Technology for Jacket Closed Part of Glasslined Reactor
37	施設・技術紹介	
38	TOPICS	
40	製品·技術紹介	

41 14年度 登録特許・意匠一覧
 (登録日:2014年4月1日~2015年3月31日まで)

<巻頭言>

2020年に向けてより良い環境を目指す



国立研究開発法人 国立環境研究所 環境リスク研究センター(環境リスク研究推進室)

> 室長 <u>鏞</u> 迫 典 久 Norihisa Tatarazako

2020年は東京オリンピック開催の年ですが、環境問題でもマイルストーンの年になります。2002年 にヨハネスブルグで開催された、持続可能な開発に関する世界首脳会議(World Summit on Sustainable Development, "WSSD")で化学物質の管理について「予防的取組方法に留意しつつ~化学物質が人の 健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で、使用、生産されることを2020年までに達成 することを目指す」ことが合意されています。REACH や化審法の改正などはこの合意に基づく対応 ですが、膨大な化学物質を相手に効率的に減らしていくのはなかなかうまく進まないようです。

生物多様性条約(Convention on Biological Diversity(CBD))で生物多様性の保全と持続可能な利用 について2010年に合意された,「生物多様性戦略計画2011—2020および愛知目標」も2020年を一つの 区切りとしています。昨年の第12回締約国会議(COP12)で発表された世界生物多様性概況第4版で は、2020年までに達成すべき55目標中46の達成が不十分と評価されています。

地球温暖化対策は、2015年12月にパリで開催が予定されている国連気候変動会議(COP21)で、 2020年までに各国の温室効果ガス排出削減レベルをどれだけ引き上げられるかと各国が温暖化防止の ために実践する2020年以降の新しい法的枠組みに関する議論が行われます。

2020年に向けてより良い環境を目指す,という目標に対して上記のように各方面で様々な努力が払 われていますが,欧米に比べると日本では現状の環境に対して不満を抱いている人が少ないように思 えます。どちらかというと現在の環境行政を執り行っているのは1970年代からの公害経験者が多く, 環境は昔よりも良くなっているという自負の念が強いからなのでしょうか。環境問題は公害の時の加 害者(企業)と被害者(住民)といった対立関係は失せ,国民(または地球人)が被害者でも加害者 でもあるため,境目が曖昧な上に被害の程度や影響が薄く広くなっています。また自然と環境は別の 概念であり,環境とはヒトを中心としてそれを取り巻く周囲の状況のことを指します。生活環境,職 場環境,家庭環境…などの単語からも自然と環境は違うことが分かります。自然環境ということば は、"人間の行動,生産と消費の生活に直接,間接の影響を与える自然的諸条件の総体"と定義され ています(ブリタニカ大百科事典)。つまり良い環境を目指すには、常にヒトを中心とした守るべき 範囲と年数(環)を念頭に置きながら,その境目(境)を考えることが重要になります。ただし守る べき環(カン)の大きさを、家族、企業、街、国、地球か、あるいは時間軸を1年にするか100年に するかによって、価値が多様化し、善悪の判断が逆転することがあります。つまり守るべき環の内側 には善でも、外側にとっては悪い環境の場合が存在します。

現在2020年に向けて様々な環境に対する取り組みが行われていますが、大きな環の中でヒトも生態 系を構成する生物の一員として仲良く共生する、柔軟な価値観を持った社会を形成していきたいもの です。

日本版 WET の導入と毒性改善(TRE/TIE)の取組み

Introduction and Applications (TRE/TIE) of the Japan Version of WET





藤原尚美* Naomi Fujiwara

野中信一** Shinichi Nonaka

豊久志朗*** Shiro Toyohisa

生物影響試験を利用した排水水質管理手法WET(Whole Effluent Toxicity: 全排水毒性)は、すで に、欧米では制度として導入されており、我が国においても、環境省にて日本版WETとしての導 入(法制化)が検討されている。当社は、WETの法制化に備え、生物影響試験を習得し、さらに、 生物影響試験の結果、生物に対する影響が認められた場合の毒性削減評価(TRE: Toxicity Reduction Evaluation)と毒性同定評価(TIE: Toxicity Identification Evaluation)について検討を進めてきた。本 報では、生物影響試験の信頼性確保に不可欠な、健全な供試生物を飼育できているかを確認するた めゼブラフィッシュ、ニセネコゼミジンコ、ムレミカヅキモの感受性試験と、生物影響試験の結 果、ミジンコに対して生物影響が認められた金属製品製造工場排水の毒性改善の検討結果について 報告する。当社で飼育している、3種類の生物に対して、毒性標準物質を用いた感受性試験を実施 したところ、それらは、毒性に対して十分な感受性を有しており、供試生物として適切に飼育・管 理できていることが示された。また、ミジンコに対して生物影響が認められた金属製品製造工場排 水については、TRE/TIE を実施して、毒性要因物質がZn、Ni であると推察できること、および、 Fe 系凝集剤を用いることにより毒性が改善できることを明らかにした。

The Whole Effluent Toxicity (WET) wastewater quality management technique that uses aquatic organisms has already been introduced in the USA. In Japan, the Ministry of the Environment is exploring the introduction and applications of a Japan version of WET by way of legislation. We practiced biological influence testing in preparation for the WET legislation and investigated the Toxicity Reduction Evaluation (TRE) and Toxicity Identification Evaluation (TIE) that would be required in order to identify the effluent characteristics causing toxicity when the result of biological influence tests indicate an effect exceeding a certain level. This paper reports on sensitivity testing we did to confirm whether healthy aquatic organisms (Danio rerio, Ceriodaphnia dubia and Pseudokirchneriella subcapitata) essential for ensuring the reliability of biological influence testing can be bred or not using bioassays, as well as results of investigations into the toxicity improvement of effluent from a metal manufacturing plant that C. dubia was found to be biologically effective against. Sensitivity tests were conducted on the three types of aquatic organisms we bred using a standard toxic substance and indicated sufficient sensitivity to toxicity in all three cases, thus proving that the test organisms can be properly bred and managed. We also conducted TRE/TIE on effluent from a metal manufacturing plant that C. dubia was found to be biologically effective against. As a result, we identified Zn and Ni in the effluent as possible major toxicants and proved that toxicity could be reduced using an Fe coagulant.

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

Key Words :

全 排 水 毒	性	WET (Whole Effluent Toxicity)
生物影響詞	代 験	Bioassay Test
毒性削減評	至 価	TRE (Toxicity Reduction Evaluation)
毒性同定評	至 価	TIE (Toxicity Identification Evaluation)
企業の社会的	責任	CSR (Corporate Social Responsibility)

【セールスポイント】

水生生物を用いた生物影響試験による総体的な排水の安全性評価(WET)は、一般市民にも 理解されやすいことから、大企業を中心に CSR(Corporate Social Responsibility:企業の社会的責 任)に取入れる事業所が増加している。生物影響試験により生物影響が認められた場合、当社の 水処理技術の経験とノウハウを活かした TRE/TIE を実施することにより、顧客に対して、改善 策を提案することが可能となり、顧客の環境改善への取組みに貢献できる。

まえがき

近年,生活や産業の高度化により多種多様な化学 物質が環境中に放出されており,野生生物やヒトへ の健康被害に対する関心が高まっている。WHO(世 界保健機構)では,飲料水水質ガイドラインに新た な生物影響試験が導入されており¹⁾,米国ではすで に基準値が設定され,運用されている。さらに米国 では,工場排水にも生物影響試験が適用され,US-EPA(米国環境庁)によるWETシステム(米国版 WET)が実施されている²⁾。米国版WETでは,基 準値を超過する生物影響が認められた場合,毒性要 因物質の同定や除去方法の検討により,排水の生物 影響を削減することが義務づけられている。その工 程は TRE (Toxicity Reduction Evaluation: 毒性削減評 価)/TIE (Toxicity Identification Evaluation: 毒性同定 評価)と呼ばれ,毒性要因物質の同定から削減まで の実施手順書が US-EPA により示されている³⁾。

~日本版 WET ~

一方,わが国では,工場排水の規制値は,水質汚 濁防止法に基づく生活環境項目15項目と,健康項目 28項目のみであり⁴⁾,日々増え続けている多様な化 学物質への管理が十分に行われているとは言えない



図1 日本版 WET の適用フロー

現状にある。そこで、環境省を中心に、総体的に排 水中の化学物質の影響を評価する手段として、「生 物応答を用いた排水試験法(検討案)」⁵⁾(以下、「検 討案」)が作成され、事業所排水への適用が検討さ れている。日本版 WET では、まず、自主管理制度 としての導入が検討されている⁶⁾が、制度が浸透 するにつれ、将来的には、規制へと移行していくも のと予想される。

当社は、WETの法制化に備え、生物影響試験を 習得し、さらに、生物影響試験の結果、生物に対す る影響が認められた場合の毒性同定評価(TIE)と 毒性削減評価(TRE)について検討を進めてきた。

本報では,生物影響試験の信頼性確保に不可欠 な,健全な供試生物を飼育できているかを確認する ための毒性感受性試験と,生物影響試験の結果,ミ ジンコに対して生物影響が認められた金属製品製造 工場排水の毒性改善の検討結果について報告する。

1. 感受性試験による試験精度と信頼性確 保の検証

生物影響試験の試験結果の精度と信頼性を保証す るために、定期的に毒性標準物質を用いて、ニセネ コゼミジンコ(ミジンコ)、ゼブラフィッシュ(魚)、 ムレミカヅキモ(緑藻)の毒性感受性試験を実施し ている。ここでは、その一例として、藻類感受性試 験について紹介する。

1.1 緑藻感受性試験方法

ムレミカヅキモを用いた感受性試験(生長阻害試 験)は、「検討案」に準じて行った、試験における 同一濃度での繰返し数(n数)は、対照区は6連、 濃度区は3連とした。試験濃度は公比2として、5 %、10%、20%、40%、80%の5濃度区を設定し た。5濃度区の二クロム酸カリウム(毒性標準物 質)濃度は、0.125 mg/L、0.25 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L とした。前培養した供試生物の生物 量を測定し、試験溶液中の初期生物量が5×10³ cell/mL となるように希釈調整し、試験溶液に添加 した。ばく露開始後、24、36、72時間後に1 mL あ たりの細胞数を測定した。試験成立条件は、**表1**の すべての項目を満足することとした。

試験結果の統計解析には、日本環境毒性学会の

EcoTox-Statistics⁷⁾のTG201を用いた。Bartlett 検定 と Dunnett 多重比較検定を算出し,対照区と各濃度 区とを比較した。判定は,Bartlett 検定で等分散性が 認められた場合は,パラメトリック手法による一元 配置分散分析 (ANOVA) により試験区間内に有意 差があるかを検定した。等分散性が認められない場 合は,ノンパラメトリック手法により有意差がある かを検定した。有意差が認められた場合は,Dunnett 多重比較検定にて,危険率5%未満を有意として, NOEC (No Observed Effect Concentration: 無影響濃 度)を推定した。有意差が認められなかった場合, NOEC は最高濃度区以上とした。

1.2 緑藻感受性試験結果

緑藻試験成立条件(表1)のデータとNOECを 用いた健全性の確認データを図2に示す。試験成立 条件である対照区の①増殖倍率は158~332倍 ②生 長速度の変動係数は15~32 % ③繰返し間の生長速 度の変動係数は1~5 % となり,すべての項目に おいて成立条件を満足することができた。毒性標準 物質を用いた NOEC も0.25 mg/L で安定しており, 生物の適正な飼育・培養を行っていることが確認で きた。供試生物の感受性試験は定期的に実施してお り,生物影響試験の信頼性を確保している。



表1 緑藻生長阻害試験成立条件

- ① 対照区の生物量がばく露期間中に少なくとも16倍増加すること
- ② 対照区の毎日の生長速度の変動係数がばく露期間を通じて35%を超えないこと
- ③ 対照区の繰り返し間の生長速度の変動係数が7%を超えないこと

- ① 対照区の試験個体の死亡率が20%以下であること
- ② 対照区の試験個体にて最大8日間に60%以上が3腹分の産仔をしていること
- ③ 対照区の試験個体の合計産仔数が,最初の3腹分を平均して15個体以上であること

2. TRE/TIE による毒性要因物質の推定と 削減⁸⁾

水質汚濁防止法の水質基準を満足している金属製品製造工場排水の生物影響試験を実施したところ、 ミジンコへの影響が確認された。そこで、ミジンコ に対する生物影響削減を目的に、TRE/TIE 手法によ る毒性要因物質の推定と削減方法の検討を行った。

排水の化学分析結果,排水の生物影響試験結果, および事業者への聞取り調査結果をもとに,毒性要 因物質を推定し,その除去試験を実施して,除去前 後の生物影響試験結果を比較した。そこで影響が軽 減されていれば,除去された物質が毒性要因物質で ある可能性が高いと推察される。

2.1 試験方法

(1) ミジンコ繁殖試験方法

ミジンコ繁殖試験は、「検討案」に準じて、ニセ ネコゼミジンコを用いて実施した。産まれて24時間 以内の仔虫を試験に用いた。試験における同一濃度 での繰返し数は10連,試験濃度は公比2とし、5 %、10%、20%、40%、80%の5濃度区を設定し た。このとき、同じ親から産まれた同一腹仔の仔虫 を、対照区を含むすべての希釈段階に配置した。ば く露開始後は、毎日ミジンコの生死観察と生まれた 仔虫の総数を計測し、結果を記録した。試験は対照 区の試験個体の60%以上が3腹産んだ時点で終了 し、すべてのばく露区の産仔を集計した。ただし、 ばく露期間は最長でも8日間とした。試験成立の条 件は、**表2**の項目をすべて満足することとした。

統計解析には, EcoTox-Statistics Ver.2.6の TG211 を用いた。Bartlett 検定と Dunnett 多重比較検定を用 いて,対照区と各濃度区の産仔数を比較した。判定 は,前述,「1.1 藻類感受性試験」に準じた。

- (2) 毒性要因物質の除去試験方法
 - ① キレート樹脂吸着処理試験方法

キレート樹脂(ミヨシ油脂㈱製)をカラムに充 填し,試料を定量ポンプにより連続的に上向流で 通水した。キレート樹脂層容積の12倍量の試料を 通水して,得られた処理水全量を化学分析および 生物影響試験に供した。生物影響試験では,pH

表3 生物影響試験結果

試料名	魚	ミジンコ	緑藻	
	(NOEC)	(NOEC)	(NOEC)	
試料 A	>80 %	<5 %	>80 %	
試料 B	>80 %	40 %	>80 %	

による生物影響が無いように硫酸で pH7付近に調 整した。

② 凝集処理試験方法

凝集処理試験では、無機凝集剤として塩化第二 鉄(38% FeCl₃溶液)を使用し、高分子重金属捕 集剤(ミヨシ油脂㈱製)および高分子凝集剤を併 用した。これら高分子凝集剤使用時は、pH7付近 に調整した。試験には6連式のジャーテスタ(凝 集処理試験装置)を使用した。凝集処理試験で得 られた上澄み液を、実装置の砂ろ過(孔径3~7 µm)を想定して、孔径7µmのセルロース製ろ紙 (No.5A、アドバンテック東洋㈱製)でろ過した。 そのろ過水を化学分析および生物影響試験に供し た。生物影響試験前に、pHを7付近に調整した。

(3) 毒性要因物質の添加試験方法

毒性要因物質の除去試験により生物影響が認めら れなくなった試料に,毒性要因物質と考えられる重 金属(後述 Zn)を添加して,生物影響試験に供し, その影響増加分から毒性要因物質の検証を行った。 添加方法は,Zn濃度が除去試験前と同じ濃度にな るように,化学分析用Zn溶液1000 mg/L(金属分 析用標準液,関東化学㈱製)を添加した。

2.2 結果および考察

(1) 生物影響試験

採水は、金属製品製造業工場排水放流口にて日に ちを変えて2回行い、それらを2014年6月5日採水 試料(以下,試料Aと称する)と2014年7月1日 採水試料(以下,試料Bと称す)とした。

試料 A と試料 B の生物影響試験結果を表3に示 す。魚と緑藻の NOEC は、すべて試験濃度80%以 上で毒性は認められなかった。しかし、ミジンコの NOEC は、試料 A が試験濃度5%未満、試料 B が 40 %で, 毒性が認められた。親ミジンコの死亡率 を図3,4に示す。試料Aでは試験濃度40%以上 で, 試料Bでは80%で半数以上が死亡した。

(2) 排水性状と化学分析結果による毒性要因物質の 推定

排水の性状把握のため,事業者への聞取り調査を 実施し,工場用水の使用状況,製造工程に使用され る化学物質,排水処理工程および運転状況など,毒 性要因物質を推定するための情報を入手した。結果 を以下にまとめる。

- 金属製品の製造工程時に、Zn, Ni, Pbを主 に使用している
- ② 排水処理は、pH 調整と凝集沈殿のみである
- ③ 排水処理装置の運転状況は良好である
- ④ 放流水は排水基準のすべてを満足している
- ⑤ 1級河川合流後の排水は、約21 000倍希釈されている

金属製品の製造工程時に, Ni, Zn, Pb が使用さ



れているため,これらの物質も含め化学分析を行っ た。結果を表4に示す。分析結果から,pH,硬度, 濁度,TOC,COD_{Mn},NH₄-Nは,生物に影響を与え るレベルの値ではなかった。また,Pbについても, 排水中の濃度が1 μ g/Lと,Pbのミジンコ繁殖試験 の文献値のEC25(25% Effect Concentration:25% 影響濃度)の153 μ g/L⁹⁾に比べて十分に低いこと から,Pbは毒性要因物資の候補から除外した。

一方, 試料 A には, Zn 460 μg/L, Ni 3 μg/L が含 まれており, それぞれのミジンコ繁殖試験の文献値 の EC25 (Zn 60 μg/L¹²⁾ と Ni 0.64 μg/L⁹⁾)を大きく 超えていることから両物質ともに生物影響を与える 可能性が高いと推察した。

(3) 毒性要因物質の除去試験

① キレート樹脂吸着処理試験

キレート樹脂吸着試験結果を表5に示す。本処 理により試料 A の Zn は460 µg/L から15 µg/L, Ni は3µg/L から1µg/L 未満に改善された。キレー



図4 試料Bミジンコ繁殖試験結果(**:p<0.05)

表4 化学分析結果

試料名	рН (-)	硬度 (mg/L)	濁度 (degree)	TOC (mg/L)	$\begin{array}{c} COD_{Mn} \\ (mg/L) \end{array}$	NH ₄ -N (mg/L)	Zn (µg/L)	Pb (µg/L)	Ni (µg/L)
試料 A	8.6	280	0.5	2.7	2.9	<0.10	460	1	3
試料 B	7.1	498	0.1	1.0	1.3	0.25	32	<1	2

表5 キレート樹脂吸着試験の水質分析結果

	pH (-)	Ni (µg/L)	$\frac{Zn}{(\mu g/L)}$	Pb (µg/L)
試料 A	8.6	3 < 1	460	1
キレート樹脂吸着後(試料 A)	10.6		15	<1



図5 ミジンコ繁殖試験結果(キレート樹脂吸着試験後)



	рН	Ni	Zn
	(–)	(µg/L)	(µg/L)
試料 A	8.6	3	460
FeCl ₃ 50 mg/L	8.93	2	2

ト処理水は、pH10.6であったため、硫酸を用いて pH7.1に調整し、ミジンコ繁殖試験に供した。処 理前の生物影響試験ではミジンコに毒性影響が認 められたが、キレート処理水は図5に示すとお り、すべての希釈段階において、ミジンコの親の 死亡率、繁殖率に影響が認められなかった。

以上の結果より、キレート樹脂吸着処理により生物影響が削減されること、また、ZnとNiの濃度が 生物影響濃度以下に下がっていることから、両者が 毒性要因物質である可能性が高いことが示唆された。

② 凝集処理試験

試料 A の凝集処理前後の化学分析結果を表6 に示す。無機凝集剤 FeCl₃を50 mg/L 添加すると, Zn は460 µg/L から 2 µg/L と大きく減少したが, Ni は 3 µg/L から 2 µg/L とほとんど減少していな かった。凝集処理前には、ミジンコの毒性影響が 認められたが、図6に示すとおり FeCl₃ 50 mg/L 添加で処理した処理水は、Ni がミジンコ繁殖試 験の EC25値である0.64 µg/L を上回っているにも かかわらず、すべての希釈段階においてミジンコ の親の死亡率は20%以下であり、繁殖率に影響が 認められないと評価された(2.2(4)②で考察)。 以上の結果より、Zn が主な毒性要因物質である 可能性が高いと推察された。





 図7 ミジンコ繁殖試験を用いた毒性要因物質除去後の 添加試験結果比較 (試料 A と試料 C)(**: p <0.05)

(4) 毒性要因物質の添加試験

試料 A を用いて FeCl₃で凝集処理した処理水に, 試料 A と同じ Zn 濃度になるように Zn を添加し試 料を作成した(以下,添加試料 C と称する)。Ni に ついては,凝集処理前とほぼ同じ値であったため, 添加しなかった。添加試料 C の Zn 濃度は460 μ g/L, Ni 濃度は2.8 μ g/L であり,試料 A とほぼ同じ値で あることを確認した。試料 A と添加試料 C のミジ ンコ繁殖試験結果を図7に示す。試料 A の NOEC は5%未満であったが,Zn と Ni 濃度を試料 A と ほぼ同等に調整した添加試料 C の NOEC は20%で, 試料 A に比べ低い毒性となった。「2.2(3)②凝集 処理試験」で,凝集処理水の Ni がミジンコ繁殖試 験の EC25値である0.64 μ g/L を上回る 2 μ g/L 残留し ているにもかかわらず,ミジンコの繁殖率に影響が 認められなかったことと考え合わせると,凝集処理 試験に用いた塩化第二鉄に含まれる Fe が Ni の毒性 影響を緩和した可能性があると推察される。

以上の結果より、対象とした金属製品製造工場排 水のミジンコへの毒性要因物質は、Zn と Ni の可能 性が高いこと、および、FeCl₃で凝集処理すること により効果的(Zn 除去、Ni の毒性緩和)に毒性が 削減できることが分かった。

本工場は、もともと処理設備として凝集沈殿設備 を有しているため、凝集剤の選定および運用を最適 化することで毒性改善が可能と考えられる。

むすび

- (1) 生物影響試験の信頼性確保に必要不可欠な,健 全な供試生物を飼育できているかを確認するため,毒性標準物質を用いた感受性試験を実施した。供試生物は,毒性物質に対して十分な感受性 を有しており,適切に飼育・管理できていること が示された。
- (2) 生物影響試験でミジンコに対して生物影響が認 められた,金属製品製造業の工場排水に対して, TRE/TIE 手法を実施して下記の知見を得た。

 - (2) 無機凝集剤として使用した Fe には Zn を除 去し, Ni の毒性を打ち消す作用がある。
 - ③ 毒性要因物質の削減方法としては、凝集剤の 選定および運用の最適化といった軽微な変更で 改善可能である。

生物影響試験は、生物への直接的な影響を示すた

め,一般市民にも分かりやすく,「生物影響なし」

の結果であれば、CSR に記載することで、「環境に 優しい排水を放流している」とアピールすることが できる。一方、「生物影響あり」の場合は、本報で 紹介した TRE/TIE を実施することで、改善策を見 つけることが可能である。法制化が実施されていな い現状においては、改善まで実施する企業は少ない が、それでも、将来に備えて、TRE/TIE を検討する 企業もでてきている。今後、法制化が進むにつれ、 生物影響試験だけではなく、TRE/TIE を検討する企 業が増加していくものと期待する。

[参考文献]

- 1) 国立保健医療科学院: 飲料水ガイドライン Guidelines for drinking-water quality, 第4版 (2011)
- 2) USEPA: Short-term methods for estimation the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms, Fourth Edition (2002)
- 3) USEPA: Clarifications Regarding Toxicity Reduction and Identification Evaluations in the National Pollutant Discharge Elimination System Program (2001)
- 4) 環境省:一律排水基準, http://www.env.go.jp/water/ impure/haisui.html
- 5)環境省:生物応答を用いた排水試験法(検討案),排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会 (2013)
- 6) 平成26年7月9日環境新聞
- 7) 日本環境毒性学会: EcoTox-Statistics, http://www.intio. or.jp/jset/ecotox.htm
- 8)藤原尚美,野中信一,豊久志朗,鑪迫典久:金属製品製造工業のWETを用いた排水中毒性要因の推定とその改善例,環境化学,25,35-42 (2015)
- 9)環境省:平成25年度化学物質の複合影響評価に関す る公開シンポジウム (2014)

微細藻類 Euglena gracilis 新規株 EOD-1の従属栄養培養

Heterotrophic Cultivation of Euglena gracilis Novel Strain EOD-1.





Jun Takezaki

赤司 昭 Akira Akashi 医学博十



濱田武志 Takeshi Hamada

当社は、筑波大学との共同研究において Euglena を単離した。本分離株は、形態的特徴、および 18S rRNA 遺伝子塩基配列より Euglena gracilis と同定された。Randomly Amplified Polymorphic DNA (RAPD) 解析の結果から、本株は新規株であると結論し、EOD-1株と命名した。本株は、グルコー スを炭素源とする従属栄養培養において E. gracilis Z 株(NIES-48)の2倍以上のバイオマス生産 性を示した。以上の結果から、本株は有価物生産に適した株と考える。

We isolated a Euglena from the wetland in Japan under a cooperative research with University of Tsukuba. This strain was identified as Euglena gracilis by morphological characteristics and 18S rRNA gene sequence analysis. As a result of Randomly Amplified Polymorphic DNA analysis, we concluded it is a new strain and named it EOD-1. Biomass productivity of this strain was twice as much of that of E. gracilis Z strain (NIES-48) under heterotrophic cultivation. These results indicate that E. gracilis EOD-1 has a high potential for the production of valuables.

Key Words :

微細藻類	Microalgae
ミドリムシ	Euglena
ユーグレナ グラシリス	Euglena gracilis
従属栄養培養	Heterotrophic Cultivation
RAPD	Randomly Amplified Polymorphic DNA

【セールスポイント】

- ・自然界より新規な Euglena gracilis 株を分離し, EOD-1株と命名した。
- ・本株は、研究開発に多用されている E. gracilis Z 株 (NIES-48) の約2倍のバイオマス生産性 を有することから、より安価なバイオマス生産が可能になり、産業化に貢献できると考える。

まえがき

近年の省エネルギーや循環調和型社会への転換指 向が後押しとなり、微生物機能を産業に活用する機 運が高まっている。種々の微生物の中でも微細藻類 は、光独立栄養(光合成)条件で培養でき二酸化炭 素削減にも貢献できること、食糧と競合しないこ と、単位面積当たりの生産量が植物より高いことな

どの理由から注目が集まっている。とくに近年、微 細藻類を用いた第三世代のバイオ燃料に係る研究開 発が世界中で激化している。

本報告では、微細藻類について概説するととも に、当社で取組んでいるユーグレナを活用した有価 物生産のための基礎検討の成果の一部について報告 する。

Vol. 12 No. 1 (20	15	/	9)
-------------------	----	---	------------

神鋼環境ソリューション技報

1. 微細藻類とは

藻類とは、酸素発生型光合成を行う生物のうち, 主に地上に生息するコケ植物、シダ植物、種子植物 を除いた生物を総称したものある¹⁾。これらの中に はいわゆる海藻類(コンブやワカメなどの大型の多 細胞生物)からクロレラやミドリムシ(ユーグレ ナ)などの微細なものまで種々のものが含まれる。 とくに、後者のように顕微鏡サイズ(おおむね1 μm~100 μm 程度)の微小な藻類を微細藻類と称す る。

赤潮やアオコなどの原因が微細藻類(プランクト ン)が原因で起きることはよく知れられておりネガ ティブなイメージが強いが、図1に示すように様々 な分野への適用が可能であり、われわれの生活の役 に立っているものも多数ある。すなわち、前述のバ イオ燃料、肥料、化成品のような単価が比較的安価 なコモディティ製品から、健康食品や医薬品のよう な高付加価値製品まであらゆる用途に適用可能な優 れたバイオマス資源である。例えば、ユーグレナ、 クロレラやスピルリナは健康食品として、また、へ



図1 微細藻類の産業への寄与

マトコッカスが生産する赤色色素アスタキサンチン は、非常に強い抗酸化活性を有することから健康食 品や化粧品原料として利用されている(**表1**)。

ユーグレナ(ミドリムシ)とは ユーグレナの基本性状^{2),3)}

ユーグレナ属に含まれる種は、数十以上もあると いわれているが、それらの多くが紡錘形である(写 真1)。E. gracilis の場合、細胞の大きさは長辺が約 50 µm,幅が約10 µm であるが、細胞の一端には、 2本の鞭毛が生えており、活発に遊泳する。また、 ユーグレナ細胞は、その表面がペリクルと呼ばれる らせん状の多数の条溝を持つ柔らかい膜に覆われて いることから、伸び縮みしたりくねったりする独特



写真1 光独立栄養(光合成)条件で培養した Euglena gracilis Z 株(NIES-48)の光学顕微鏡像

微細藻類	成 分	製品例
Euglena gracilis (ミドリムシ)	バイオマス バイオマス抽出物	健康食品 化粧品
Arthrospira (Spirulina)	バイオマス 色素(フィコシアニン)	健康食品 食用色素
Chlorella	バイオマス 熱水抽出物(クロレラエキス)	健康食品 ドリンク等
Dunaliella	バイオマス カロテノイド	健康食品 食品添加物
Haematococcus	アスタキサンチン	化粧品, 健康食品
Nannochloropsis	EPA	水産飼料, 健康食品

表1 微細藻類の主な製品例

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

表2 ユーグレナの特長

No	特長
1	増殖速度が速くかつ細胞が大きいため、短時間で大量のバイオマスが得られる。
2	沈降性が良いため,重力沈降による回収も可能である。
3	殻が柔らかい(固い細胞壁がない)ため,有価物の抽出が比較的容易である。
4	従属栄養条件でも光合成条件でも培養可能である。つまり、目的に合わせて培養条件が選択できる。
5	ユーグレナが生産する脂質の1種であるワックスエステルは、ジェット燃料に適する。
6	ユーグレナが生産するパラミロン(β-1,3-グルカン)は、化成品、化粧品や健康食品等の素材として有望である。
7	ユーグレナ自体の栄養価が高く、食品や飼料などの素材として有望である。
8	低い pH で増殖できるので,雑菌のコンタミネーションのリスクを低減できる。
9	ユーグレナ自身が雑菌のコンタミネーションに強い。



図2 18S rRNA 遺伝子配列に基づく系統樹解析

の運動(ユーグレナ運動あるいは、すじりもじり運 動という)を行うことができる。

ユーグレナは,水田,池,湖沼など様々な淡水域 に生息し,小学校の理科の教科書にも記載されてい るわれわれになじみの深い微細藻類である。

2.2 なぜユーグレナに着目したのか

なぜ当社は、多種多様な微細藻類の中からユーグ レナに着目したのか。その理由を表2に示す。とく に、増殖速度が速くかつ細胞が大きいため短時間で 大量のバイオマスが得られる点、および、細胞から の有価物の抽出が比較的楽に行い得る点は、微生物 を用いた有価物生産の際大きな利点となる。また、 屋外においてオープンポンドを用いて培養すること を想定した場合、様々な微生物のコンタミネーショ ン(汚染)が考えられるので、コンタミネーション のリスクを軽減できる培養方法を採用できる点や細 菌などのコンタミネーションそのものに強い点もア ドバンテージになり得る。

さらに、ユーグレナは、含硫アミノ酸を多く含み 高いアミノ酸価を持つこと、ビタミンB群、Eや カロテン、高度不飽和脂肪酸など多種類の栄養素を 含むことから健康食品原料として活用されている。 また、貯蔵多糖としてパラミロン (β-1, 3-グルカ ン)を大量に蓄積するが²⁾、本物質は化成品 (バイ オプラスチック)^{4)、5)}や医薬品^{6)、7)}などの原料と しての応用が期待されている。また、パラミロンを 生産したユーグレナを嫌気(もしくは、微好気)条 件に移行すると、ワックスエステル発酵によりパラ ミロンからワックスエステルを生産する⁸⁾。ユーグ レナが生産するワックスエステルは、炭素数14のミ リスチン酸とミリスチルアルコールからなる炭素数 28のミリスチルミリステートを主成分としており、 ジェット燃料としての活用が期待できる。

以上のように、ユーグレナは、有価物生産のため

のバイオマスとして優れたものであるといえる。

3. 単離したユーグレナの同定と解析

前述のように、ユーグレナには数十種類もの種が 存在するといわれている。そこで、われわれが単離 したユーグレナがどの種に相当するのかを18S rRNA 遺伝子の塩基配列を基に推定した。本株から DNA を抽出し、PCR 法により増幅した18S rRNA 遺伝子の塩基配列とデータベース上に登録されてい る既知のユーグレナの18S rRNA 遺伝子の塩基配列 とホモロジー検索を行った。その結果、われわれが 単離したユーグレナの18S rRNA 遺伝子の塩基配列 は E. gracilis と99.5 %一致しており、E. gracilis Z 株 や E. gracilis var. bacillaris ときわめて近縁のユーグ レナであることが明らかとなった(図2)。

そこで、本ユーグレナと既存の E. gracilis との差 異を明らかにする(つまり,既存の E. gracilis 株に 帰属するのか、新しい株と考えられるのか)目的 で、植物や動物(家畜)などの品種の識別(鑑別) や微生物の株の識別などに利用されている Randomly Amplified Polymorphic DNA (RAPD)⁹⁾ 解析を実 施した。図3に RAPD 解析の結果(DNA の電気泳 動パターン)を示す。DNA(図の白いバンド)パ ターンが異なれば、同じ種に分類されたユーグレナ でも系統(株)が異なることを意味する。種が異な る NIES-253 (Euglena clara Skuja), NIES-286 (Euglena mutabilis Schmitz) および NIES-2149 (Euglena *viridis* Ehrenberg) と DNA パターンが異なるのはも ちろんのこと、同じ種である NIES-47, 48および49 とも DNA パターンが異なっていた。したがって、 われわれが分離した E. gracilis は既存の株とは異な る新規株であると結論し, EOD-1と命名した。参考 までに EOD-1を光独立栄養(光合成)条件で培養 した光学顕微鏡像を写真2に示す。

4. 従属栄養条件による *E. gracilis* EOD-1の 培養

4.1 ユーグレナの培養方法と当社の培養方針

ユーグレナの培養方法には大別して3つの方法が ある。一つ目は二酸化炭素を炭素源,光(太陽光な ど)をエネルギー源とする光独立栄養(いわゆる光 合成)培養法,二つ目は炭素源としてグルコースな どの有機性炭素を利用して暗所・好気条件下で培養



写真2 光独立栄養(光合成)条件で培養した Euglena gracilis EOD-1の光学顕微鏡像



図3 Euglena gracilis EOD-1と他の E. gracilis 株,および別種である NIES-253 (Euglena clara Skuja), NIES-286 (Euglena mutabilis Schmitz), NIES-2149 (Euglena viridis Ehrenberg) との RAPD 結果の比較 矢印は、EOD-1の RAPD 解析の DNA バンドを示す。

	バイオマ	ス生産性
	容積あたり (g-dry biomass /L/d)	面積あたり (g-dry biomass/m ² /d)
従属栄養培養 光独立栄養培養(光合成)	$\stackrel{\geq 2}{\leq} 0.2$	$ \ge 10\ 000^* \\ \le 40^{**} $

表3 ユーグレナを光独立栄養(光合成)と従属栄養条件で培養した時の バイオマス生産性の比較

する従属栄養培養法,三つ目はそれらの中間に位置 づけられる光従属栄養培養法である。

光合成法と従属栄養法におけるバイオマス生産性 を比較すると(表3), 圧倒的に従属栄養法の方が 高いことがわかる。すなわち, 光合成法での培地1 L当たりのバイオマス生産性はわずか0.2 g/d 程度で あるのに対し、従属栄養培養の場合その10倍にあた る2g/d以上のバイオマス生産性が期待できる。ま た、単位面積当たりの生産性を比較すると、光独立 栄養培養法の場合、光照射が効率よく行われるため には培養池の水深を浅くする(通常, 20 cm 程度) 必要があるため、両者の差はさらに拡大する。従属 栄養培養法は光独立栄養培養法の250倍以上のバイ オマス生産性が期待できる(光独立栄養培養におけ る培養池の水深を20 cm, 従属栄養培養における培 養槽の水深を5mとした場合)。さらに、工業規模 で光独立栄養培養を行う場合, 屋外で解放系のポン ドを用いて培養する方法が一般的である。したがっ て、気候の変動(水温や日照量・時間)や細菌や捕 食性微生物のコンタミネーションなどの影響を受け やすく、生産性や品質が安定しないなどの欠点があ る(いわば農業生産に相当)。一方、従属栄養培養 の場合、閉鎖系リアクタ(培養槽)を用い滅菌条件 下で培養されるため、一定品質のバイオマスを高い 生産性で安定に生産可能である(いわば工業生産に 相当)。

以上の比較検討結果より,当社では *E. gracilis* EOD-1の培養法として,従属栄養培養法を採用する こととした。

4.2 *E. gracilis* EOD-1の培養成績¹⁰⁾

4.2.1 *E. gracilis* EOD-1とZ株(NIES-48)の増殖 性の比較

E. gracilis の中で研究開発に多用されている Z 株 (国立環境研究所に保存されている NIES-48)との 増殖性(バイオマス生産性)を比較するため以下の 実験を実施した。

AF-6培地¹¹⁾ に25 g/Lのグルコース(以下, Glc



図4 Euglena gracilis EOD-1とZ株(NIES-48)の増殖性の比較

と省略)と2.5 g/L の酵母エキス(以下, YE と省略) を添加した培地を用いて, 暗所, 27 ℃の条件で振 とう培養を行い, 両株の増殖性を比較した。

図4に両株の増殖曲線を示す。EOD-1は,培養開 始2日目にバイオマス濃度がほぼ最大の約14.5 g/L になったが,Z株は立ち上がりが遅く2日目で約 4.5 g/L,3日目で約7 g/Lであった。培養2日目の 時点での両株のバイオマス生産性[(2日目のバイ オマス濃度 – 初発バイオマス濃度)/培養日数]は, EOD-1が約6.4 g/L/dであったのに対し,Z株は1.8 g/L/dであり,両者で2倍以上の差があった。

以上の結果から明らかなように,EOD-1は,Z株 (NIES-48)に比べ2倍以上のバイオマス生産性を 有する優れた株であり,有価物の生産に適したユー グレナであると言える。

4.2.2 *E. gracilis* EOD-1の増殖に及ぼす Glc 濃度と YE 濃度の影響

図5にGlcを10~25g/L, YEをそれぞれ1.0~5.0 g/L含む培地で72時間培養した時の培地1L当たり の乾燥バイオマス濃度(棒グラフ),およびGlcの バイオマスへの転換率(第1式)を示す。

グルコースのバイオマスへの転換率(%)

^{= &}lt;u>72時間目のバイオマス濃度 - 初発バイオマス濃度</u> 初発 Glc 濃度 - 72時間目の Glc 濃度 ×100 …第1式



図5 Euglena gracilis EOD-1のバイオマス生産量およびバイオマス転換率 棒グラフは、各 Glc 濃度と YE 濃度条件下で72時間培養した時のバイオマス濃度を示す。 折れ線は、YE 5g/L と各 Glc 濃度で72時間培養した時のグルコースのバイオマス転換率を示す。

72時間後の乾燥バイオマス濃度は、Glc 濃度に比 例して増加した。また、YE 濃度に比例してバイオ マス濃度も増加すること、とくに Glc 濃度が高い (20 g/L と25 g/L の Glc を含む)培地の場合、YE の バイオマス増殖に及ぼす影響が顕著に表れた。YE は様々な微生物(細菌や酵母など)の増殖を促進す ることが知られており、本株においてもその効果は 顕著に観察された。

本株を25 g/Lの Glc とそれぞれの YE を含む培地 で72時間培養した場合の Glc のバイオマスへの転換 率は(図5の折れ線グラフ),培地に含まれる Glc 濃度に反比例し,Glc 濃度が増加するにしたがって 転換率は減少した。もっとも転換率が低かった Glc 25 g/Lを含む培地でも転換率は77%と非常に高く, 本株は効率よく Glc をバイオマスに転換しているこ とがわかる。クロレラも従属栄養条件でのバイオマ ス生産性に優れた微細藻類であるが,そのバイオマ ス転換率はおおむね45~70%であり,われわれの EOD-1がいかにバイオマス転換率に優れた微細藻類 であるかがうかがえる。

4.2.3 パラミロンの生産量

前述のように,ユーグレナが生産するβ-1,3-グ ルカンはパラミロンと称され,バイオプラスチッ ク,健康食品や医薬品などへの適用が期待される有 価物である。

そこで、本株の従属栄養培養条件におけるパラミ ロン生産能力について調査した。図6に示すよう に、バイオマス濃度の増加に伴い、パラミロン濃度 も上昇した。培養48時間目の乾燥パラミロン濃度は



図6 バイオマス濃度,パラミロン濃度およびグルコー スのパラミロンへの転換率の経時変化



写真3 従属栄養条件で培養した Euglena gracilis EOD-1 の光学顕微鏡像細胞内に観察される白い顆粒が パラミロン。

12.6 g/L であり, パラミロン含有率は71 %であった。 また, Glc のパラミロン転換率は約50 %と高く,本 株が効率よく Glc をパラミロンに転換できることが 分かった。写真3に,48時間培養した本株の光学顕 微鏡像を示す。光独立栄養(光合成)条件で培養し た本株(写真2)に比べ,細胞の形状がふっくらし ており,細胞内に多量のパラミロン粒子(白い顆粒 状のもの)を蓄積していることがわかる。

以上の結果から明らかなように,EOD-1はバイオ マス生産性だけでなくパラミロン生産性にも優れた 能力の高いユーグレナであるといえる。

むすび

当社は、今回の成果を基に培地成分や培養方法を ブラッシュアップし、より安価で効率の良い培養方 法をラボレベルで確立している。さらに、当社技術 研究所内に1m³の培養槽を設置し、ラボスケール と同等のバイオマス生産性を再現できることを確認 している。

また,培養したバイオマスの濃縮・乾燥設備も整備し,キログラム単位の乾燥バイオマスを複数の企 業に提供し,食品などへの適用検討を実施中であ る。開発をさらに加速し,早期の実用化につなげる 所存である。

[参考文献]

- 1) 藻類ハンドブック. 2012, 渡邉 信監修, 藻類ハン ドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス
- 2) 北岡正三郎編. 1989, ユーグレナ 生理と生化学, 学会出版センター
- 3) Y. Chisti, 2007 Biotechnology Advances, 25: 294-306.
- 4) M. Shibakami, G. Tsubouchi, M. Nakamura and M. Hayashi, 2013 Carbohydrate Polymers, 93: 499-505.
- 5) M. Shibakami, G. Tsubouchi and M. Hayashi, 2014 Carbohydrate Polymers, 105: 90-96.
- 6) A. Sugiyama, S. Hata, K. Suzuki, E. Yoshida, R. Nakano, S. Mitra, R. Arashida, Y. Asayama, Y. Yabuta and T. Takauchi, 2010 J. Vet. Med. Sci 72: 755-763.
- N. Koizumi, H. Sakagami, A. Utsumi, S. Fujinaga, M. Takeda, K. Asano, I. Sugawara, S. Ichikawa, H. Konado, S. Mori, K. Miyatake, Y. Nakano, H. Nakashima, T. Murakami, N. Miyano and N. Yamamoto, 1993 Antiviral Research, 21: 1-14.
- 8) H. Inui, K. Miyatake, Y. Nakano and S. Kitaoka, 1982 FEBS Letter, 150: 89-93.
- 9) J. Welsh and M. McClelland, 1990 Nuleic Acids Research, 18: 7213-7218.
- 10) 赤司 昭, 竹崎 潤, 濱田武志, 出村幹英, 河地正 伸, 渡邊 信, 2014年度日本農芸化学会大会
- 11) 国立研究開発法人国立環境研究所 微生物系統保存 施設ホームページ http://mcc.nies.go.jp/02medium.html; jsessionid=5142B6DE620A25D30154E0FED778DAE7
- F. Bumbak, S. Cook, V. Zachleder, S. Hauser and K. Kovar, 2011 Appl. Microbiol. Biotechnol., 91: 31-46.

流動床式焼却炉における低 NO, 燃焼技術の開発 Development of Low NO_x Combustion in Fluidized-bed Incinerator



砂田浩志 Hiroshi Sunada



井上尚子*

Naoko Inoue



多田俊哉** Toshiya Tada



ΤE* Tadashi Ito



Taminori Kinoshita

ごみ焼却施設では、各種脱硝プロセスを設けることにより、焼却炉で生成した NOx を低減して いるが、低 NO_x 燃焼が実現できればそれら設備の簡素化が期待できる。我々は流動床式焼却炉に おいて、燃焼空気比等の運転条件の最適化を図り、空気比1.5では NO、濃度を50 ppm 程度まで低減 することができた。さらに排ガス再循環(EGR)を採用することで、安定した低空気比運転を実現 することができ、空気比1.3では NO、濃度を40 ppm まで低減することができた。

Denitration process has been adopted in MSW plants to reduce NO_x emission generated from incinerator. Low NO_x combustion can simplify the facilities. We optimized the air supply distribution ratio between primary air and secondary air in fluidized-bed incinerator, and found that NO_x can be reduced to 50 ppm at excess air ratio = 1.5. Exhaust gas recirculation (EGR) system is able to stabilize a low excess air ratio operation, NO_x have been reduced to 40 ppm at excess air ratio = 1.3.

Key Words :

流動床式焼却炉 低 NO_x 燃 焼 低空気比運転

Fluidized-Bed Incinerator Low NO_x Combustion Low Excess Air Ratio Operation

【セールスポイント】

流動床式焼却炉において、燃焼空気比などの運転条件を最適化することで低 NO, 燃焼が可能 となる。加えて、排ガス再循環を用いた低空気比運転を行うことで、さらなる低 NO_x 燃焼を実 現することができる。

まえがき

近年の環境負荷低減に対する意識の高まりから, 窒素酸化物(NO_x)に関しても管理目標値を厳しく 定めている施設は増加しており、それらの施設では 触媒反応塔を用いて脱硝を行うプロセスを備えてい ることが多い。一方、低NO、燃焼によって触媒反 応塔を不要とすることができれば、設備構成が簡素 化できるだけでなく、排ガス再加熱器用の蒸気を発 電に利用できることに加え、機器圧損が少なくなる

ため誘引送風機動力も削減されるなど、エネルギー 回収の点でもメリットがある。

ストーカ式焼却炉では、NO、低減技術として、排 ガス再循環(EGR)を併用した低空気比燃焼が知ら れている^{1),2)}。本報告では,流動床式焼却炉にお ける押込空気、二次空気の各空気比による NO_x 発 生特性を把握するとともに, EGR を併用して低空 気比運転を実現することにより NO_x 削減効果を確 認したので、以下に報告する。

神鋼環境ソリューション技報

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

燃焼空気の空気比と NO、発生特性 1.

1.1 実機試験概要

流動床式焼却炉の二段燃焼は、砂層部での一次燃 焼とフリーボード部での二次燃焼に分けることがで きる。それぞれの燃焼空気の吹込条件に加え、今回 以下の3項目について NO_x 発生に与える影響を検 討した。

- ① 砂層温度
- ② 空気比
- 3 燃焼室温度

実機試験を実施したA施設の概要を表1に示す。 なお、本施設では無触媒脱硝および触媒脱硝プロセ スはいずれも採用していない。

A 施設概要

処理 方式	流動床式焼却炉
処理 規模	117 t/d (58.5 t/d × 2 炉)
排ガス冷却方式	水噴射式
排ガス処理方式	バグフィルタ

表1





1.2 試験結果

1.2.1 砂層温度の影響

層温度による影響は認められなかった。一方, CO 濃度に関しては、砂層温度を低下させることで大幅 に低減することができた。砂層温度の低温化による CO濃度の低下, すなわち燃焼安定性の評価として, 図2に炉出口O₂濃度の度数分布を示す。砂層温度 を下げることで、炉出口 O2 濃度のばらつきが抑制 されていることが示されており、砂層部での燃焼緩 慢化により燃焼の安定化を図ることができた結果, CO 濃度の低減に繋がったと考えられる。

砂層温度が NO,発生に与える影響を確認するた

め,砂層温度を560℃,670℃に変更した場合の排

ガスを測定した。砂層温度は砂層部への注水量にて

調整し、炉出口空気比1.6、押込空気比0.5の条件で

運転した。図1に、バグフィルタ出口で測定した

NO_xおよび CO 濃度を示す。NO_x 濃度に関しては,

ほぼ変わらない結果となり、今回の運転条件では砂

このため以降の試験は、砂層温度を560℃以下に 下げた条件で実施した。

1.2.2 空気比の影響

炉出口空気比を1.6に固定し、押込空気量と二次 空気量の割合を変化させた。焼却に伴い発生する NO_xとして、バグフィルタ出口の NO_x 濃度に加え、 一次燃焼によって発生する NO, も確認するため, 二次空気吹込前の炉内 NO_x 濃度も測定した。二次 空気吹込前およびバグフィルタ出口 NO_x 濃度を押 込空気比で整理した結果を図3,4に示す。

押込空気比0.7以下では、二次空気吹込前 NO_x 濃 度(図3)はほぼ一定であるのに対し、バグフィル タ出口 NO. 濃度(図4)は同じ押込空気比0.7以下 の範囲ではその増加に伴い低下する傾向が見られ た。図3.4の測定結果は各測定点でのO₂濃度で 換算しているが、燃焼空気が NO, 発生に及ぼす影 響を把握するため、各測定点でのごみトンあたりの NO、量を算出し図5に示す。横軸には押込空気比と ともに二次空気比も示す。二次空気吹込前の NO_x 量は押込空気比0.7以下の範囲ではほぼ一定である のに対し、バグフィルタ出口の NO, 量は押込空気 の減少すなわち二次空気の増加に従い増加する様子 が見られた。一方、押込空気比0.7以上の範囲では 測定位置による差が小さく砂層部での発生が支配的 であることがわかった。

炉出口空気比を下げるため、押込空気比を0.5ま で下げて固定し、炉出口空気比を変化させた際のバ グフィルタ出口 NO_x 濃度を図6に示す。炉出口空



図5 押込空気比/二次空気比とNO_x量との関係

気比の低下に伴い NO_x 濃度を下げることができ, 炉出口空気比1.5の場合, NO_x 濃度は50 ppm (O₂= 12 %換算)程度まで低減することが確認できた。 **1.2.3** 燃焼室温度の影響

燃焼室温度による NO_x への影響を確認するため, 押込空気比を0.5に固定し,二次空気比を増減させ ることで,炉出口空気比および燃焼室温度を変化さ せた。運転条件と,その際の炉内温度およびバグフ ィルタ出口 NO_x 濃度を**表2**に示す。二次空気比を 増やすことで燃焼室温度は低下するものの,NO_x 濃 度は増加した。このことから都市ごみ焼却炉の燃焼 温度である900 C程度の温度域では,燃焼温度の上 昇より二次空気比の増加が NO_x生成を促進させる と考えられる³⁾。

2. 低空気比運転による NO_x 抑制効果

上述したように低空気比運転により, NO_x 発生が





NO_x 濃度の関係(押込空気比0.5)

表2 燃焼室温度によるバグフィルタ出口 NO_x 濃度への 影響

項目	Runl	Run2
総空気比	1.5	1.8
押込空気比	0.5	0.5
二次空気比	1.0	1.3
砂層温度	560 ℃	560 ℃
燃焼室温度	940 °C	880 °C
バグフィルタ 出口 NO _x 濃度	51 ppm (O ₂ 12 %換算)	87 ppm (O ₂ 12 %换算)

抑制されることが示されたが、単に燃焼空気量を削減して空気比を低減すると、炉内温度が上昇するため、長期運転が困難となる。このため排ガス再循環(EGR)による炉内高温化抑制を併用して、さらなる低空気比化を実現し、NO_xの削減を確認した。

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

2.1 数値シミュレーションによる EGR 吹込み方 法の検討

EGR 設備計画にあたって吹込み位置および循環 率による炉内温度低減効果を数値シミュレーション で検討した。解析には熱流体解析ソフト ANSYS FLUENT を用いた。表3にシミュレーション条件 を示す。EGR が無い場合(Run1)の炉内温度分布 を予想し, EGR を用いることで炉内での局所的な 高温化を抑制できる排ガス循環率および吹込位置 (Run2)を決定した。

シミュレーション結果を図7に示す。高さ方向に 炉内温度の水平断面平均をとって比較すると, EGR が無い場合は燃焼室で1100℃を超える高温部が広 く発生するが, EGRの採用によって最高温度で 1050℃まで抑制できることが確認できた。

2.2 実機試験概要

実機試験を実施した B 施設の概要を表4に示す。 今回,施設の1系列を改造し,バグフィルタ出口排

	Runl	Run2
ごみ発熱量	10 N	1J/kg
押込空気比	0.	35
炉出口空気比	1	.3
排ガス循環率	0 %	12 %

表3 シミュレーション条件

ガスを炉内に導入する EGR 設備を設置した。さら に、安定した低空気比運転を行うため、砂層部での 緩慢燃焼を目的とする高炉床負荷化(炉床径の縮 小)に加え、炉出口に応答性の速いレーザ式 O_2 計 を設置し、 O_2 濃度が設定値になるよう二次空気量 を制御した。また、燃焼室出口温度および主蒸気流 量が一定となるよう給じん量を制御し、EGR によ る循環率は一定とした。なお、本施設では触媒脱硝 プロセスを採用しているため、脱硝反応塔前で測定 した NO_x 濃度を用いて評価した。

2.3 試験結果

2.3.1 低空気比運転

さらなる低空気比を実現するため,押込空気比は 0.34まで低減し,炉出口空気比1.32の運転条件にお ける焼却炉炉内温度を図8に,各種排ガス性状を図 9に示す。EGRを用いた低空気比運転において, 砂層温度は550℃程度,燃焼室出口温度は940℃程 度に維持するとともに,CO濃度(O₂=12%換算, 4時間平均)を10 ppm 未満に抑制することができ, 安定した燃焼状態で運転することができた。

2.3.2 NO_x 発生特性

炉出口 O₂ 濃度設定値を変更し、空気比による NO_x 発生特性を確認した。EGR 併用では排ガスに よる希釈効果に加え、O₂ 濃度換算により見かけ上 NO_x 濃度が低下する。そこで NO_x 発生量にて評価 した。



表4 B 施設概要

17:00



押込空気比をパラメータとして炉出口 O_2 濃度設 定値とごみ 1 t あたりの NO_x 発生量の関係を,図10 に示す。図に示されるように,炉出口 O_2 濃度すな わち空気比が一定であれば,押込空気比の増加とと もに NO_x 発生量が低下する傾向であった。これは 図 4 で示めされる押込空気比0.7以下の範囲で見ら れる傾向と同様である。しかし,押込空気比を低減 し,EGR の設置を併用して低空気比化することで, NO_x 発生量を低減できることが示された。

排ガス規制値は $O_2 = 12$ %換算値であることから, 炉出口空気比と $O_2 = 12$ %で換算した NO_x 濃度の関 係を図11に示す。図に示されるように,押込空気比 や EGR の有無に関係なく,炉出口空気比の低下に 伴い NO_x 濃度は低下し,炉出口空気比1.3において NO_x 濃度を40 ppm ($O_2 = 12$ %換算)まで低減でき ることがわかった。

むすび

流動床式焼却炉において, 燃焼空気比などの運転 条件を最適化することで NO_x 濃度を低減できるこ とが確認できた。さらに,EGR を用いた低空気比 運転を実施することにより NO_x 濃度は低下し,炉 出口空気比1.3において NO_x 濃度40 ppm を実現する ことができた⁴⁾。

本報告は EGR を併用した低空気比のみによる NO_x抑制手法であり,尿素やアンモニアなどを用い た無触媒脱硝プロセスを導入することで,さらなる 低 NO_x 運転が可能になると考えられる。今後も低 NO_x 化を始めとする環境負荷の低減を目指し,精力 的に取組んでいく所存である。

[参考文献]

- 澤本嘉正ほか:第25回廃棄物資源循環学会研究発表
 講演原稿, pp.323-324 (2014)
- ネノ下誠二ほか:第32回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集,pp.215-217 (2011)
- 3)砂田浩志ほか:第36回全国都市清掃研究・事例発表 会講演論文集, pp.216-218 (2014)
- 4)砂田浩志ほか:第26回廃棄物資源循環学会研究発表会 講演原稿, pp.319-320 (2015)

流動床炉におけるスーパーヒータ材料の耐食性評価試験

(第二報)

Corrosion Resistance Evaluation Test of Superheater Materials in Fluidized Bed, The 2nd Report





菅藤亮輔*



谷田克義* Katsuyoshi Tanida 博士(工学)

中原慎太郎^{*} Shintaro Nakahara

'官'膝売輔 Ryosuke Kando

宮村剛夫*** Takeo Miyamura ^{工学博士}

廃棄物発電の高効率化を達成するため、従来よりも高温である450℃の過熱蒸気温度を想定した 条件下で、都市ごみ処理用流動床式ガス化溶融炉の廃熱ボイラ実缶排ガス中でスーパーヒータ材料 の耐食性評価試験を行った。その結果、約12カ月の試験期間において、排ガス温度520~540℃の 部位では減肉がほとんど問題とならなかった。この試験環境下では、材料表面に付着した灰中の塩 素が減少し、融点を低下させる塩化物が減少して塩の融点が上昇し、灰中の塩類が溶融せず、高温 腐食の最大の課題である溶融塩腐食が発生しなかったためと考えられる。

A series of corrosion resistance evaluation tests of boiler superheater tube materials were conducted by exposing specimen to an actual exhaust gas in the fluidized-bed gasification and melting furnace for municipal solid waste. The aim of these tests was to evaluate corrosion characteristics of boiler tubes at temperatures 450 $^{\circ}$ C steam conditions, under which conditions high-efficiency power generation could be realized. As the result of tests for more than twelve month of exposure, corrosion wastage was negligibly small and meaningful difference from initial material thickness was hardly observed at the temperature range of exhaust gas from 520 to 540 $^{\circ}$ C. The authors understand that this is because the salts on the specimen surface did not melt at the test conditions and molten salt corrosion, the most significant factor of high temperature corrosion, was not activated. It is considered that chlorine in the ash deposited to tube surface was decreased so as to reduce the formation of low-melting chlorides.

Key Words :

流	動		床	炉
廃	棄	物	発	電
ボ		イ		ラ
ス	ーパ	-	ヒ ー	タ
高	温	耐	食	性
減				肉

Fluidized bed Waste-to-Power Generation Boiler Superheater High Temperature Corrosion Resistance Wastage

【セールスポイント】

従来よりも発電効率が高い流動床式ガス化溶融炉

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

まえがき

廃棄物の焼却処理において、燃焼廃熱を廃熱ボイ ラで回収して過熱蒸気を生成し、蒸気タービンにて 発電する廃棄物発電の高効率化が求められている。 廃棄物発電の高効率化には過熱蒸気の高温高圧化が 効果的であるが、燃焼排ガス中に含まれる酸性ガス や塩類によるボイラ伝熱管、とりわけ過熱器管 (スーパーヒータ,以下,SHと記す)の高温腐食が 問題となる。現在、廃棄物発電の過熱蒸気条件は一 般的に400 C × 4 MPa クラスが標準となっている¹⁾。 当社ではこの過熱蒸気条件の更なる高温高圧化を目 指して実操業の廃熱ボイラにおいて、400℃を超え る過熱蒸気温度を想定した条件下で SH の耐食性評 価試験を行っている。既報^{2,3)}では, 排ガス温度 520~540℃、プローブ材の管表面温度460~480℃ の条件下での延べ9カ月間の暴露試験において、減 肉がごく軽微であったことを報告した。しかしなが ら,腐食減肉が抑制された原因については明確に示 すことができていなかった。

そこで本報では、既報から更に試験を継続して得 られた試験結果を報告するとともに、異なる排ガス 温度域で行ったプローブ材の腐食試験結果も踏まえ て、流動床式ガス化溶融炉の廃熱ボイラでの SH 材 料の腐食減肉が抑制された原因に関する検討結果に ついても報告する。

1. プローブ試験概要

既報と同一条件で,規模と処理対象物の異なる2 カ所の発電付廃棄物処理施設(以下,施設A,施設 Bと記す)において SH 材料の耐食性評価試験を継 続してきた。施設の概要は既報のとおりである。両 施設とも処理方式は流動床式ガス化溶融炉,ボイラ 形式はテールエンド式である。施設Aの方が処理 規模が小さく、汚泥の焼却も行っている^{2,3,4)}。

試験装置の概略図を図1に示す。ボイラ内部排ガ ス温度の異なる2カ所の位置に設けられたマンホー ルに管状のプローブ材を取付け,廃熱ボイラ内に挿 入した。各プローブ材には管表面温度を測定できる ように熱電対を取付けた。またプローブ材を挿入し た箇所の排ガス温度を測定するため,それぞれのマ ンホールに排ガス温度測定用の熱電対を別途取付け た。ここでプローブ材の材質は,一般的に流通して いるステンレス鋼 SUS 310S を選定した。

暴露期間中、プローブ材の内部に加熱空気を流通 させ、その送風量の調整により管表面温度が目標値 になるように制御した。ここで管表面温度の目標値 は、蒸気温度450℃での使用を想定して、これより も30℃高い480℃とした。約3カ月の暴露期間毎に プローブ材を廃熱ボイラから取出し、先端部を切断 採取してプローブ材の肉厚を測定して減肉量を算出 した。また腐食環境を評価するため、プローブ材に 堆積した灰および固着した灰を採取して組成分析. 示差熱分析(以下, DTAと記す)および走査型電 子顕微鏡(以下, SEM と記す)による組織・形態 の観察とエネルギ分散型X線分光法(以下,EDX と記す)による元素分布の分析を行った。これまで に4回の暴露・解析を行い。延べ暴露日数は施設A で391日,施設Bで370日に達した。また試験中に プローブ材を挿入しているマンホール部から排ガス を採取し、組成分析を行った。

表1に各試験の暴露日数,およびプローブ材の管 表面温度と排ガス温度の平均値および温度変動幅を 示す。平均管表面温度は目標値480℃に対して460 ~480℃程度であり,ほぼ目標値に制御することが できた。一方,プローブ材設置部位の排ガス温度は



神鋼環境ソリューション技報

			施設 A				施設 B			
			1回目	2回目	3回目	4回目	1回目	2回目	3回目	4回目
暴露日数 (各期間)		87日	95日	80日	129日	99日	73日	98日	100日	
签主西泪座[℃]	高温域	平 均 温度変動幅	452 294~583	468 317~566	475 206~618	477 269~563	467 282~596	475 289~569	471 377~554	476 88~561
官衣囬温度しし	低温域	平 均 温度変動幅	459 286~566	471 320~546	471 206~599	481 356~544	475 304~540	482 321~550	479 344~538	479 179~541
排ガフ泪座「℃】	高温域	平 均 温度変動幅	571 206~716	586 320~723	598 206~785	599 447~887	580 319~638	590 320~645	597 206~660	594 400~620
排カス温度[℃]	低温域	平 均 温度変動幅	520 347~693	540 368~702	544 264~718	530 426~672	522 332~605	531 358~610	531 432~611	513 195~586

表1 暴露試験条件

両施設とも,高温側で570~600℃,低温側で520~ 540℃程度(以下,それぞれ高温域,低温域と記す) であった。

記験結果

2.1 排ガス組成分析結果

ボイラ内のプローブ材設置部位近傍の排ガス分析 結果を表2に示す。表中の回数は表1の試験回数と 同じである。なお表の値は、暴露試験中1時間おき に20分間の排ガスサンプリングを4回行って得られ た分析値の範囲を示しており、 $O_2=12$ %に換算し ていない値である。HC1濃度は、3回目の試験中は 施設Aの方が施設Bよりも高い値を示したが、4 回目はほぼ同じ値であった。一方 SOx 濃度は両施 設に大きな違いは見られず、全般的に低レベルで あった。

2.2 腐食減肉量測定結果

各プローブ材断面について周方向45°毎に8カ所 の肉厚を12.5倍の光学顕微鏡で測定し、プローブ新 材の肉厚平均値から暴露後の肉厚を引いた値を減肉 量とした。高温域と低温域のプローブ材の減肉量と 延べ暴露期間の関係をそれぞれ図2および図3に示 す。なお図は、周方向8カ所の減肉量の平均値をプ ロットで示し、部位毎の変動幅をエラーバーで示し ている。

高温域では、両施設とも暴露日数の経過とともに 減肉が進む傾向が見られた。一方、低温域では両施 設とも延べ12カ月間の暴露期間では、減肉がほとん ど認められなかった。このことから、排ガス温度 520~540 ℃程度の温度域に SH を設置することに より、腐食損傷リスクを抑えて、蒸気温度450 ℃で の長期安定運転を達成できるものと考えられる。

表2 排ガス組成分析結果

	施言	л A	施言	^元 B
	3回目	4回目	3回目	4回目
HCl 濃度[ppm]	298~384	280~500	191~276	260~490
SOx 濃度[ppm]	<1	<1~16	<1	$<1\sim23$

注)全て酸素濃度換算をしていない値。



図2 高温側の減肉量と暴露日数の関係



2.3 堆積灰と固着灰の性状分析結果

廃熱ボイラから取出したプローブ材を観察した結 果,図4に示すようにプローブ材上に堆積した灰 (以下, 堆積灰) とスケールに固着した灰(以下, 固着灰)が確認できた。堆積灰は手で容易に払落と せる程度に粘着性の少ない灰であるのに対し、固着 灰は容易に除去することができなかった。このため 固着灰は、一度溶融した灰が冷却される過程で固体 化したものと考えられた。この堆積灰と固着灰の組 成分析とDTA 分析を行い、堆積灰、固着灰の違い や高温域、低温域の違いによる灰性状の違いを比較 するとともに腐食への影響を検討した。



試験後のプローブ材の断面模式図 図4

施設Aおよび施設Bの「堆積灰」の組成分析結 果と、DTA により得られた溶融温度を、それぞれ 図5および図6に示す。また図7および図8には 「固着灰」に関する同様の結果を示す。ここで、800 ℃の位置にある溶融温度の矢印付プロットは、室温 ~800℃まで溶融が確認されなかったことを示して いる。図5.6より、堆積灰の組成には高温域、低 温域、施設間による相違はほとんど見られず、溶融 塩成分と考えられる Na, K, Cl, S の合計は40 mol %前後であり、Caを加えて60 mol%前後であった。 またそれぞれの組成割合もほぼ同等であった。また 図7.8より、固着灰の組成にも施設による相違は ほとんど見られなかったが、高温域と低温域には明 らかな違いが見られた。いずれの固着灰も溶融塩成 分と考えられる Na, K, Cl, S の合計は60~70 mol %前後であり、Caを加えて80 mol%前後であり、 堆積灰よりも溶融塩成分濃度が増大していた。しか しながら、低温域の固着灰は高温域の固着灰や堆積 灰と比べて Cl 濃度が減少する一方, S 濃度が増大 していた。

一方 DTA による溶融を示唆する吸熱ピーク温度 に着目すると、堆積灰では一部の灰において約600 ℃の吸熱ピークが検出され. 高温域の固着灰では約 500 ℃と約600 ℃で吸熱ピークが検出されたが.低 温域の固着灰では700℃以下において吸熱ピークは 検出されなかった。ここで約500℃で検出された吸



低温域

3回目





図8 施設Bの固着灰の組成分析結果およびDTA分析結果

熱ピークは、**図9**に示す NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄の 4元系化合物の共晶温度⁵⁾に相当しており、約600 ℃と観測された吸熱ピークは**図10**に示す NaCl-KCl-CaSO₄の3元系の共晶温度⁵⁾に相当していると考え られる。**表1**に示した管表面温度と排ガス温度の変 動幅を考慮すると、高温域では管表面近傍の温度が 測定された溶融温度以上になる場合があることから、高温域では管表面で塩が一部溶融していたと考えられる。また堆積灰中で溶融した塩が管表面近傍に濃化することにより、固着灰中の溶融塩成分である Na, K, Cl, S, Ca の濃度が堆積灰の濃度よりも 増大したものと考えられる。これは上述のプローブ



図9 NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄の4元系の組成と融点の 関係⁵⁾



図10 NaCl-KCl-CaSO₄の3元系の組成と融点の関係⁵⁾

材の断面観察で,固着灰が一旦溶融した灰が冷却される過程で固化した可能性を考えることにより説明できる。一方低温域では,表1から管表面近傍の温度は,測定された溶融温度以上になることはないと考えられるので,管表面で塩の溶融はほとんど起こらなかったと考えられる。低温域の固着灰で高温域のような溶融温度が測定されなかったのは,上述のように Cl が減少し S が増加したために,NaCl や KCl が減少して上述の3元系,4元系の共晶温度を

有する溶融塩が生成しなかったためと考えられる。 ここで Cl が減少して S が増加するのは、下記の反 応式により Na や K の塩化物が熱化学的に安定な硫 酸塩に変化するためと考えられる⁶⁾。

$$2\operatorname{NaCl} + \operatorname{H}_{2}O + \operatorname{SO}_{2} + \frac{1}{2}O_{2} \to \operatorname{Na}_{2}\operatorname{SO}_{4} + 2\operatorname{HCl}$$
(1)

ここで式(1)は Na に関するものであるが、K の場合 も同様と考えられる。Na₂SO₄やK₂SO₄はNaClや KClよりも融点が格段に高いことから、低温域では 700 ℃以下の溶融温度が測定されなかったと考えら れる。なお高温域固着灰で溶融温度が約500℃と約 600 ℃に分かれるのは、堆積灰で一部約600 ℃に吸 熱ピークが観測されていることから、溶融塩は元来 3元系であるものの、式(1)の反応により4元系に変 化する可能性もあるためと考えられる。高温域で低 温域のように溶融温度が上昇しないのは、式(1)の反 応により NaCl や KCl が減少しても3元系溶融塩生 成によって一定濃度の NaCl や KCl が管表面に残存 し続けるためと考えることにより説明できる。これ は、S量は増加しているにもかかわらず、低温域の 固着灰のように Cl が減少していないことと関連す る。

2.4 堆積灰と固着灰の断面観察結果

次に高温域では管表面に溶融塩が存在し、低温域 では存在しなかった事実を検証するため、採取した 灰を樹脂に埋込んで研磨し、灰の断面の SEM 観察 を試みた。施設Bでの3回目の灰のSEM写真を図 11に示す。堆積灰においては、高温域、低温域とも に微細な粒子状を呈しており、外観上の相違は見ら れなかった。この結果は組成分析結果とも符合す る。一方固着灰においては、高温域で粒子が凝集し て粗大化しているのに対して、低温域では多少凝集 した粗大粒子が存在するが、基本的に堆積灰に類似 した観察結果であった。高温域の固着灰が凝集して いるのは、塩が一旦溶融した後、冷えて固まったた めと考えられ、この結果も上述の分析結果と一致す る。固着灰の凝集の原因を明確にするため、図11に 示した固着灰の四角で囲んだ部分を拡大して EDX による元素分布の分析を行った。その結果を図12に 示す。高温域の固着灰においては、薄い灰色の Na. K, Clの部分と濃い灰色の Ca, S の部分が分離して おり、NaCl. KClがバインダとなって CaSO 粒子を 固着化している様子が確認できた。これは、NaCl-KCl-CaSO₄の3元系の溶融塩が冷却されて固化する 際に, NaCl, KCl と CaSO₄ が分離して存在するた



図11 施設 B での灰の断面 SEM 写真(3回目採取灰)

めであり,高温域で溶融塩が介在した証拠と考えら れる。一方低温域での固着灰においては,白色部分 に Pb が相当量検出され,Cl と同一部分に存在して いることから,低融点の塩化鉛が溶融していたもの と考えられる。これは,図7,8に示した低温域の 固着灰の組成で重金属濃度が若干,増加していたこ とと合致している。しかしながら,高温域と比べて 粒子の凝集がほとんど無いことから,塩化鉛の溶融 による腐食減肉に対する影響は比較的軽微と考えら れる。

2.5 分析結果のまとめ

以上のような灰の分析結果から,高温域では塩類 の部分的溶融が発生し,溶融塩腐食とともに,たと えば Deacon 反応により Cl_2 が生成し,ガス腐食も 絡んだ複合腐食^{7.8)}が発生し,腐食減肉が生じた と考えられる。一方低温域では,溶融塩がほとんど 存在しなかったために腐食減肉が軽微であったと考 えられる。

最後に, 灰の組成と減肉速度の関係を確認するため, 固着灰の Cl/(Cl+S) 比と平均減肉速度の関係 を図13に示す。図から, 固着灰中の Cl 濃度が相対

的に増大すると減肉速度が大きくなり,とくに0.7 以上で急激に増加することがわかる。また高温域に おいては,灰の融点が約500℃よりも約600℃の方 が Cl 濃度比は高かった。一方,低温域では Cl 濃度 比が低く,灰の融点も700℃以上であった。これら のことから,高温域では,固着灰の融点が約600℃ の方が約500℃よりも固着灰中の Cl 濃度比が高く 腐食減肉が激しくなるのに対し,低温域では固着灰 中の Cl 濃度比が低いために腐食減肉もごく軽微に 留まっていると考えられる。結局,図13の結果から も,低温域の排ガス温度範囲では蒸気温度450℃に おいても SH 材料の腐食減肉は軽微であることが判 明した。

むすび

廃棄物発電の高効率化を目的として,従来の400 ℃よりも高温である450 ℃の過熱蒸気条件における SH 材料の耐食性評価試験を実機操業の流動床式ガ ス化溶融炉の廃熱ボイラで実施した。延べ約12カ月 の暴露試験において,排ガス温度が520~540 ℃の 範囲の低温域においては有意な腐食減肉は認められ なかった。一方,排ガス温度が570~600 ℃の範囲



図12 施設 B での固着灰の EDX による元素分布の分析結果(3回目採取灰)



図13 固着灰中の Cl/(Cl+S) 比と平均減肉速度の関係

の高温域においては次第に腐食減肉が進行すること が確認された。

灰の分析結果から,高温域では管表面の固着灰の 一部が溶融し,溶融塩を介した腐食機構が発現する ために腐食減肉が顕在化すると考えられる。一方, 低温域では管表面の灰中から CI が減少して融点を 低下させる灰中の塩化物が減少するために管表面の 固着灰がほとんど溶融せず,溶融塩を介した腐食機 構が発現しなかったために腐食減肉がほとんど生じ なかったものと考えられる。

謝辞

本試験の実施において,首都大学東京大学院の吉 葉正行教授のご指導をいただいた。ここに謝意を表 します。

[参考文献]

- 吉葉正行(監修),鈴木康夫(編修):環境—エネル ギ問題と廃棄物・バイオマス発電,バイオマス・廃棄 物発電によるエネルギ利用の最前線と課題—地産地消 と地域活性—,5-6,S&T出版,2013
- 2) 菅藤亮輔,他:第36回全国都市清掃研究・事例発表 会講演要旨集,173-175,2014
- 3) 菅藤亮輔, 中原慎太郎, 谷田克義:神鋼環境ソリューション技報, Vol.11, No.2, 2-8, 2015
- 4) 菅藤亮輔,他:第25回廃棄物資源循環学会研究発表 会講演論文集 C4-1,337-338,2014
- 5) J. J. Rowe, G. W. Morey and C. S. Zen: The Quinary Reciprocal Salt System Na, K, Mg, Ca/Cl, SO₄-A Review of the Literature With New Date, 12-26, UNITED STATES DEPERTMENT OF THE INTERIOR, 1972
- 6)福田裕治:第45回材料と環境討論会講演集,9-12, 1998
- 7) 中森正治(監修):ボイラ燃焼ガスによる高温腐食事 例とその対策, 63-66, テクノシステム, 2012
- 8) 吉葉正行(監修),鈴木康夫(編修):環境―エネル ギ問題と廃棄物・バイオマス発電,バイオマス・廃棄 物発電によるエネルギ利用の最前線と課題―地産地消 と地域活性―,146,S&T出版,2013

GL 製リアクタの外套閉鎖部への FEM 応力解析の適用

FEM Stress Analysis Technology for Jacket Closed Part of Glasslined Reactor



北岡俊男* Toshio Kitaoka



Daisuke Okamoto

高温・高圧条件下で使用される GL 製リアクタのダイヤフラムと呼ばれる下部外套閉鎖部は構造 不連続部であることから,疲労強度上の危険部位となる。非軸対称構造を含む種々のダイヤフラム 構造について,有限要素法(FEM)を用いた応力解析により疲労寿命を予測する手法を述べると ともに,疲労試験による疲労強度減少係数の検証を紹介する。

Glasslined reactor is used under the high-temperature & high-pressure condition, so jacket closed part which is called "diaphragm" will be the dangerous section about fatigue. This report introduces the method to predict the fatigue life about various diaphragm by stress analysis using FEM and Inspection of fatigue strength reduction factor by fatigue test.

Key Words :

GL 製 リ ア ク タ 疲 労 破 壊 有限要素法 (FEM) Glasslined Reactor Fatigue Failure Finite Element Method

【セールスポイント】 GL 製リアクタの疲労評価

まえがき

グラスライニング(以下,GLという)は耐食性 や製品の純度が要求される化学メーカ・医薬・ファ インケミカルなどの広い分野で,鋼とガラスの複合 材料として長年使用されている。なかでもGL製リ アクタは高温・高圧条件下で化学反応を行う場合に は外套で加熱・冷却操作を伴い,機械構造物として 過酷な条件で運転されるケースが多い。

機械構造物は過酷な条件で運転された場合には破 壊に至ることがあるため,設計時に予測・予防策を 講じておくことが機器の信頼性向上のために必要で ある。破壊は延性破壊,脆性破壊,疲労破壊,応力 腐食割れなどの様々な形態があるが,グラスライニ ングの母材として炭素鋼を使うことが多く,疲労破 壊が占める割合がもっとも高い。 本稿では GL 製リアクタを加熱・冷却操作を行い 過酷な条件で運転した場合の疲労強度と、構造によ る強度の差異について有限要素法(FEM)を用い た応力解析と JISB8266に準拠した疲労評価を行う ことにより疲労寿命を予測する手法について述べ る。

1. 2次元軸対称構造の疲労解析

1.1 解析モデル

当社標準の GL 製リアクタの構造を図1に示す。 本体容器内部には内容液を撹拌するための攪拌翼・ バッフルがあり、本体容器外部には加熱・冷却媒体 を流すための外套を有する。外套は上部シーラ、下 部はダイヤフラムと呼ばれる閉鎖部により本体と溶 接されているが、当該部は構造不連続部であり、疲 労強度上の危険部位となるので、これらを疲労評価

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)

部とする。応力を評価する部位は図2に示すとおり シーラについては SCL5,ダイヤフラムについては SCL1~ SCL4とする。

また、本稿では本体容量とダイヤフラムの大きさ が疲労強度に及ぼす影響を考察するため表1に示す 3 m³, 10 m³, 30 m³の3種類の容量で各々ダイヤフ



図1 GL 製リアクタの構造

ラム径が異なる GL 製反応機を応力解析モデルとして用いる。

1.2 温度条件および境界条件

解析に用いる温度条件は、機器の起動から停止ま での応力強さの変動範囲の最大値とするため加熱・ 冷却の温度差 ΔT を重ね合わせることとする。本 稿では一般的な $\Delta T = 180$ Cの場合とする。境膜伝 熱係数と圧力については、加熱時は外套にスチーム を冷却時は冷却水を通水したときの一般的な数値を 用いて定常状態に達した時の温度分布を用いて熱応 力解析を行う。

解析に用いた境界条件を表2に,各材質の設計応 力強さを表3に示す。

1.3 疲労評価

標準的な小径ダイヤフラムの各評価部位の許容繰 返回数を図3に,特殊なケースの大径ダイヤフラム の各評価部位の許容繰返回数を図4に示す。

小径ダイヤフラムの場合,各容量で許容繰返回数 がもっとも短い部位が変化するのに対して,大径ダ イヤフラムの場合は常に SCL1の許容繰返回数が もっとも短くなる傾向が見られる。また,小径の場 合は3m³,大径の場合は30m³の許容繰返回数がもっ とも短くなり容量と許容繰返回数の相関関係は逆の 傾向となった。

そこで,6ケースのデータを基に作成した3種類の容量についての⊿Tv.s.許容繰返回数の線図を図 5(小径ダイヤフラム)および図6(大径ダイヤフ



図2 応力評価部位

索昌	ガイヤ	. 7	本 信		3	ジャケット		ダイヤフラ	ラムカラー		ダイ・	ヤフラム	リング	
谷里 [m ³]	フラム径	内径 [mm]	胴板厚 [mm]	鏡板厚 [mm]	内 径 [mm]	胴板厚 [mm]	鏡板厚 [mm]	外 径 [mm]	板 厚 [mm]	外 径 [mm]	中心径 [mm]	リング板厚 [mm]	内側カラー [mm]	外側カラー [mm]
3	小 径 大 径	1 500 ↓	12 ↓	14 ↓	1 650 ↓	9 ↓	9 ↓	364 1 000	6 6	520 1 154	444 1 078	6 7	6	6
10	小 径 大 径	2 200 ↓	19 ↓	19 ↓	2 350 ↓	12 ↓	12 ↓	364 1 200	9 9	520 1 354	444 1 278	6 7	6	6
30	小 径 大 径	3 200 ↓	25 ↓	25 ↓	3 350 ↓	14 ↓	16 ↓	364 1 400	12 12	520 1 556	444 1 480	6 7	6	6

表1 GL 製リアクタ (3 m³, 10 m³, 30 m³) 寸法表 (解析用)

表2 境界条件

			温度 [℃]	境膜伝熱係数 [kcal/m ² hr℃]	圧力 [MPa]
插准	加熱時	本体	30	1 000	0.2
	(スチーム)	外套	130	5 000	0.2
標準	冷却時	本体	120	1 000	0.1
	(冷却水)	外套	40	1 500	0.2

備考. 気相部は保温施工部3kcal/m²hr ℃, 保温未施工部10 kcal/m²hr ℃とし, 大気温度は25℃とした。

表3 設計応力強さ

	Sm:設計応力強さ [kg/mm ²]	$\frac{3 \text{Sm}}{[\text{kg/mm}^2]}$
SS400	13.67	41
SM490B	16.67	50

備考. 解析による応力強さの変動範囲が3Smを超えたものに ついて, SM490Bを使用することによる許容繰返数の増加を調 べた。



図3 小径ダイヤフラムの各評価部位の許容繰返数



図4 大径ダイヤフラムの各評価部位の許容繰返数



図5 小径ダイヤフラム SCL1 (ダイヤフラムカラー-本 体鏡溶接部)の許容繰返数 (3 m³, 10 m³, 30 m³)



 図6 大径ダイヤフラム SCL1 (ダイヤフラムカラー-本 体鏡溶接部)の許容繰返数 (3 m³, 10 m³, 30 m³)



同芯仮想モデル (軸対称)

〔単位:mm〕

		ダイヤフラム径 d	偏芯量 ℓ	缶芯〜ダイヤフラム r
$3 \mathrm{m}^3$	同芯仮想モデル	1 000	0	500
	偏芯型ダイヤフラム	645	185	140~500
10 m ³	同芯仮想モデル	1 200	0	600
	偏芯型ダイヤフラム	860	175	260~600
30 m^3	同芯仮想モデル	1 400	0	700
	偏芯型ダイヤフラム	1 010	200	305~700

図7 3次元モデルと2次元仮想モデルの比較

ラム)にまとめてみた。これらの線図により同芯ダ イヤフラムを有する3~30 m³のGL 製リアクタの SCL1について⊿Tに対する許容繰返回数が推定可 能になる。

ただし,実際の使用環境では,スチームドレンの 溜りによりダイヤフラムリングが腐食し,減肉が生 じたり,腐食ピット部で応力集中が生じることによ り,リング近傍が破損することが多い。この場合, リング切替工事による補修が可能であるが,GLを 施工した本体に直接溶接しているダイヤフラムカ ラーは,GL施工後の切替が不可能であることから, SCL1の疲労評価が重要となる。

2. 3次元モデルと2次元仮想モデルの比較 2.1 偏芯ダイヤフラムの疲労解析

ダイヤフラムが偏芯で取付けられた構造の場合, 解析負荷低減のため,ダイヤフラムの最大偏芯部を ダイヤフラム径とした同芯2次元軸対称の仮想モデ ルを用いて解析するケースがあるが,実際の構造と は異なる影響により,解析結果と実際の破損事例と 差異があった。そこで,3次元ソリッドモデルを作 成し2次元軸対称の仮想モデルと3次元モデルの相 違の検証を実施した。3次元モデルと2次元仮想モ デルの比較を図7に示す。

仮想と3次元の結果を比較するため境界条件は仮

想モデルと同一とした。もっとも危険な部位は鏡と ダイヤフラムカラーの溶接部となり、容量30 m³の 応力振幅値を1例として図8に示す。

同芯仮想モデルと比較すると3次元モデルの最大 発生応力はいずれの容量においても増幅しており, 従来の同芯仮想モデルによる解析結果は実際よりも 過小評価していることになる。したがって,今後3 次元モデルで解析実施または同芯仮想モデルの解析 結果に容量に応じた係数を乗じて評価する必要があ る。

また、鏡ナックルにもっとも近い部位に最大応力



図8 3次元モデルと2次元仮想モデルの応力振幅の比較



衣4 SI C SN の 関係	: Sn の関係
-----------------	----------

	SI (kg/mm ²)	Ке (–)	α (-)	Sn (kg/mm ²)
155° 180° 比	55.74 54.24 1.028	1.72 1.65 1.042	2.5 2.5	119.77 11.59 1.073

が発生するとの予測に反して全ての容量において約 25°ずれた方位に最大応力が発生する結果となっ た。この差異について考察する。

図8の応力振幅 *Sn* は FEM 解析により求めた応 力強さ *SI* に下式により求めた弾塑性解析の係数 *Ke* を乗じた値になる。

 $Sn = SI \times Ke \times a$ (a: 疲労強度現象係数) 3Sm < SI/2 < 3Smの場合, $Ke = 1.0 + (1-n) / \{n(m-1)\} \{SI/(3Sm) - 1\}$

したがって, FEM 解析により求められた応力強さ SIの差は表4に示すとおり2.8%となる。この差は 以下の様に考えられる。

鏡に内圧または外圧が作用した時に鏡に発生する 応力強さを図9に示す。これより半楕円鏡の外面の 発生応力はナックルR部からクラウンR部にかけ て一旦低下し、その後鏡中心に近づくにつれて増加 していく。3次元モデルの155°,180°の方位に相 当する部分の発生応力を表5に示す。

表5のとおり、ダイヤフラムカラー方位がもっと もナックルRに近い方位からずれた部位に最大応 力が生じることは考えられる。但し、鏡の強度のみ で評価した場合鏡中心にもっとも近い部位に最大応 力が発生することになるが、以下のパラメータの影 響により最大応力の発生方位が異なってくると考え られる。

- ・内外でのカラー長さの相違による発生モーメントの大小
- ・鏡部温度勾配の違いによる鏡変形量の違い
- ・各部断面における溶接面積の違い
- 2.2 花弁型ダイヤフラムの疲労解析

GL 製リアクタの底鏡に複数のノズルを配置する 場合, 伝熱面積減少を最小限にするため花弁のよう に複数のダイヤフラムを設けることがある(図10参 照)。本構造の場合も2次元軸対称でモデル化する ことは不可能なため3次元ソリッドモデルにて検証 を行った。

表5	2:1半楕円鏡外面の応力強さ
	C 112 / LL

L里位:kg/mm ⁻ 」				
	内圧	外圧		
155 °	0.989	1.979		
$180\ensuremath{^\circ}$	0.968	1.936		
比	1.022	1.022		

Vol. 12 No. 1 (2015 / 9)



図10 花弁型ダイヤフラムのモデル



応力解析の結果,コンター図(図11参照)に示す とおり,最大応力強さはダイヤフラムリングの内側 に発生している。しかし,ダイヤフラムリング内側 は平坦であるため疲労強度減少係数を1とすること とができるので危険断面は当該部ではなく,カラー と鏡の溶接止端部,とカラーとリングの溶接止端部 を危険断面として評価することとする。

図12は鏡中心側を0°とし下鏡外面から見て時計 回りに360°の応力強さをプロットした。リングの 外側をOUT, ジャケット側を IN と定義し3次元モ デルと2次元仮想モデルを比較した。また, リング の板厚をアップさせた時の影響を確認するため板厚 を 6 mm → 9 mm としたときのケーススタディも 行った。

応力強さ分布図から,2次元仮想モデルでは求め ることが出来ない周方向での応力強さの変化が再現



図11 花弁型ダイヤフラム断面の応力強さコンター図



図13 疲労試験片の形状



写真1 疲労試験状況



されており OUT 側の応力が最大となる76°が割れ 発生の起点になり割れが進展していく可能性が高い ことが考察できる。

3. 疲労試験による疲労強度減少係数検証

応力解析により求められた繰返し応力強さの振幅 値を用いて許容繰返回数を導く疲労評価を行う場合 の疲労強度減少係数は理論的に求められた応力集中 係数を用いるのが一般的である。

そこで,実際の疲労評価を行う際の条件と近い条 件での疲労試験を行い,応力集中係数を用いること の妥当性を検証する。

3.1 試験条件

疲労試験に用いる試験片は図13に示すとおり,実際の板厚と同じ6mmのSS400製の板を用いて,母材,溶接(ASWELD),溶接止端部R仕上げの3種類を各6本の計18本とした。試験方法は試験片片側を固定し,他端に荷重を10Hz前後で繰返し負荷する加速試験とした。(試験状況は写真1参照)

3.2 試験結果

図14に試験結果のグラフを示す。実線はJISB 8266の設計線図, 点線は設計線図から安全率を除外 した最適線図を示しこれらに重ねて試験による破断 時の回数と応力振幅値をプロットした。

試験結果より, 300, 250, 200 MPa の 3 通りの応 力での試験において, *R* 仕上げが AS WELD より寿 命が長くなる傾向はみられる。300 MPa の結果から 繰返し回数として2~3倍,応力比としては AS WELD に対して R 仕上げを施した場合1.33となり, 理論的に算出した応力集中係数の1.3~1.56と近い値 になり,妥当性を確認できた。

むすび

本稿では、GL 製リアクタを加熱・冷却操作を行う過酷な条件で運転した場合の疲労強度について、 有限要素法(FEM)とJISB8266に準拠し疲労寿命 を予測する手法について紹介した。比較的モデル作 成が容易な2次元軸対称モデルについは加熱・冷却 による温度差 / Tと許容繰返回数との関係を、2 次元軸対称モデルで再現性が難しいものについて は、3次元モデルによる解析により挙動を明確にし た。

また疲労試験の結果は,理論的に算出した。応力 集中係数と近い値となり理論値の適用の妥当性を確 認した。

GL 製リアクタは広い分野で使用されており、その使用条件・環境も多種多様であり、外套内部の局部腐食を初めとする種々の条件全てを FEM 上で再現することは困難であるが、今後は、本資料・手法を活用し疲労寿命を事前に予測し疲労破壊を予防する対策を講じた設計を行うことで、GL 製リアクタの品質を向上させ生産性・安全性向上に貢献したい。

施設・技術紹介

微量 PCB 汚染変圧器の現地洗浄処理 (加熱強制循環洗浄法)

保管場所からの搬出が困難な大型変圧器を対象に、保管場所近傍に洗浄装置を持込み、現地で洗浄処理することにより、微量 PCB 汚染変圧器から PCB を除去し無害化します。

●機器を解体することなく内部部材に付着した PCB を洗浄する事が可能。

●焼却施設の受入基準より大きい機器を処理可能。

●大きさ,重量等の制限で運搬が困難な機器を処理可能。

●屋内等で使用・保管場所から搬出できない機器を処理可能。

【処理フロー】

- ① 処理対象物と洗浄装置を接続し洗浄油を充填。
- ② 洗浄装置で加熱した洗浄油を強制的に循環。

③ 所定の温度・時間を循環し洗浄油の濃度が設定値以下であれば洗浄完了。



④ 洗浄後の機器は非 PCB 汚染物として処分。



PCB 廃棄物は「PCB 特別措置法」により処理期限が定められています。当社は運搬が困難な大型微量 PCB 汚染変圧器の処理事業に対しても, PCB 処理施設の建設及びアフターサービスで培った15年以上の実 績を活かし,安全・安心な本技術を活用し早期処理完了に貢献します。

TOPICS

福井県大野市における木質バイオマス発電事業

当社では、再生可能エネルギー固定買取制度を活 用した木質バイオマス発電に進出するため、2014年 3月に㈱福井グリーンパワーを設立(出資比率:当 社70%,九頭竜森林組合10%,(衛ニューチップ運 送10%,出光興産㈱10%)し、福井県内で発生す る間伐材を中心とする木質バイオマス資源を最大限 活用した発電事業を2016年4月より開始するべく事 業化準備を進めています。

発電プラントには,当社でごみ焼却分野および下 水汚泥焼却分野において豊富な実績を有する流動床 焼却炉の従来の技術をブラッシュアップし,より高



効率な発電を可能とする流動床ガス化燃焼炉を適用すべく,現在プラント建設工事中です(発電規模7000 kW フローは図1のとおり)。



図1 発電施設フロー図

敷地面積31 000 m²の用地(福井県大野市七板) に原木の貯木場,チップ化施設,チップヤード,発 電施設を設置し,原木の受入⇒チップ化⇒発電まで を一気通貫で行うことができる設備構成としていま す。

(図2ご参照)

想定する燃料構成は以下のとおりです。

- ・間伐材(原木) 40 000~50 000 t/年
- ・一般木材(チップ,製材端材など)
 10 000~20 000 t/年

	合計	70 000~80 000 t/年
•	リサイクルチップ	5 000~10 000 t/年



本事業の特長は以下のとおりです。

- ① 福井県内発生木質バイオマス資源の「地産地消」による発電事業(図3ご参照)
- ・間伐材を中心に、一般木材やリサイクルチップを含めた木質バイオマス資源を燃料として最大活用
- ② 林業の再生,山の整備・保全
 - ・これまで利用されず山地に残されてきた残材(低質未利用間伐材 = C, D 材)をバイオマス燃料として 有効活用
 - ・今まで以上に間伐材が促進されることにより,災害防止,治山治水,生態系保全に貢献
- ③ 地域振興
 - ・本事業の従業員の地元雇用、森林間伐促進による林業関係者の雇用増大など、地域経済の活性化に貢献
 - ・発電施設より発生する余熱を利用した農業用施設設置(今後検討予定)
- ④ 環境負荷低減
 - ・再生可能エネルギーによる発電(固定価格買取制度の活用)により CO2 低減



図3 福井県内発生木質バイオマス資源の「地産地消」による発電事業イメージ

製品・技術紹介

高伝熱性 GL「9000HT」

当社グラスライニング(GL) 製機器は,耐食性が必要とされる化学プロセスで長年使用されています。 近年では,耐静電気用の導電性 GL「ECOGLII」や,缶内の視認性が良好な医薬機器用 GL「PPG」,金属イ オンの溶出を最小化した低溶出 GL「9500」など,機能性を有した GL への要求が高まっています。

このたび当社では、生産性向上や省エネ、精密な温度コントロール性のニーズから、高伝熱性 GL 「9000HT」を新しくラインナップしました。9000HT は一般的な伝熱改善方法であった「グラス厚み低減」 に加え、グラス自身の熱伝導率を向上させる新しい手法を採用し、伝熱性能の大幅な改善を達成していま す。なお、9000HT は経済産業省の「生産性向上設備投資促進税制」の適用対象品です。

【特長】

1. 総括伝熱係数が約1.5倍に向上(当社比,水/スチーム加熱時)

2. 従来と同環境で使用可能

高伝熱下引きグラスと当社の高耐食グラス9000を組合わせており,耐食性・溶出性は9000と同等です。 【伝熱性能】





(赤:9000HT, 黒:9000標準品)



写真1 ヒーター加熱3分後の熱画像 (左:9000HT,右:9000標準品)



図2 100 Lt 撹拌槽における水の50→80 ℃昇温所要時間 (黒:9000標準品+3枚後退翼,白:9000HT+3枚後退翼,赤:9000HT+フルゾーン翼)

14年度 登録特許・意匠一覧 (登録日:2014年4月1日~2015年3月31日まで)

No.	四法	出願番号	出願日	登録番号	登録日	発明の名称	共同出願人
1	意匠	2013-029008	2013/12/11	1510546	2014/10/3	焼却炉用散気管のカバー	
2	特許	2013-152295	2013/7/23	5515160	2014/4/11	汚泥乾燥機、および汚泥乾燥方法	ワトロプールアーゲー
3	特許	2011-141891	2011/6/27	5518796	2014/4/11	発電システム、および発電方法	株式会社神戸製鋼所
4	特許	2008-246582	2008/9/25	5521187	2014/4/18	廃棄物をガス化する可燃ガス生成装置および可燃 ガス製造方法	
5	特許	2011-141884	2011/6/27	5524909	2014/4/18	発電システム、および発電方法	株式会社神戸製鋼所
6	特許	2011-168171	2011/8/1	5524918	2014/4/18	プラント用機器の内部の清掃方法及び装置	
7	特許	2013-131258	2013/6/24	5525091	2014/4/18	溶融システムにおける処理方法	
8	特許	2011-197406	2011/9/9	5526093	2014/4/18	海水淡水化方法および海水淡水化装置	
9	特許	2009-257952	2009/11/11	5530703	2014/4/25	リン回収方法及びリン回収設備	
10	特許	2009-174536	2009/7/27	5531330	2014/5/9	回転加圧脱水機および回転加圧脱水機による汚泥 の脱水方法	
11	特許	2009-084216	2009/3/31	5548378	2014/5/23	水処理装置および水処理方法	
12	特許	2011-014393	2011/1/26	5551628	2014/5/30	有機性薬品含有排水の処理方法とその装置	
13	特許	2010-048061	2010/3/4	5558866	2014/6/13	水処理装置及び水処理方法	
14	特許	2010-162270	2010/7/16	5558948	2014/6/13	集塵装置,及びそれを備える混合乾燥機	
15	特許	2012-089137	2012/4/10	5559233	2014/6/13	生物処理方法及び生物処理装置	
16	特許	2013-100722	2013/5/10	5559391	2014/6/13	放射性物質の吸着量の推定方法	
17	特許	2008-318350	2008/12/15	5564174	2014/6/20	金属成分含有水の浄化処理方法及び浄化処理装置	
18	特許	2013-128955	2013/6/19	5572740	2014/7/4	発電設備および発電方法	国立大学法人神戸大学
19	特許	2013-173688	2013/8/23	5575316	2014/7/11	廃水処理方法および廃水処理装置	
20	特許	2007-260988	2007/10/4	5577017	2014/7/11	プライマー,プライマーセット,硝酸還元細菌定 量方法,ならびに,生物処理方法	
21	特許	2014-088054	2014/4/22	5580500	2014/7/18	鋼板製消化槽	
22	特許	2010-093224	2010/4/14	5581103	2014/7/18	冷却塔用充填材及び充填材用シート	
23	特許	2011-207603	2011/9/22	5581289	2014/7/18	水処理装置及び水処理方法	
24	特許	2009-058169	2009/3/11	5583914	2014/7/25	水処理装置および水処理方法	
25	特許	2013-150668	2013/7/19	5586749	2014/8/1	膜分離活性汚泥処理装置および膜分離活性汚泥処 理方法	
26	特許	2013-212545	2013/10/10	5596216	2014/8/15	廃棄物処理設備及びその集塵装置の保温方法	
27	特許	2010-194438	2010/8/31	5600525	2014/8/22	上向流式の反応槽,該反応槽を用いた水処理方 法,該反応槽を備える水処理装置	
28	特許	2009-203241	2009/9/3	5602401	2014/8/29	PCB 汚染物の溶融分解装置の運転制御方法及び 運転制御装置	新日鉄住金エンジニア リング株式会社
29	特許	2013-259804	2013/12/17	5603994	2014/8/29	上向流式濾過設備	
30	特許	2010-099037	2010/4/22	5618606	2014/9/26	処理対象物のプラズマ溶融分解処理方法	新日鉄住金エンジニア リング株式会社

No.	四法	出願番号	出願日	登録番号	登録日	発明の名称	共同出願人
31	特許	2011-051051	2011/3/9	5632777	2014/10/17	PCB 汚染機器無害化施設の浄化方法	
32	特許	2009-066472	2009/3/18	5636163	2014/10/24	排水処理方法及び排水処理設備	
33	特許	2013-017051	2013/1/31	5639203	2014/10/31	吸収塔の洗浄方法、および消化ガス精製装置	
34	特許	2011-050427	2011/3/8	5639931	2014/10/31	蒸留塔の無害化方法	
35	特許	2011-050429	2011/3/8	5639932	2014/10/31	PCB 汚染機器無害化設備の解体方法	
36	特許	2013-188799	2013/9/11	5651755	2014/11/21	焼却飛灰の洗浄方法	
37	特許	2011-051050	2011/3/9	5654907	2014/11/28	電気機器の再生方法及び電気機器の再生装置	
38	特許	2009-215695	2009/9/17	5661265	2014/12/12	フッ素の再資源化方法,およびフッ素含有排水処 理設備	
39	特許	2009-215696	2009/9/17	5661266	2014/12/12	フッ素およびケイ素を含む排水の処理方法,およ びフッ素含有排水処理設備	
40	特許	2010-084919	2010/4/1	5667374	2014/12/19	製鋼スラグからのリン酸回収方法	
41	特許	2012-285855	2012/12/27	5668048	2014/12/19	放射性セシウム含有水の吸着塔の交換方法	
42	特許	2012-244196	2012/11/6	5694276	2015/2/13	排ガス処理装置及び方法	
43	特許	2010-141830	2010/6/22	5694690	2015/2/13	流動層炉及び廃棄物処理方法	
44	特許	2010-164745	2010/7/22	5694700	2015/2/13	流動層炉及び廃棄物処理方法	
45	特許	2011-024595	2011/2/8	5700531	2015/2/27	冷却塔,およびその冷却塔におけるエリミネータ の設置方法	JFE スチール株式会社
46	特許	2011-236409	2011/10/27	5712107	2015/3/13	水処理方法及び水処理設備	
47	特許	2012-156858	2012/7/12	5715992	2015/3/20	放射性セシウム含有水の処理方法,飛灰の処理方 法,放射性セシウム含有水の処理装置及び飛灰の 処理装置	

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(三宮グランドビル)	☎ (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名古屋市西区名駅2丁目27-8(結産フライムセントラルタワ-)	☎ (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7事務所/Berliner Allee 55, 40212 Düsseldorf Germany 四+49-2	11-7792-0430 FAX+49-211-7792-0450	
ーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー		

神鋼環境ンリューション技報 2015年度 Vol.12 No.1 通巻23号 《本社》株式会社神鋼環境ンリューション 〒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 株式会社神鋼環境ンリューション 技術開発センター(神鋼環境ン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/高橋正光 委員/小倉賢藏・高橋円・田頭成能・松本雅彦・下梨孝・水口弘幸・斉藤彰・木下民法・菊池雅彦・渡辺昌造
 《発行》2015年9月10日印刷 2015年9月15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。