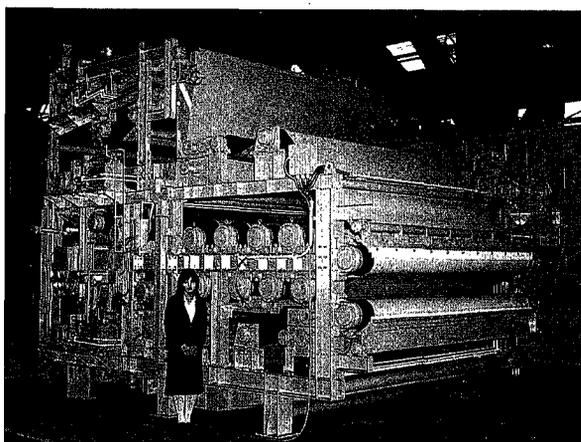


目 次
CONTENTS

- 特別講演抄録新しいバイオリクターについて…………… 1
On A New Bioreactor
- 電解除染システムにおける電解液処理プロセスとその自動制御…………… 8
The Electro-decontamination System with Electrolyte Recycle Process and Control System
- 高耐食材料について……………15
Highly Corrosion Resistant Materials
- 攪拌反応機のバッチプロセス・コントロールシステム……………22
Batch Process Control System for Agitated Reactor
- 生酒製造用限外濾過装置……………28
The Ultra Filtration Equipment for Production of Non Pasteurized SAKE
- 上水道における高度処理……………33
Advanced Treatment in Water Supply System
- 地下水中の有機塩素化合物の除去装置……………40
Air Stripping Equipment for Removal of Volatile Organics from Ground Water
- 社内ニュース……………45
TOPICS



<表紙写真説明>

写真は、神戸市下水道局東灘処理場向けの大型ベルトプレス脱水機で、濾布有効幅が3mの最大級の設備である。

当社は、同下水処理場の設備を一括受注し、神戸工場で写真と同じ大きさのもの3基を製作、現在順調に稼動している。

The photo shows a large size belt press dehydrator for the municipal sewage plant of Kobe city. The effective filter cloth stretches as wide as 3 meters.

We received the order for dewatering facility in a package for the same plant. Three units of a size similar to the one in the photo were manufactured at our Kobe plant and have been operating satisfactorily.

特別講演抄録

= 新しいバイオリアクターについて =

On A New Bioreactor



講師 理化学研究所 化学工学研究室
主任研究員
遠藤 勲
Dr. I. Endo Head of Chemical
Engineering Laboratory,
Institute of Physical and
Chemical Research
抄録 技術開発本部
小林 哲男
Tetsuo Kobayashi

This is a summary of the special invitation lecture presented by Dr. I. ENDO, the head of chemical engineering laboratory, the Institute of Physical and Chemical Research. In his lecture, he emphasized as follows: The role of chemical engineers becomes more and more significant in the field of biotechnology. Because they can not only design a new bioreactor and establish a bioprocess operation but also evaluate the whole bioprocesses from the upstream to the downstream taking into account of economics. Specially he introduced his idea of developing a new bioreactor, fluidized bed of bioreactor, for the effective cultivation of fungi or that of mycelia, which are thought to be beyond the technology so far.

1986年4月1日、(株)神戸製鋼所本社特別応接室にて、約50名の技術担当者各位の参加のもとに、特別講演会を技術開発本部の主催で行った。

本講演会において、バイオテクノロジー分野に最も力を注がれ、ご活躍中の理化学研究所 化学工学研究室 遠藤勲主任研究員をお招きし、首記演題にてご講演頂いた。本稿は、このご講演内容の要旨をまとめた。

1. バイオテクノロジーの概論

バイオテクノロジーは、小量多品種で高付加価値のある製品を生み出すということで、現在、特に医療、医薬品の分野で注目されている。第1図はバイオプロダクト量に対する製品価格を示すものである。人成長ホルモン、インシュリンといったニューバイオテクノロジーの産物は少量でも高価であるが、かつては高付加価値製品であったペニシリンは、バイオテクノロジーの発展とともに、アルコール、クエン酸といったコモディティケミカル製品と同様に、安価となってきていることを示している。このようにバイオテクノロジーの発展は、より高付加価値の製品を創生しつつ、その一方で既存の産物の生産ラインを確立し、市場価格を安価な方向に向けている。そのような流れの中で、どのような装置が設計されなければならないか、また操作が考えられなければならないかを研究することは、本質的な課題となっており、われわれ化学工学者の果すべき役割は極めて大きい。

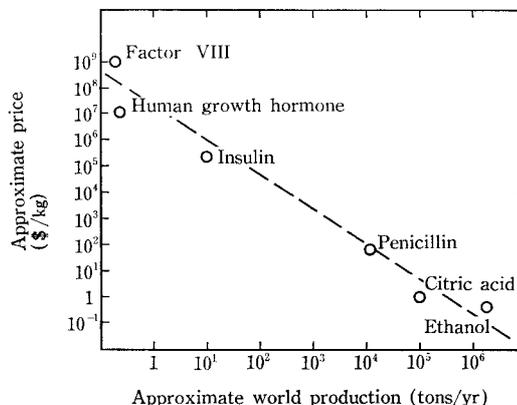
さて、バイオテクノロジーとは「生物、あるいはその構成要素、さらにそれを修飾したもの、およびそれらの機能を利用する技術である」¹⁾といわれている。この概念を簡単な図で説明しようとするれば、第2図を得る²⁾。図の左端がインプットである原料・エネルギー・情報である。右端はアウトプットで、バイオテクノロジーによって創出されるバイオプロダクトであり、他の学際領域へのインパクト

も表示してある。

バイオテクノロジーが利用する生物、その構成要素である酵素や生体膜、あるいはそれらを修飾した人工細胞や人工酵素などを(○)で囲って示している。一方、バイオテクノロジーの要素技術は(□)で示している。この要素技術は

- 1) 生物機能の改質技術(遺伝子組み換え, 細胞融合など)
- 2) スクリーニング技術
- 3) 生物機能の発現・増幅技術(大量培養, 育種, 育苗など)
- 4) 分離・精製技術
- 5) 固定化技術
- 6) バイオリアクター技術
- 7) バイオプロセスの評価技術(計測と制御)などがある。

ここで図の矢印で示したように、インプットからアウト



第1図 バイオプロダクトの生産量と価格
Fig. 1 Price versus production volume for some biotechnical products

プットへ物やエネルギー、情報が移動していくと考えれば、要素技術は生産工程における要素プロセスに置きかえて考えることができる。要素プロセスの集合をバイオプロセスという。

新しい製品（生化学物質）が開発され、生産に移されて市場に出されるまでには、多くの要素プロセスを経て行く必要がある。それゆえ組み合わせDNA技術や細胞融合技術といった、生物機能の改質技術の革新と同時に、バイオプロセス・エンジニアリングの開発が大切である。

ここでは、特に生産に直接かかわるバイオリアクター（広義には大量培養装置などを含む）、分離・精製技術を中心として化学工学的見地より話を進め、次に理化学研究所での研究内容の一端を紹介することにする。

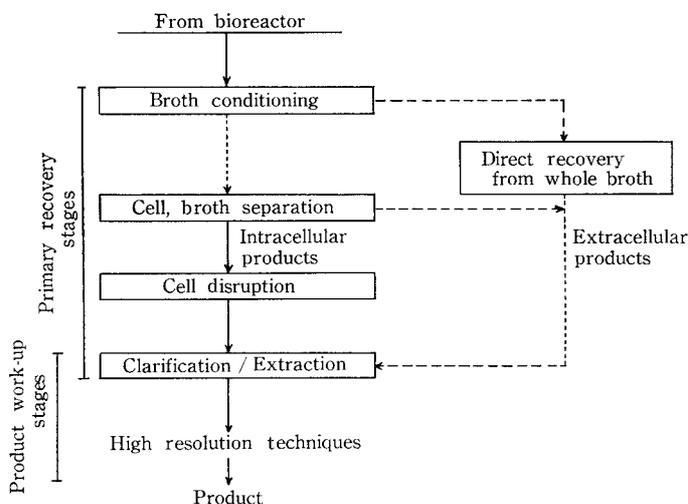
2. 分離・精製

バイオプロダクトを生み出すプロセスに欠かせないのが、ダウンストリームプロセス（またはリカバリプロセス）である。その意味で現在最も話題をさらっている。このプロセスの一例を第3図に示す。バイオリアクターで生産されてきた少量の生成物を、培地や菌体などからいかに効率よく分離（または菌体破砕後に分離）し、精製、抽出して目的生成物を回収するかが、このプロセスの課題である。第1表にこの有用生成物を回収する個々の技術を示す。表に示すように種々の方法があるが、それぞれの生化学物質に対して最も効率の高い方法を選択し、また組み合わせていくかが重要であり、技術開発の課題となっている。バイオインダストリーにおける分離・精製技術とは、大量の水処理をどのように考えるかということである。そのように考えるならば、この分離・精製プロセス以前のプロセスにおいて、すなわち生物機能の発現・増幅技術や生体触媒の固定化技術、バイオリアクター技術の各プロセスに

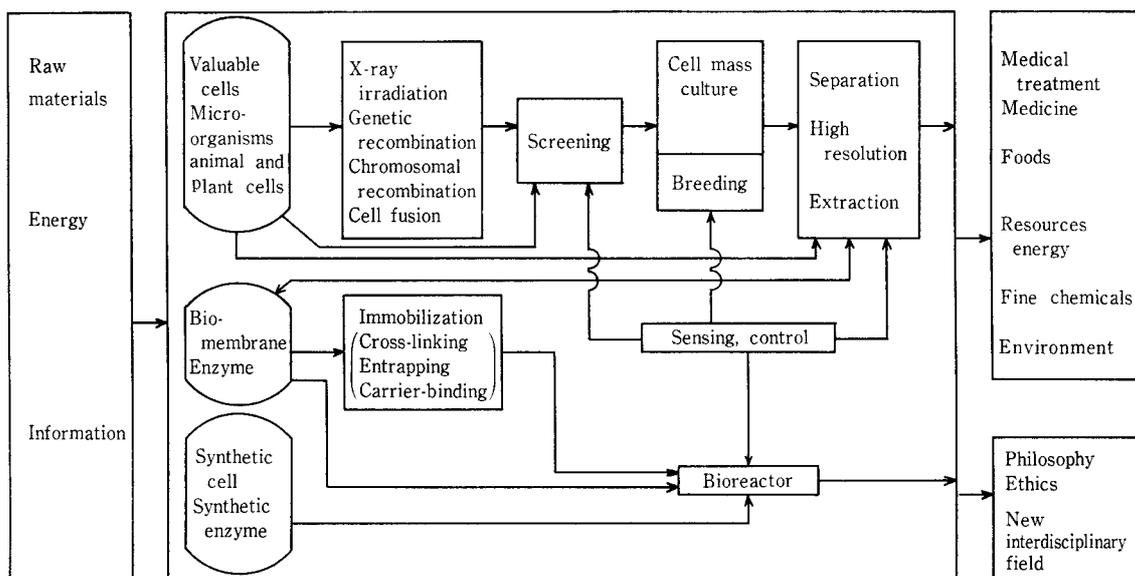
おいて、生産物を少しでも分離・濃縮し、ダウンストリームプロセスを支援することは工学的に極めて意義がある。すなわち、分離・精製技術を支援する意味で、生物機能を高め、生物反応と分離を同時に行えるバイオリアクターを開発して行くことは、重要であると私は考える。このような要素技術の開発こそ、化学工学に従事する者が中心となつてすべき課題といえないであろうか。

3. バイオリクター技術

ここで改めて言うまでもないが、バイオリアクターとは、酵素、微生物、動植物組織細胞などの生体触媒を何らかの手段で固定化し、それらを浮遊または充填して生物変換を行う装置である。広義には、従来からの発酵装置、あるいは大量培養装置もバイオリアクターと言える。第4図は、種々の生体触媒とバイオリアクターの操作方法に関する



第3図 ダウンストリームプロセスの分類
Fig. 3 Classification of downstream processing



第2図 バイオテクノロジーの概念
Fig. 2 Conceptual diagram of biotechnology

第 1 表 生化学物質の回収法

Table 1 Recovery methods of biochemical products

Equilibrium separation	Formation of different phase from homogeneous phase	Liquid-Solid	Crystallization (optical resolution) Salting out Organic solvent precipitation, Isoelectric point precipitation
	Contact, equilibrium of multiphase	Liquid-Liquid Liquid-Solid	Extraction, Partition Adsorption Ultra critical gas extraction
Velocity gradient separation	Centrifugal force	Liquid, Solid	Ultra centrifugal separation Density gradient centrifugal separation
	Electric force Electric force+biological affinity	Liquid	Electrophoresis Cell sorter
	Concentration difference	Liquid	Countercurrent distribution
Interruption	Concentration gradient Pressure gradient Electric force		Gel chromatography, Dialysis Reverse osmosis, Ultrafiltration Ion exchange chromatography, Gel electrophoresis, Electric dialysis
	Electric force+concentration (pH)		Ion exchange chromatography gradient elution Disk gel electrophoresis, Chromatofocussing Gel isoelectric point electrophoresis Isokinetic electrophoresis Immunoelectrophoresis
	Hydrophobic force		Hydrophobic chromatography Affinity chromatography, Affinity elution Immune affinity chromatography

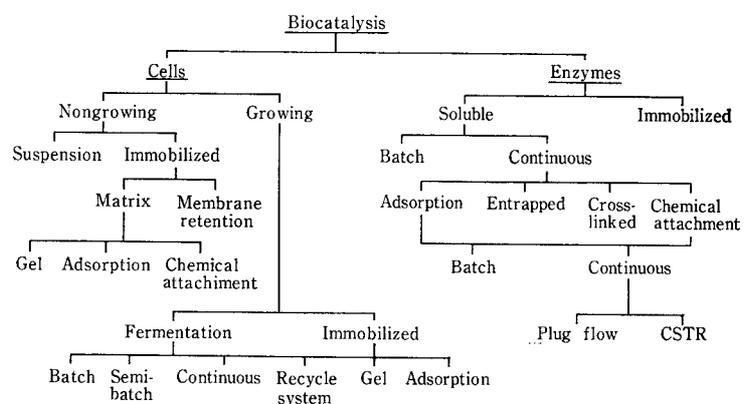
る選択肢を示したものである³⁾。図に示されるように取り扱う生体触媒の種類(酵素あるいは、微生物、それともバクテリアや酵母か、カビや放線菌なのか、動植物組織細胞か)や形態(固定化されたものか、そうでないか)によってバイオリアクターの操作方法(回分, 半回分, 連続)や, リアクターの型式を選択する必要がある。

バイオリアクターの代表的な型式としては、
1) 通気攪拌型 2) エアーリフト型 3) 流動層型 4) 固定層型 5) 管型などが知られている。生体触媒の固定化法の代表的なものとしては、
1) 担体結合法(共有結合法, 物理吸着法, イオン結合法, 生化学的特異結合法)
2) 架橋法
3) 包括法(格子型, マイクロカプセル型など)

4) 複合法(1)から3)の複数の結合固定化法)などの4つの方法が知られている。この固定化法の重要なことは、生体触媒を長期的・安定的に使用可能とし、かつ、生体触媒の機能を阻害(固定化調整時の酵素の失活など)させないようにそれぞれの生体触媒の種類、および用いるバイオリアクターの型式に対応させて選択しなければならないことである。

このようにバイオリアクターの設計、スケールアップも含めて、操作上いろいろと検討しなければならない制約条件、工学的に解析を必要とする事柄は多い。

いま、物質移動過程に着目して考えて見る。第5図は、一般に知られている好気発酵を例にとった場合の物質移動



第 4 図 生体触媒とバイオリアクターの操作方法に関する選択肢
Fig. 4 Decision tree for selecting biocatalysts and bioreactor operation mode

過程の模式図である⁴⁾。図に示すように、微生物培養系は、気・液・固3異相反応系である。酸素、基質および生成物の移動過程を気相から液相、液相から固相(微生物)そして固相から液相へと、細かく分けると7つの過程が存在する。バイオリアクターを設計、操作するためには、これらの過程を正しく定量的に把握しなければならない。生体触媒を固定化すれば、さらに物質移動過程は複雑となる。例えば固定化担体材料における物質移動抵抗、固定化解媒の形状、反応速度と物質移動抵抗との関係などである。

このような物質移動過程で重要な物理的制約条件の一つに粘度がある。発酵生産における培地中の粘度が種々のプ

プロセスにおよぼす因果関係を第6図に示す⁵⁾。図より明らかなように、粘度が物質移動過程、微生物による変換過程(発酵生産過程)、生産物の分離・精製・回収過程にどのように影響をおよぼすか、また、その効果によって反応プロセスや分離・精製プロセスが設計されるかという因果関係を正しく定量的に把握することは重要である。発酵培養過程中の粘度の変化、すなわち増殖過程で微生物の形状やフロック形成(増殖形態)の度合が変化し、増殖と同時に生産される、多糖類や生産物による培養液中のpHの変化も粘度に影響を与える。カビや放線菌の場合事態はもっと複雑である。菌糸が絡み合ってパルピー状になる場合(顕微的な非ニュートン流動を示す)と、ペレット状になる場合(ニュートン流動を示す)とがある。前述したように、パルピー増殖をした場合には、生産物を培養液から分離することは極めて困難となり、物質移動過程の観点からみても悪くなる。

繰り返して述べることになるが、バイオプロセスを設計していく場合、種々の生体触媒の反応過程を重視すると共に、増殖形態を考慮した培養方法あるいは固定化方法を検討する必要がある。その一つの帰結として、生産物と培養液を容易に分離できる分離型バイオリアクターが今後益々開発されなければならない。

次に、私共の研究室で実施している研究の一端を紹介することとする。本研究は従来の培養技術の問題点を解決していく方向で設定されたものである。

4. 発泡体を用いた新しい培養法

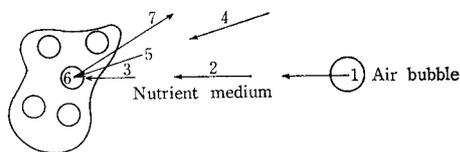
カビを深部培養すると2種類の増殖パターンが観察できる。ペレット増殖と呼ばれ、菌糸が絡み合って球体(ペレット)を形成する場合と、他の一つは、菌糸が一様に絡み合って、パルパ状ないしは糊のように増殖し、培養液の粘度が著しく高くなる増殖形態がある。この2つの増殖形態は、微生物の種類にもよるが、バイオプロセス上では植菌量や培地組成、培養途中のpHの変化などによって何時でも現れる分岐現象である。第7図は実験に用いたカビ(ペニシリン生産菌: *Penicillium chrysogenum*, JCM 2056)の孢子植菌濃度(X_0)を変化させた場合の深部培養時の増殖形態およびペニシリンの生産収量の比(発泡体添加時の基本培地における生産収量を1とした収量比)、とペレット径(dp)を示したものである。このように、培養液に植菌する孢子数の少しの違いで増殖形態が異なり、ペレット径も異なる。その結果としてペニシリンの生産収量に大きく影響してくることがわかる。ペレット増殖すると栄養物質や酸素がペレット内部まで充分供給されず、発酵生産に影響がでる。このためペレット径を数mmと小さくなるようコントロールする必要がある。一方、パルピー状に増殖すると液混合が悪くなり、栄養物質や溶存酸素濃度が不均一となり易く、発酵生産に影響をおよぼす。さらに、液の攪拌所要動力が高くなり、かつまたpHや各種センサー表面が菌糸によって被覆されてしまう恐れがある。目的生産物の培養液との分離も著しく困難となる。

このように、酸素や栄養物質の移動過程がカビなどを用いたバイオプロセスでは重要なポイントとなる。

そこで、私共はウレタンフォームのような発泡体に生物膜を形成させることを考えた。すなわち、ペレットやパルピー増殖とは違った増殖形態のもとに、発酵生産反応を促進させて生産収量を高めることと、生産物と菌体を分離することを同時に一つの培養装置で行わせるという新しいカビ類の培養技術について検討することである。

4.1 カビの増殖形態およびペニシリン収量におよぼす効果

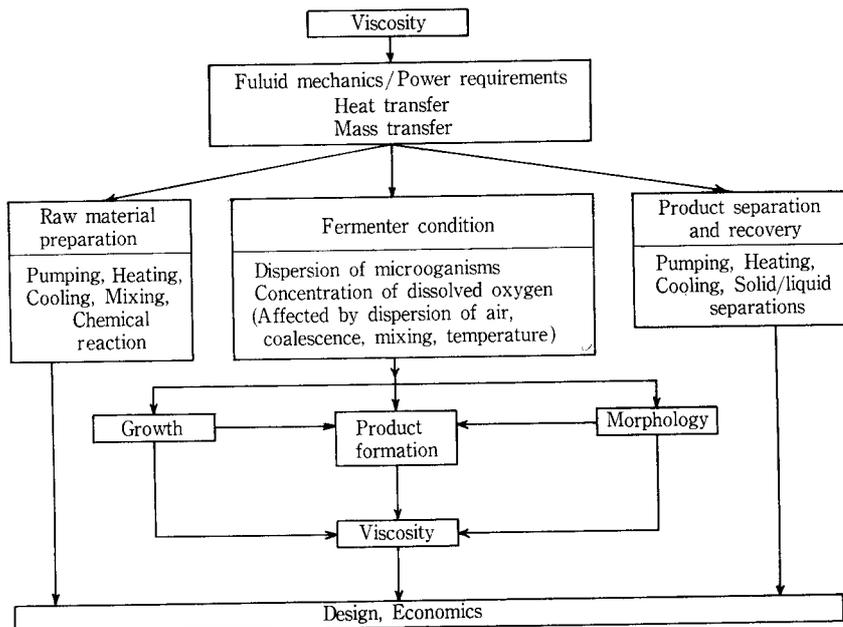
ペニシリン収量におよぼす発泡体の添加効果をみるため



- 1 Oxygen absorbed by aqueous phase
- 2 Oxygen transferred through the aqueous phase
- 3 Oxygen absorbed by and transferred through intercellular gel to reaction zone
- 4 Organic substrate transferred through aqueous phase
- 5 Organic substrate absorbed by and transferred through intercellular gel to reaction zone
- 6 Microbial reaction zone
- 7 Products transferred from reaction site into aqueous phase

第5図 好気発酵槽内の物質移動過程

Fig. 5 Transport processes in aerobic fermentation

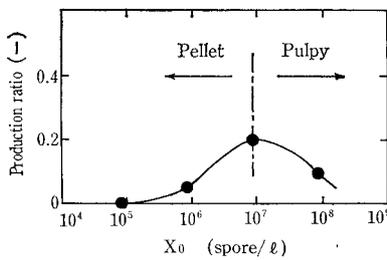
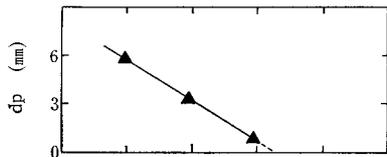


第6図 各プロセスにおよぼす粘度の因果関係

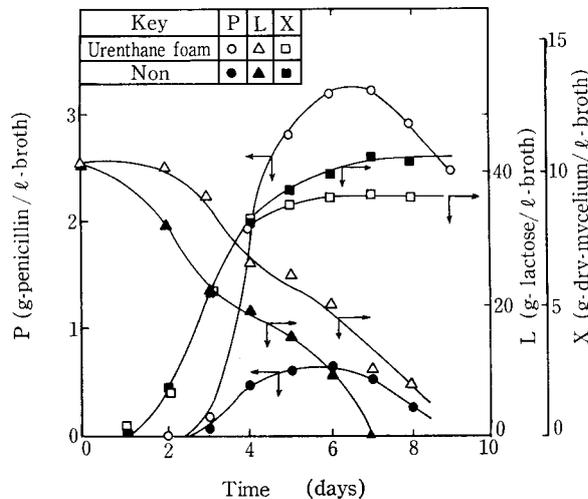
Fig. 6 Schematic representation of the effect of viscosity on various processing steps

に、ウレタンフォームを添加した場合と、添加しない場合について回分培養を行い比較した。その結果を第8図に示す。発泡体添加系では培養液中には菌糸は見られず、発泡体の表層に一樣な生物膜が形成され、無添加系ではペレット増殖をすることが観察できた。ペニシリンの収量は添加系では無添加系に比較して、5~6倍に増大することも確認できた。これは、発泡体表層に生物膜として増殖させた場合、前節で述べた2種類の増殖形態と異なり、基質や酸素の物質移動過程が改善された結果であると考えられる。これを溶存酸素濃度レベルで、この3種類の増殖形態を比較すれば第9図となる。図に示したように、バルブー増殖では液中への酸素の移動量が少く、溶存酸素濃度は0に近くなることが予想され、ペレット増殖では、ペレット表層までは溶存酸素濃度は到達するが、内部までは十分に酸素が移動しないと考えられる。一方、発泡体に付着させた場合、発泡体表層の生物膜の厚みは、後述するように0.4~0.5 mmの範囲(培養終了時に発泡体を薄く切り、断面の顕微鏡写真より厚さを測定)と薄く、酸素は十分発泡体内部まで到達すると考えることができる。

次に、発泡体を添加した培養系では、どのような因子が作用して、ペニシリン収量が増大するのか、また、培養液中に菌糸を存在させることなく、発泡体表層に生物膜を形成させるのかを検討した。すなわち、次のような検討項目をシェーカー・フラスコ実験および気泡塔型流動培養装置



第7図 ペニシリン収量比、ペレット径と孢子植菌濃度
Fig. 7 Penicillin production ratio, diameter of pellet and concentration of spore inoculation



第8図 回分培養結果
Fig. 8 Result of batch culture

を用いた実験で検討した^{6),7),8)}。

- 1) 発泡体の材質
- 2) 発泡体の大きさ, 発泡体の仕込み濃度
- 3) 孢子植菌濃度
- 4) 培養条件(pH, 温度, 培地組成(基本培地は第2表))
- 5) 空塔速度(線速度), 塔径, 塔高
- 6) 通気中の酸素分圧
- 7) 消泡剤の添加量

以上枚挙した項目のうち、主要な項目についての実験結果を以下に紹介する。

4.2 シェーカー・フラスコによる予備実験

4.2.1 発泡体の材質

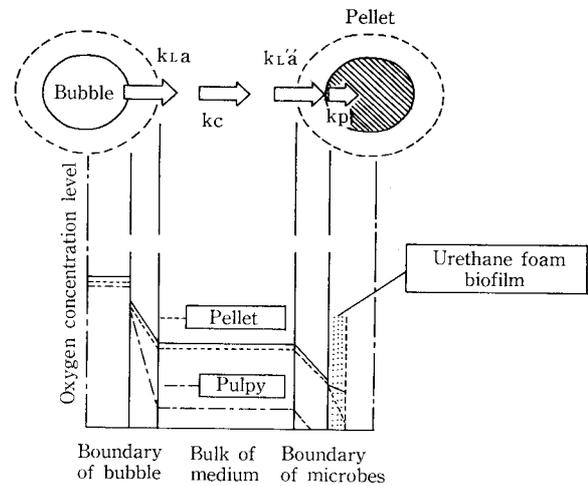
付着担体として、菌体の付着性とか、付着形態が重要となるが、ここでは、第10図に示すような人工土壌用に開発された特殊なウレタンフォームを使用することとした。

4.2.2 発泡体の大きさ, 発泡体の仕込み濃度の影響

発泡体の大きさとして、1辺の長さ(l_0)が2.5~10 mmとした立方体に切断加工して、それぞれの大きさの影響をみた。大きさは、発泡体の表面積を規定することになる。第11図は添加発泡体の表面積に対して、発泡体表層に増殖した菌糸(付着菌体濃度: X_c)が、全て生物膜として付着する必要面積を示したものである。発泡体の大きさにかかわらず、比表面積(A)が3000 cm²/ℓ以上あれば、培養液中で菌糸(浮遊菌体濃度: X_L)が増殖しないことがわかった。

4.2.3 孢子植菌濃度の影響

第12図に孢子植菌濃度に対するペニシリン収量および付着膜厚(l_f)を示す。発泡体を添加すれば、幅広い孢子植



第9図 溶存酸素濃度の移動過程の模式図
Fig. 9 Schematic transport process of dissolved oxygen concentration

Lactose	40g
Corn-steep-liquor	20g
Na ₂ NO ₃	3g
KH ₂ PO ₄	0.5g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.25g
Distilled water	1.0ℓ
Initial pH	3.9[—]

第2表
基本培地組成
Table 2
Composition of culture medium

菌濃度に対しても、ペニシリン醗酵生産できることがわかり、増殖形態の違いによる効果が出ている。

また、生物膜厚さが0.4~0.5 mmの範囲で、ペニシリン収量が高くなることがわかった。なおこの実験結果は、培養条件の検討結果を踏まえて、最大ペニシリン収量が得られる培地組成で実施したものである。その結果、前述した第8図に示したより2.5倍程増大し、無添加系より15倍程度高くペニシリンが得られた。

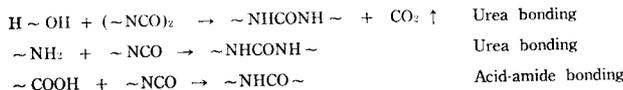
そこで、発泡体添加効果を酸素の総括物質移動容量係数 k_{La} に着目して整理すると第13図となる。この図は発泡体添加重量(W)、大きさ(ℓ_0)、比重(ρ_0)から比表面積(A)、発泡体容積(v)が、それぞれ k_{La} におよぼす効果($\alpha(v)$)、菌体を漏出させない効果($\beta(X_L)$)で表示される $k_{La}(v, X_L)$ を導入するチャートを示すものである。これより得られた $k_{La}(v, X_L)$ に対するペニシリン収量との相関を示したのが第14図である。図に示すように、 $k_{La}(v, X_L)$ が $100 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$ 以上になると、発泡体を添加することによって物質移動過程が律速とならないように培養できることがわかった。

4.3 流動層による実験

培養液量が0.8ℓ, 8ℓ, 150ℓの3種類の流動層を用い(うち、150ℓ容量の装置は、アクリル円筒製)、前述したシェーカー・フラスコで得られた知見を、工業規模に近い形状の装置で検討した。第15図に実験装置のフローシートを示す。すでに述べたように発泡体の大きさ、添加量、およびカビの付着による発泡体の比重の変化、菌体の漏出効果、さらに、消泡剤添加量に対する k_{La} の影響などを検討している。この流動培養装置において重要なことは、発泡体が培養液中で十分に流動混合するかである。その結果の

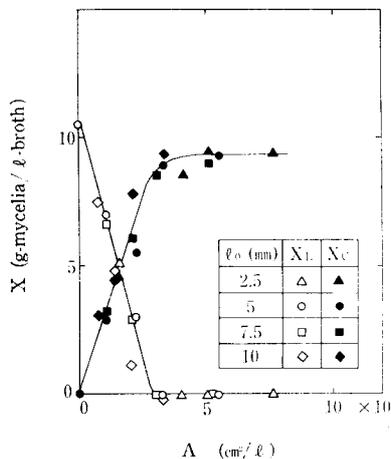
PM urethane foam For artificial soil (made by Nitto Electrical Industrial Co., Ltd.)

Peptide aqueous solution + Isocyanate compound
Solubilizing collagen + TDI (Toluenediisocyanate compound)
Geratin
Albumin



第10図 PMウレタンフォームの構造

Fig. 10 Structure of the PM urethane foam



第11図 菌体濃度と発泡体比表面積

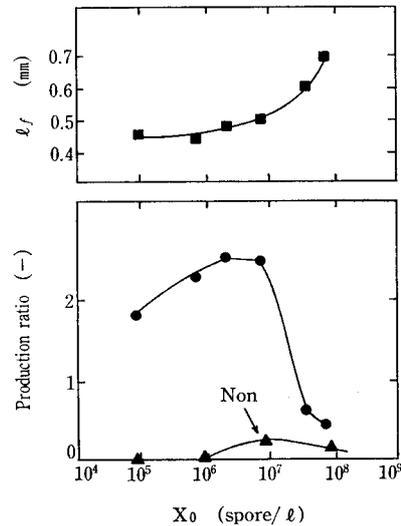
Fig. 11 Mycelium mass concentration and specific surface area of urethane foams

一例を第16図に示す。図に示すように、発泡体を用いた流動培養装置では、物質移動が最も効果的に作用する攪乱・液循環流動領域で操作することが必要で、空塔速度(U_G)が3~5(cm/sec)、発泡体添加容積比(ϵ_{bp})が0.35~0.45(一)の範囲で、前述の第14図で示したシェーカー・フラスコ実験で得られるのと同様にペニシリン収量が得られることがわかった。

現在、回分反応操作で実験を行っているが、今後、連続操作にもっていきたいと考えている。また、より大きな工業規模でも応用し得る装置の開発研究もすすめている。

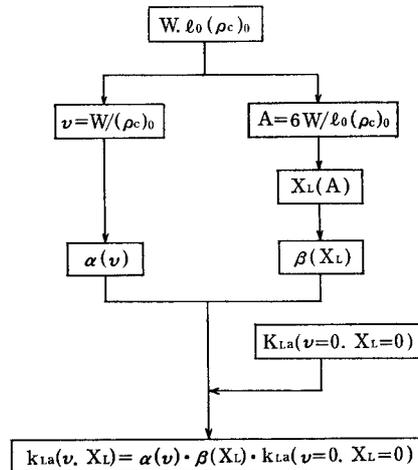
以上のように、発泡体を用いた培養法では、物質移動過程を従来の培養法に比較して向上させることとなり、結果として、目的生産物の収量を大幅に増大させることができ、かつ、目的生産物を菌体と容易に分離して得ることが可能であることがわかった。

再掲することになるが、この新しい技術と従来技術との比較および期待される成果を整理したものを右に示す。最後に、本技術が、カビ類以外の培養にも、また、廃水処理技術にも応用されていくことを期待している。



第12図 ペニシリン収量比、生物膜厚さと孢子植菌濃度

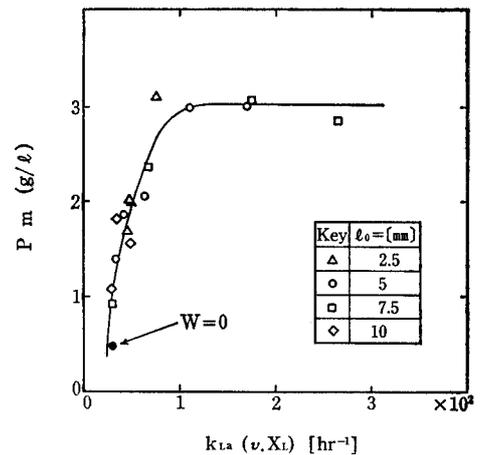
Fig. 12 Penicillin production ratio, thickness of biofilm and concentration of spore inoculation



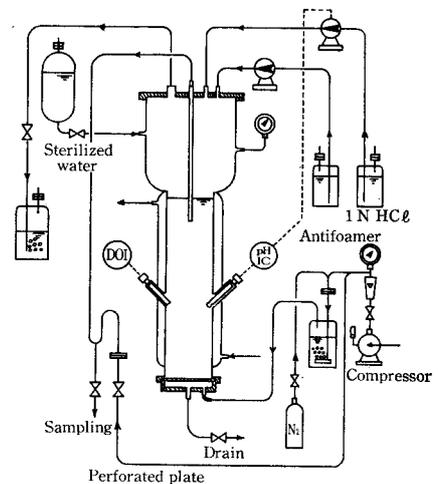
第13図 $k_{La}(v, X_L)$ のフローチャート

Fig. 13 Flow chart of $k_{La}(v, X_L)$

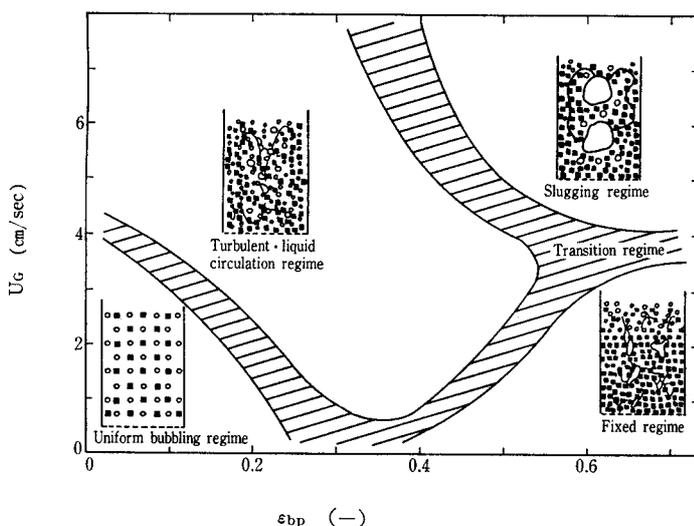
	従来技術	新しい技術	期待される成果
発酵プロセス	1) 粘度が増し、液の混合状態が悪い。 2) 有用物質生産に必要な酸素の供給が悪い。	1) 微生物が発泡体さい片、内部および表面に付着して増殖するため、左記のことは弊害が起こらない。 2) 微生物に栄養分、酸素が十分いきわたるため、発酵生産時間が従来法に比較して20~30%短縮される。	オペレーションコストが大幅に節約できる。
分離プロセス	培養液中の有用生産物と微生物とを分離するために多大な労力を要するか、多量のろ過助剤を要する。	1) 発泡体さい片だけを取り除けば良いため、有用物質の分離が極めて容易である。 2) 培養装置の洗浄も容易。 3) 分離された発泡体さい片は、また培養に使える。	1) 発酵プロセスとクルードな生産物の分離プロセスとを同一装置内で行える。 2) 設備費が大幅に軽減される。
計測と制御	1) 培養液が良く混合されないため、正しい計測ができない。したがって制御もままならない。 2) 計測用センサー表面を著しく汚すか、ときには微生物が被覆してしまうため、計測できなくなる。	発泡体さい片以外の液はさらさらしているため、計測用センサーは汚されることはない。逆に、さい片によって常にセンサー表面は洗われている。	発酵過程を正しく計測、制御できる。
装置	通気攪拌が主である。	通気攪拌以外に、流動層、気泡塔、充填塔など種々考えられる。	装置の型式が多様化される。
微生物探索技術	これまでの抗生物質二次代謝物質生産菌は深部培養用が主としてスクリーニングされてきた。	発泡体に付着しやすい菌であれば何でも良い。	有用な二次代謝物質が多量に生産される。



第14図 ペニシリン収量と $k_{La}(v, X_L)$
Fig. 14 Amount of penicillin production and $k_{La}(v, X_L)$



第15図 フローシート
Fig. 15 Flow sheet



第16図 発泡体流動様式、 U_G と ϵ_{bp} の関係
Fig. 16 Patterns of fluidized urethane foams, relationship of air superficial velocity and volume fraction of bulk urethane foams

【参考文献】

- 1) 福井三郎：“バイオテクノロジーの新展開”，化学同人(1984)，p.1.
- 2) 遠藤勲ほか：“最近の化学工学37 バイオテクノロジー”化学工学協会編，学会出版センター(1985)，p.2.
- 3) C. L. Cooney：Science, Vol. 219 (1983)，p. 728.
- 4) B. Atkinson：“Biochemical Reactors”，Pion Ltd., London (1974)，p. 46.
- 5) B. Atkinson et al.：“Biochem. Eng. and Biotechnol. Handbook”，MacMillan Pub. Ltd. (1983)，p. 672.
- 6) 加藤尚樹ほか：化学工業協会第51年会，大阪，講演要旨集 (1986)，p.379.
- 7) 西村実ほか：同上，p.380.
- 8) 小林哲男ほか：同上，p.381.

電解除染システムにおける電解液処理プロセスとその自動制御

The Electro-decontamination System with Electrolyte Recycle Process and Control System

技術開発本部

和田 耕 一

Koichi Wada

The decontamination system by electropolishing (Electro-decontamination system) for radioactive contaminated metal parts or wastes, which consists of several elementary technologies including electrolyte recycling has been developed.

It's outline, mainly electrolyte recycle system and automatic control system attached are presented on this paper.

電解研磨技術を適用して、放射能汚染された金属物品の除染システムを開発した。この電解除染システムは、電解の再生処理をはじめとして、いくつかの技術の組み合わせから成り立っている。ここでは、主として電解液再生技術を中心に、電解除染システムの概要と自動制御システムについて述べる。

えがき

原子力発電所等で発生する、放射能汚染された金属物品、そのほとんどが金属表面に放射性物質が付着した状態のものであり、ごく薄く金属表面を除去分離すれば、その属物品は一般の金属物品と同等に取り扱える可能性がある。

電解除染技術はこのような汚染金属物品の除染法とし数ある技術のなかで、短時間のうちに金属物品の放射能レベルをバックグラウンド以下に除染出来る最も効果的な除染技術である。

電解除染技術の問題点は、電解液中の金属イオン濃度の加により液の除染能力が低下すること、放射能が電解中に蓄積することにより、作業環境が悪化することであり、そのたびに電解液を処理しなければならなかった。通常、電解液は酸系のものが使用されるが、このような電解の処理には、中和後セメントなどの固化剤により安定な化体としなければならず、処理のしにくさや、多量に発生する二次廃棄物の問題が、電解除染技術の経済性に悪影響を与えていた。

当社の電解除染システムは、電解液中の金属イオンを電気化学的に金属固体として分離(電着)すると同時に、電解液を再生すると電解液の電着再生処理技術を組み込んだので、電解液は長期にわたり継続して使用出来るという点に特長がある。

以下にこの電解除染システムの概要について報告する。

電解除染システムの概要

1 基本構成

本システムの基本構成を第1図に示す。

1.1 電解工程

対象物表面を均一に溶解除去し、その溶解を制御することが要求される。本システム

では、対象物の寸法形状が異なっても、ほぼ同一の電流密度が得られる機構を設け、さらにタイマーによる時間制御との組み合わせで、金属溶解量をコントロール出来るようになっている。

2.1.2 洗浄工程

対象物表面に付着した電解液を、完全に除去することが要求される。本システムでは、水洗水の攪拌、スプレーおよび超音波洗浄機等の組み合わせで、ほぼ完全な電解液の除去ができるようになっている。

2.1.3 排ガス処理工程

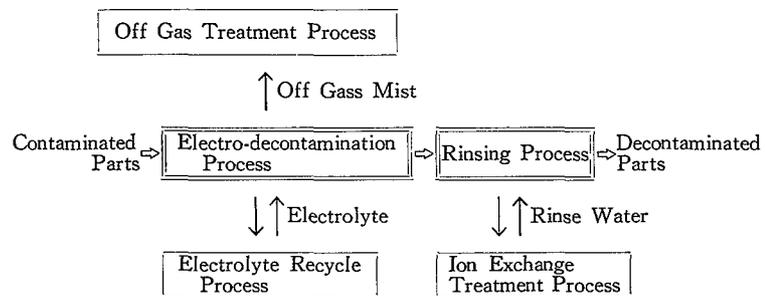
電解工程で発生する水素ガスおよび酸ミストが、系外に悪影響を与えないよう処理することが要求される。本システムでは、ミストセパレーターとガス洗浄塔の配置および十分な排気量を確保するための排風機が設置されている。

2.1.4 電解液処理工程

電解液の処理で発生する二次廃棄物量を、最少限にすることが要求される。本システムでは、当社の開発した電着再生処理プロセス(詳細は後述)が適用されている。

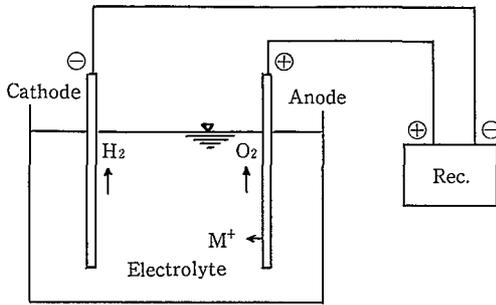
2.1.5 水洗水処理工程

水洗水が常に清浄な状態に維持されることと、処理の結果、発生する二次廃棄物量を最少限にすることが要求される。本システムでは、水洗槽を3槽とし、第1槽は電解液回収を目的として、電着再生処理系とつながっている。第2, 3槽の水洗水はイオン交換樹脂にて処理される。

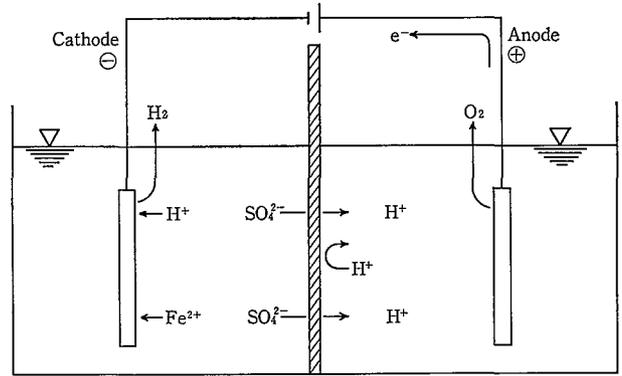


第1図 電解除染システムの基本構成

Fig. 1 Elementary composition of electro-decontamination system



第2図 電解研摩の基本概念図
Fig. 2 Schematic diagram of electropolishing



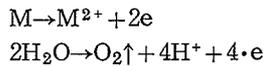
第3図 隔膜電解の原理図
Fig. 3 Principle of electro dialysis

2. 2 各技術の概要

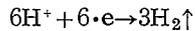
2. 2. 1 電解研摩の原理

第2図に電解研摩の概念図を示す。金属としての除染対象物を陽極とし、陰極との間に直流を通電すると、陽極および陰極で、それぞれ以下に示す反応が起こる。

(陽極反応)



(陰極反応)



この時、溶解される金属量は、ファラデー則より

$$W = \frac{A \times T \times \frac{M}{n}}{96500} \times \frac{\eta}{100} \quad (1)$$

W : 溶解量 (g)

A : 電解電流 (A)

T : 電解時間 (sec)

M : 溶解金属の原子量 (g)

n : 溶解金属のイオン価数

η : 電流効率 (%)

SUS 304を電解研摩した場合、電流効率が100%の時の溶解量(理論溶解量)は1A・h当り約1gである。すなわち10Aの電流で0.1h電解研摩しても、1Aの電流で1h電解研摩した場合においても、理論的には約1gの溶解量が得られる。

2. 2. 2 除染用電解液の特長

現在提案されている除染用電解液には、中性塩、高濃度酸、低濃度酸などがある。以下にそれぞれの特長を示す。

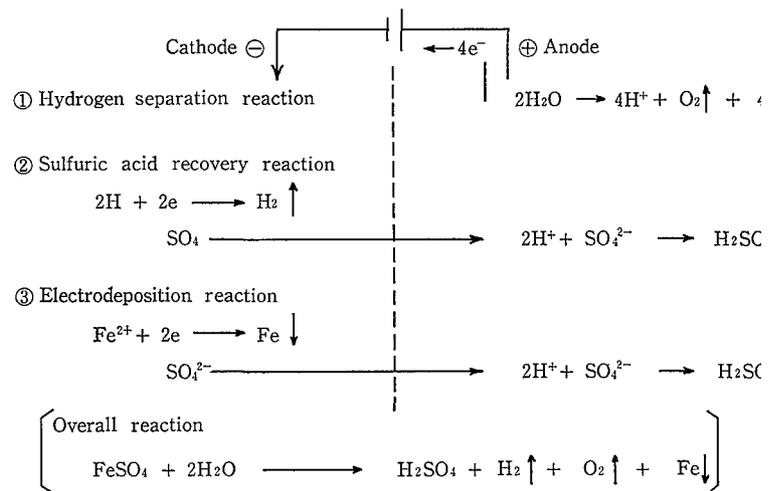
1) 中性塩

通常、0.3~1A/cm²の比較的高い電流密度で使用され、電解液温度は約40~60°Cと比較的高く、電流効率は約10~20%とあまり良くない。

この系の代表成分として、Na₂SO₄やNaNO₃がある。

2) 高濃度酸

代表的なものにリン酸がある。濃度は70~80wt%と高い。通常、0.3A/cm²以下の低電流密度が用いられ、液温は常温~40°Cである。電流効率は金属イオン濃度の増加とともに低下する。新液の状態では約60%の電流効率を持つ。



第4図 電着再生反応
Fig. 4 Electro-chemical reaction

この液の特長として、研摩面が非常に滑らかとなり、特にステンレス鋼においては鏡面光沢が得られる。

3) 低濃度酸

この系の代表成分は硫酸である。濃度は約10wt%前後のものが使用される。通常、0.3A/cm²以下の低電流密度が用いられ、液温は常温~40°Cである。電流効率は金属イオン濃度の増加とともに低下する。新液の状態では約60%の電流効率を持つ。

当社は、動力炉・核燃料開発事業団より研究委託を受け電解除染システムの概念設計を実施した。この中で約20種にもわたる電解液について、除染能力、所要電力、電解液の処理等の項目で評価を実施し、最適電解液として5vol%(8.5wt%)硫酸を選定した。

2. 2. 3 電解液の電着再生処理の原理

電解液は液中の放射能が蓄積して作業環境の基準値を超えるか、または液中の金属イオン濃度が増加することで電流効率の著しい低下を生じた場合、廃液として処理処分することになる。

原子力発電所で発生する汚染金属物品のほとんどは、ステンレス鋼と炭素鋼であり、汚染の主要核種はCo-60であ

1 表 標準単極電位表
Table 1 Electromotive force series

Electrode Reaction	Standard Electrode Potential E^0 (Volts) 25°C
$K=K^++e^-$	-2.922
$Ca=Ca^{++}+2e^-$	-2.87
$Na=Na^++e^-$	-2.712
$Mg=Mg^{++}+2e^-$	-2.34
$Be=Be^{++}+2e^-$	-1.70
$Al=Al^{+++}+3e^-$	-1.67
$Mn=Mn^{++}+2e^-$	-1.05
$Zn=Zn^{++}+2e^-$	-0.762
$Cr=Cr^{+++}+3e^-$	-0.71
$Ga=Ga^{+++}+3e^-$	-0.52
$Fe=Fe^{++}+2e^-$	-0.440
$Cd=Cd^{++}+2e^-$	-0.402
$In=In^{+++}+3e^-$	-0.340
$Tl=Tl^++e^-$	-0.336
$Co=Co^{++}+2e^-$	-0.277
$Ni=Ni^{++}+2e^-$	-0.250
$Sn=Sn^{++}+2e^-$	-0.136
$Pb=Pb^{++}+2e^-$	-0.126
$H_2=2H^++2e^-$	0.000
$Cu=Cu^{++}+2e^-$	0.345
$Cu=Cu^++e^-$	0.522
$2Hg=Hg_2^{++}+2e^-$	0.799
$Ag=Ag^++e^-$	0.800
$Pd=Pd^{++}+2e^-$	0.83
$Hg=Hg^{++}+2e^-$	0.854
$Pt=Pt^{++}+2e^-$	ca 1.2
$Au=Au^{+++}+3e^-$	1.42
$Au=Au^++e^-$	1.68

。当社はこの点に着目し、電解液中から、Fe, Cr, Ni, の各イオンを、電気化学的に分離除去する技術を開発した。この技術は、隔膜電解法を応用したもので、電解液は、陽極室で再生されると同時に、各金属イオンは、陰極室の陰極板上へ電着し、固体として液中より分離除去される。この時の反応を第3図および第4図に示す。陰極室においては、水素発生反応と金属イオンの電着反応が競合するが、これらの反応の起こり易さは、次に示す Nernst の式で決定される。

(水素発生反応)

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_H - \pi_H \quad (2)$$

(電着反応)

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_M - \pi_M \quad (3)$$

- E_H : 水素ガス発生電位 (V)
- E_M : 金属イオン析出電位 (V)
- E_H^0 : 水素の標準単極電位 (V)
- E_M^0 : 金属の標準単極電位 (V)
- a_H : 水素イオンの活量
- a_M : 金属イオンの活量
- π_H : 水素過電圧 (V)
- π_M : 金属析出過電圧 (V)

第2表 各種金属材料の水素過電圧値
Table 2 Values of hydrogen overvoltage (Direct Method)†

Material	Overvoltage Volts at 25°C in 2 N H ₂ SO ₄				
	C.D. $\frac{\text{amp}}{\text{sq cm}}$	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
→					
Cadmium		0.98	1.13	1.22	1.25
Mercury		0.90	1.04	1.07	1.12
Tin		0.86	1.08	1.22	1.23
Bismuth		0.78	1.05	1.14	1.23
Zinc		0.72	0.75	1.06	1.23
Graphite		0.60	0.78	0.98	1.22
Aluminum		0.56	0.83	1.0	1.29
Nickel		0.56	0.75	1.05	1.21
Lead		0.52	1.09	1.18	1.26
Brass		0.50	0.65	0.91	1.25
Copper		0.48	0.58	0.8	1.25
Silver		0.47	0.76	0.88	1.09
Iron		0.40	0.56	0.82	1.29
Monel		0.28	0.38	0.62	1.07
Gold		0.24	0.39	0.59	0.80
Duriron		0.20	0.29	0.61	1.02
Palladium		0.12	0.3	0.7	1.0
Platinum		0.024	0.07	0.29	0.68
Platinum (platinized)		0.015	0.03	0.04	0.05

† The values listed were abstracted from the table prepared by M. Knobel, *International Critical Tables*, 6, 339. Overvoltages obtained by the direct method necessarily include the IR drop and concentration polarization.

水素電極を基準とした場合の金属の標準電極電位を第1表に示す。また各種金属材料の水素過電圧を、第2表に示す。

金属イオンを陰極上に電着させるためには、(2)および(3)式において $E_M \geq E_H$ としなければならない。例えば、銅は第1表に示すように、標準電極電位が +0.345 volt と水素 ($E_H^0 = 0.00$ volt) より貴であるため、酸性溶液中からでも容易に析出する。しかし、鉄やコバルトなどの金属は、標準電極電位が水素に対し卑であるため、硫酸電解液中で電着させることは出来ない。水素に対し卑な電位を持つ金属種を電着させる方法として、 E_M が一定の条件のもとでは、(2)式の E_H を小さくするようパラメータを変化させることが必要である。(2)式において Hg, Pb, Zn 等の水素過電圧 (π_H) の大きい金属を使用することで、 E_H を小さくすることが出来るが、硫酸電解液中の水素イオン濃度 ($=a_H$) が大きいため、結果としてそのような電解液中において、 $E_M \geq E_H$ とすることは出来ない。従って、電解液中から金属イオンを電着させるための唯一の手段は、電解液中の水素イオン濃度 ($=a_H$) を下げることである。

電解液中の水素イオン濃度を下げるためには、次の方法がある。

1) 希釈法

希釈水が多量に必要である。電解液を再利用するためには蒸発濃縮等の濃縮手段が必要となる。

2) 中和法

電解液の再生が不可能

3) 隔膜電解法

水素イオンをガスとして電解液より分離する。プロセスの工夫により液の再生と金属イオンの電着が可能である。

2.3 電解除染システムの具体例

電解除染システムの基本フローダイアグラムを第5図に示す。

- 1) 電解液は循環ポンプにてフィルターを通り循環される。フィルターの目的は、除染対象物によって持込まれる不溶性物質（クラッド、塗料片など）の除去である。
 - 2) 電解槽上部にダクトを設け、電解槽で発生する水素ガスと酸ミストの飛散を防いでいる。水素ガスは爆発下限濃度以下まで空気により希釈し、酸ミストはミストセパレータおよび洗浄塔により除去される。
 - 3) 電解液の一部は電着再生槽の陽極室へ送られ、陽極室の循環系をへて電解槽へ戻される。
 - 4) 電着再生槽の陰極室には第1水洗水の一部が供給され、第1水洗水中の電解液成分を、隔膜電解により陽極室側へ移行させ電解液として再生する。
 - 5) 陰極室には電解液の一部が供給され、第4図に示す反応により電解液成分と金属イオンの分離が行われる。この陰極室への電解液成分の供給は、陰極室での金属イオンの電着条件を常に最適な状態に維持するための薬注の目的をもっている。
 - 6) 第2および第3水洗水は、循環ポンプによりイオン交換塔を通して処理されている。
- 以上のような電解除染システムの特長は

- ① 電解液中の金属イオン濃度が、常に低いレベルに維持できるので、いつも高い電流効率で除染作業が出来る。
- ② 放射性核種（Co-60 など）およびその他の金属イオンは、電着により直接固体の状態電解液中から分離されるので、処分に際し特別な後処理は不要である。

③ 水洗水の処理に用いられるイオン交換樹脂量が、少なくよい。

④ 電解液の処理回数の低減化（再生）と放射性核種の減容化（電着）により大幅に二次廃棄物量が低減される。

写真1にステンレス板に電着された金属の状況を示す。

第6図に小型金属物品を対象とした、電解除染システムのスケッチ図を示す。

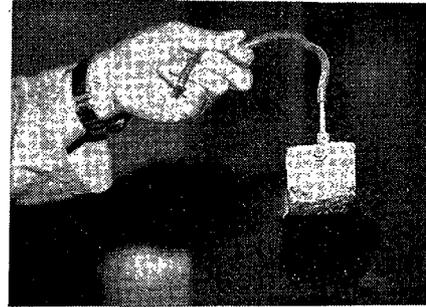
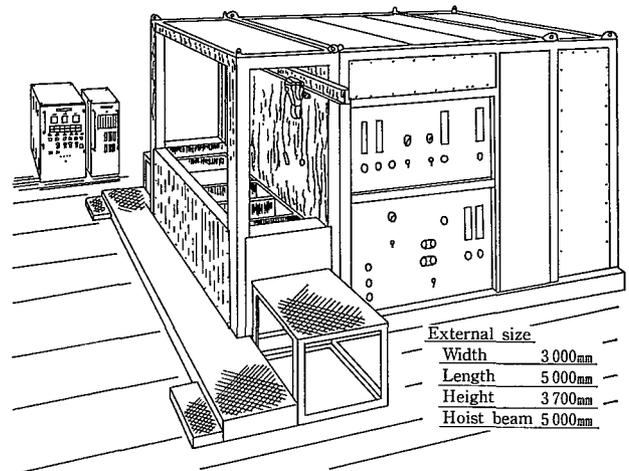
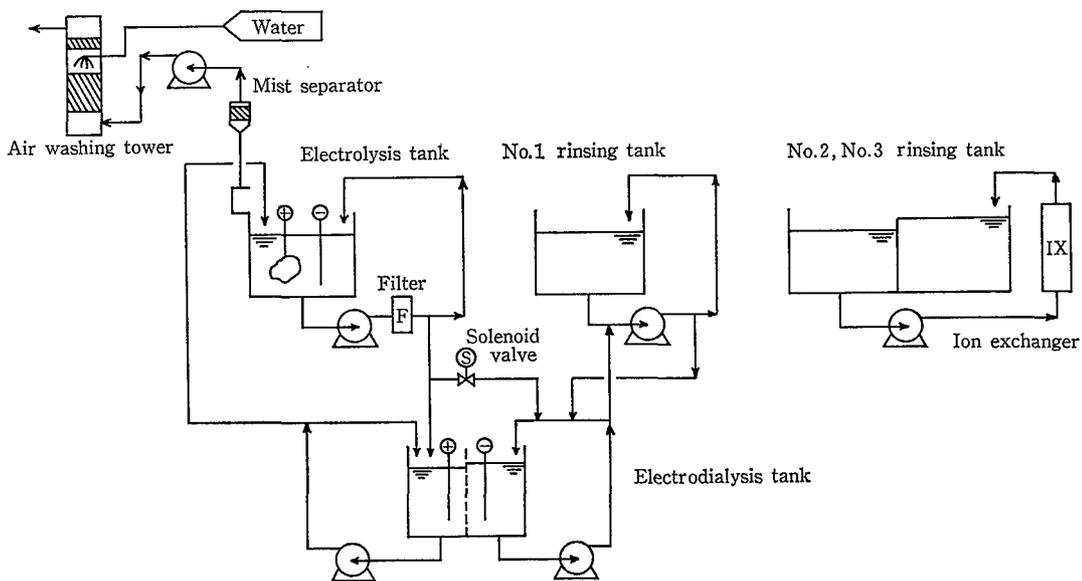


写真1
電着金属の状態
Photo. 1
Deposit metal



第6図 電解除染システム鳥瞰図
Fig. 6 Schematic outline of the electro-decontamination system



第5図 電解除染システムの基本フローダイアグラム
Fig. 5 Basic flow diagram of electro-decontamination system

3. 電解液電着再生処理のパイロット試験

電着再生装置には、電解除染システムの稼働条件により次の2つの運転方式がある。

3.1 バッチ処理

電解液中の金属イオン濃度が、一定値に達してから電着再生処理を行う。電着再生処理期間中は、電解除染作業を行わない。除染用整流器を電着再生用にも併用するため、インシヤルコストはそれだけ安くなり、除染処理量が少ない場合に適用される方式である。

3.2 連続処理

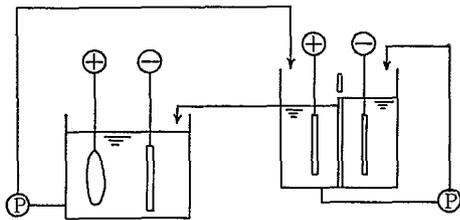
電解除染作業中、継続して電着再生処理を行う。電解液中の金属イオン濃度を常に一定値に制御できるため、除染作業管理がしやすく、除染処理量が多い場合に適用される方式である。

以下にこれら二通りの運転方式によるパイロット試験結果を示す。

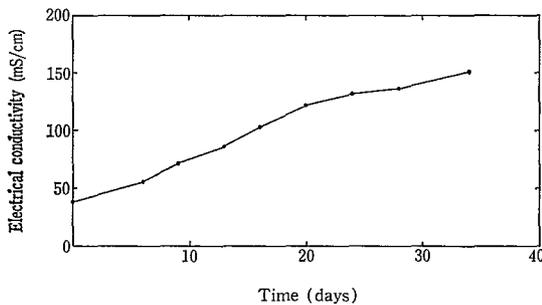
3.3 バッチ処理試験

3.3.1 試験装置

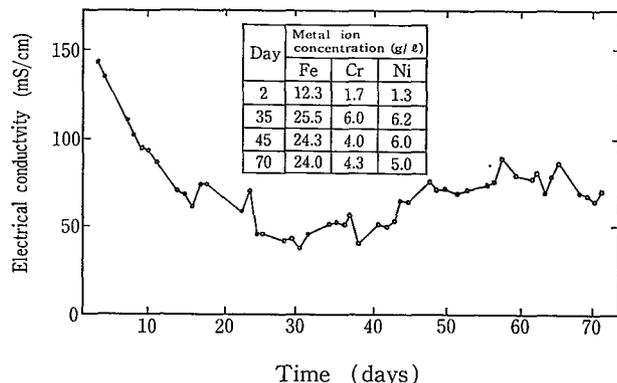
試験装置のフローダイアグラムを第7図に示す。



第7図 パイロット試験装置のフローダイアグラム
Fig. 7 Flow diagram of pilot test process



第8図 バッチによる電着再生処理試験結果
Fig. 8 Results of batch test



第9図 連続処理における電着再生処理試験結果
Fig. 9 Results of continuous test

- 電解液 8.5 wt % H₂SO₄
- 電解槽 SUS316 保有液量 100ℓ
- 電着再生槽 PVC 保有液量 陽極室 7ℓ
陰極室 7ℓ
- 電極 電解槽
 - ・ 陽極 SUS304 板
 - ・ 陰極 金属ネット
 電着再生槽
 - ・ 陽極 難溶性導電体
 - ・ 陰極 SUS304 板

3.3.2 試験方法

8.5 wt % H₂SO₄ 電解液に、あらかじめ電解研磨法により SUS304材を約 30g/ℓ 溶解した。

電解研磨用整流器は休止の状態とし、電着用整流器のみ出力20Aで24時間連続運転させた。

試験期間中、電解液および陰極室液の金属イオン濃度、導電率、pHなどの測定および、電着金属の組成分析を行い、各段階での電解研磨の電流効率を測定した。

3.3.3 試験結果

試験結果を第8図および第3表に示す。電着再生反応の進行に伴い電解液中の金属イオン濃度は低下してゆき、逆に電解液の導電率は上昇していく。試験当初、電解液の電流効率は21%であったが、13日後に35%まで上昇し、34日後には、55%にまで回復した。

3.4 連続処理試験

3.4.1 試験装置

バッチ処理試験で用いたものと同じである。(第6図)

3.4.2 試験方法

電解液は、バッチ処理試験で用いた液を引続いて使用した。電解研磨用整流器は、実作業を想定して15分間稼働、45分間休止のタイムサイクルで試験期間中連続して運転した。研磨対象物は SUS304板を用い、出力は50Aに定電流制御した。電着用整流器は試験期間中連続運転とし、出力は20Aに定電流制御した。

試験期間中、バッチ処理試験で実施したのと同じ測定を定期的に実施した。

3.4.3 試験結果

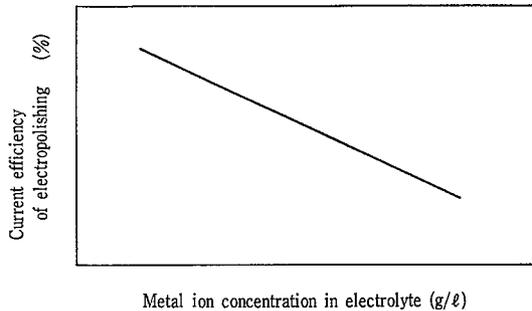
試験結果を第9図に示す。試験開始当初、電解液の導電率は低下してゆくが、40日以降は上昇に転じ約 80 ms/cm で安定した。

電解研磨の電流効率と電着の電流効率とは、電解液中の金属イオン濃度により変化する(第10図、第11図)。試験開始当初は金属イオン濃度が低いため、単位時間当りの電解研磨による金属の溶解量が電着量を上まわって、液中の

第3表 バッチによる電着再生処理試験結果

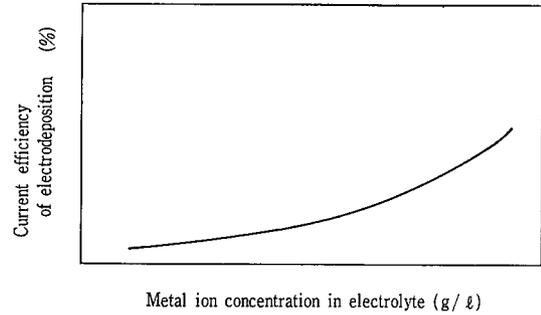
Table 3 Daily data of batch test

Day	Metal Ion Concentration in Electrolyte g/ℓ			Electrical Conductivity of Electrolyte mS/cm	Current Efficiency of Electropolishing %
	Fe	Cr	Ni		
0	26.0	5.5	5.9	38	21
6	23.0	4.3	5.0	56	25
13	20.0	3.4	3.1	86	35
20	15.5	2.6	2.0	122	43
34	12.3	1.7	1.3	152	55



第10図 電解研磨の電流効率と電解液中の金属イオン濃度の相関図

Fig.10 Correlations between current efficiency of electropolishing and metal ion concentration in electrolyte



第11図 電着反応における電流効率と電解液中の金属イオン濃度との相関

Fig.11 Correlations between current efficiency of electrodeposition and metal ion concentration in electrolyte

金属イオン濃度が増大（導電率低下）する。その後、電解研磨の電流効率の低下による金属溶解量の減少と、電着の電流効率の向上による電着量増加の関係から、液中の金属イオン濃度は減少し、溶解量と電着量とが一致する条件で安定したものと考えられる。

なお、本試験で設定したパラメータを変化させれば、金属イオン濃度は違った値で一定とすることができる。

4. 電解除染システムの自動制御

4.1 自動制御の必要性

原子力発電所等の、放射性物質取り扱い施設で発生する放射能汚染された金属物品は、様々な形状寸法のものがある。また、汚染のレベルも異なっている。従って実際の電解除染作業では、各バッチによりまた、日により溶解される金属重量や除去放射エネルギーが異なる。

電解除染作業管理上、電解研磨の電流効率は常に一定であること、また電解液中に蓄積される放射エネルギーも出来る限り低く抑え、作業員の被曝量を極力少なくすることが必要である。そのためには、液中の金属イオン濃度と、電解槽の表面線量の変化を検知し、初めに設定された条件を維持するよう、電着再生処理系を運転することが必要となる。

またシステムの経済的運転のためにも細かな制御が必要である。

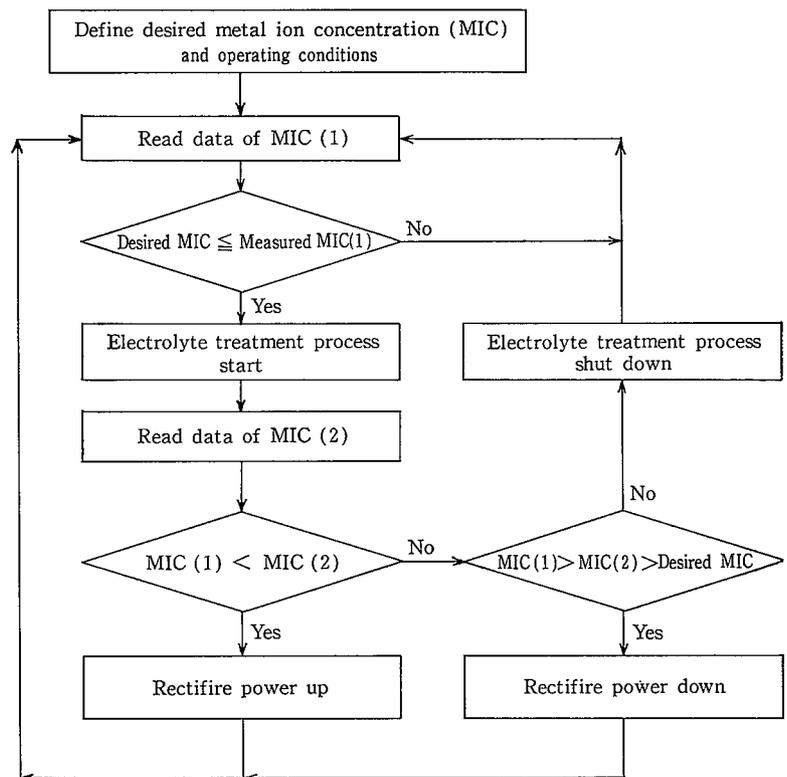
以上の点をふまえ、当社ではマイクロコンピュータによる電解除染システムの自動制御システムを開発した。

4.2 自動制御システムの概要

4.2.1 制御フローチャート

本制御システムは、電解除染作業中の電解液の金属イオン濃度を測定し、初期設定した金属イオン濃度との比較で、電着再生処理システムの制御を自動的に行うものである。制御フローチャートを第12図に示し、制御システムの機能を以下に示す。

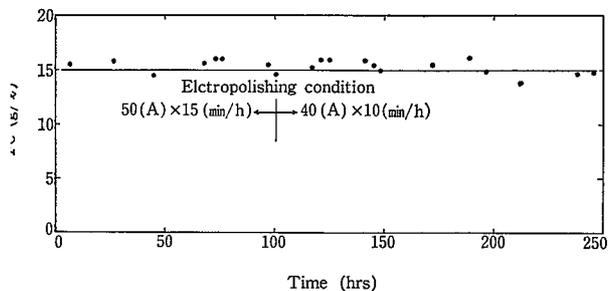
- 1) 目標金属イオン濃度および電着再生条件を設定する。
- 2) 電解液中の金属イオン濃度の測定値を読み込む。
- 3) 電着再生条件(pH, 液温)の測定値を読み込む。



第12図 電着再生処理プロセスの制御フローチャート

Fig.12 Flowchart for electro-deposition process control

- 4) 電着用整流器の出力と時間の積(A·h)を読み込む。
- 5) 各測定値や演算値をCRTに表示する。
- 6) 電解液中の金属イオン濃度の目標値と測定値を比較し、電着再生処理システムの起動の必要性を判断する。
- 7) 電解液中の金属イオン濃度の目標値と測定値との変位量から、一定時間内にその変位量を零にするために要求される電着用整流器出力を演算し、その演算値に整流器出力を設定する。
- 8) 電着再生条件の目標値と測定値との偏差に応じた操作量を決定し、操作機器を作動させる。
- 9) 電着用整流器の出力および、各測定値に異常があった場合、警報表示する。



第13図 電着再生処理プロセスの自動制御試験結果
Fig.13 Results of automatic controllability test for electrolyte treatment process

2.2 制御パラメーター

電解除染システムにおいて、初期設定された金属イオン濃度の変位量を Y とすると、一定時間内にその変位量を零にするための電着用整流器出力電流値 i は次式で示される。

$$Y = W \times i \times T \times \frac{\eta}{100} \quad (4)$$

$$\therefore i = \frac{Y \times 100}{W \times T \times \eta} \quad (5)$$

Y : 単位時間当りの電解液中の金属イオン濃度変位量 (g/h)

W : 理論電着量 (g/A·h)

i : 電着用整流器の出力電流 (A/h)

T : $Y = 0$ とするための電着作業時間 (h)

η : 電着反応の電流効率 (%)

ここで、 T は1日の電解除染作業における平均的な金属溶解量と設備の稼働条件により、経験的に決定される量である。 η は第11図に示したように、電解液中の金属イオン濃度の関数であり演算により求められる。

3 自動制御によるパイロット装置の運転試験

3.1 試験目的

自動制御システムの制御状況を確認するためにパイロット装置の運転を行った。

3.2 試験装置

第7図に示したフローダイアグラムの試験装置を改造し、自動制御に必要なセンサー、電磁弁等を取り付けた。制御盤と電着再生処理装置の外観を写真2、3に示す。

3.3 試験方法

電解液は、8.5 wt %硫酸で液量100ℓである。あらかじめ、SUS304を電解研磨法で溶解し、電解液中の金属イオン濃度を15 g/ℓになるようにした。

電解研磨用整流器は出力50Aとし、15分間稼働、45分間停止のタイムサイクルで連続的に運転した。研磨対象物はSUS304材である。

電解液中の金属イオン濃度は15 g/ℓに初期設定した。

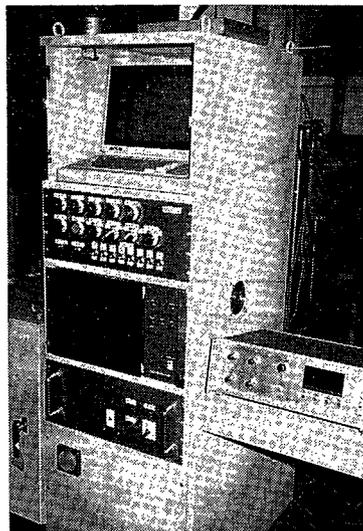


写真2 制御盤
Photo.2 Control panel

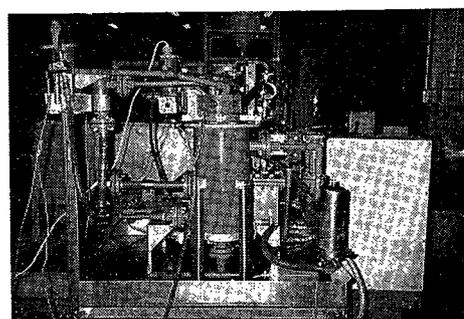


写真3 電着再生処理試験装置
Photo.3 Electrolyte treatment test equipment

4.3.4 試験結果

結果を第13図に示す。電解研磨による金属溶解量は1日当たり約125gであり、電着再生処理をしなければ1日当たり約1.25 g/ℓの割合で金属イオン濃度が増加する。システム追従性を確認するため、試験途中で電解研磨条件を変更し、1日当たり約0.8 g/ℓの金属イオン濃度増加となるようにした。(出力40A、10分間稼働、50分間停止) その結果、電着再生系の仕事を自動的に増減させることにより、初期設定値である15 g/ℓの濃度に対し、測定値がよく追従している。

むすび

電着再生処理は、電解液中の比放射能(Co-60)を $10^{-5}\mu$ Ci/ml以下にまで除去出来ることが実証されている。このプロセスを組み込むことで電解液の中和処理も不要となり、溶解した金属イオンも金属固体として回収されるので、二次廃棄物量のきわめて少ない電解除染システムとなる。

さらに自動化およびコンパクト化をはかることで、当社の電解除染システムは実用性の高いシステムとなっている。

高耐食材料について

Highly Corrosion Resistant Materials

(化)技術部 技術第1課
宮崎 公志
Koshi Miyazaki

Selection of the suitable materials requires the intelligent recognition and appraisal of pertinent economic factors, as well as an understanding of corrosion performance.

With above factors in mind, below, high corrosion materials, which are being held in high opinion as maintenance-free alloys, are discussed primarily in terms of their characteristics of corrosion resistance.

適正材料の選定に際して一番要望されることは、材料の耐食性能と経済的な面での兼ね合いである。本稿ではこのような問題点をふまえて、最近のメンテナンスフリーな金属材料として注目されている、高耐食材料についてその耐食特性に主眼を置き説明する。

まえがき

最近の化学工業の進歩により、材料がさらされる腐食環境は益々過酷になってきた。装置に腐食事故が起こるとその機器の停止にとどまらず、関連機器をとめる事故につながり、損害は単にその腐食事故が起こった所のメンテナンス費用のみでなく、それによる機会損失の過大が重要視されるようになってきた。このためメンテナンスフリーをめざしてより安全な材料選定の立場より、高級な耐食材料の開発が進められており、同時にファブリーケターにおいても、より高温高圧化するプロセスに対処する設計技術や、新しい材料を生かした装置・機器類の製作技術も年とともに高度化してきた。ユーザーの方々にとって、一番要望されることは、材料の耐食性能と、経済的な面との兼ね合いから生じる、いわゆる『適正材料の選定』である。本稿ではこのような問題点をふまえて、最近メンテナンスフリーな金属材料として注目されている高耐食材料について説明する。

第1表 化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions

Alloy	Wt %										Others
	Ni	C	Mn	Fe	S	Si	Cu	Cr	Mo	Ti	
Nickel 200	99.5 ⁽¹⁾	0.08	0.18	0.2	0.005	0.18	0.13	—	—	—	—
Nickel 201	99.5 ⁽¹⁾	0.01	0.18	0.2	0.005	0.18	0.13	—	—	—	—
Monel ⁽²⁾ alloy 400	66.5 ⁽¹⁾	0.15	1.0	1.25	0.012	0.25	31.5	—	—	—	—
Monel ⁽²⁾ alloy K-500	66.5 ⁽¹⁾	0.13	0.75	1.00	0.005	0.25	29.5	—	—	0.60	Al-2.73
Hastelloy ⁽³⁾ B	61.0	0.05 max.	1.00	5.50	—	1.00	—	1.00	28.00	—	Co-2.50
Hastelloy ⁽³⁾ D	82.0	0.12	0.90	2.00	—	9.25	3.00	1.00	—	—	Co-1.50
Inconel ⁽²⁾ alloy 600	76.0 ⁽¹⁾	0.08	0.5	8.00	0.008	0.25	0.25	15.5	—	—	—
Incoloy ⁽²⁾ alloy 800	32.5	0.05	0.75	46.0	0.008	0.50	0.38	21.0	—	0.38	Al-0.38
Hastelloy ⁽³⁾ C-276	57.0	0.01	0.5	5.5	0.02	0.03	—	15.50	16.00	—	W-3.75, Co-1.25, V-0.2, P-0.02
Inconel ⁽²⁾ alloy 625	61.0 ⁽¹⁾	0.05	0.25	2.5	0.008	0.25	—	21.5	9.0	0.2	Al-0.2, Cb+Ta-3.65
Incoloy ⁽²⁾ alloy 825	42.0	0.03	0.50	30.0	0.015	0.25	2.25	21.5	3.0	0.90	Al-0.10
Hastelloy ⁽³⁾ G	44.0	0.03	1.50	19.50	0.02	0.50	2.00	22.25	6.50	—	Co-1.25, W-0.50, Cb+Ta-2.10, P-0.02
Carpenter No. 20 Cb-3 ⁽⁴⁾	34.0	0.04	1.00	—	0.02	0.50	3.5	20.0	2.50	—	Cb+Ta-0.50, P-0.02

(1) Includes cobalt.

(2) Trademark of The International Nickel Company, Inc.

(3) Trademark of Cabot Corp.

(4) Trademark of Carpenter Technology, Inc.

占め、硫酸、ふっ酸およびブラインに対する抵抗性が Ni を上廻る。海水や塩分を含んだ水のハンドリングなどが主な適用分野で、この合金は塩素イオンによる SCC を起こさない。

1. 1. 3 Ni-Mo 合金

ハステロイ B は非酸化性酸に非常に優れた耐食性を示し、とくに塩酸に優れているのがこの合金の特長である。Ni や Ni-Cu 合金と同じように酸溶液中に強い酸化剤が存在すると腐食速度は著しく増加する。

1. 1. 4 Ni-Si 合金

ハステロイ D は硫酸に顕著な耐食性を有する鋳物合金である。66°C、2~96%濃度で 6 mpy の腐食速度を示す。

1. 1. 5 Ni-Cr-Fe 合金

インコネル 600 とインコロイ 800 は主として高温での強度と耐酸化性に使用される。水溶液環境では、この材料はしばしば耐塩素イオン SCC 用として使用される。インコネル 600 は、苛性ソーダに優れた耐食性を有する純 Ni の代わりや高温ハロゲンに使用される。インコロイ 800 の一般的な適用は、エチレン炉用チューブあるいはシーズヒーター用外覆に使用される。

1. 1. 6 Ni-Cr-Mo

ハステロイ C-276 やインコネル 625 における十分な Mo の添加は耐孔食性を与える。両者は高強度と高温での耐酸化性を有し、広く化学工業分野で使用されている。多くの場合、この合金は厳しい腐食問題のとき選択される。

1. 1. 7 Ni-Cr-Fe-Mo-Cu 合金

カーペンター 20 Cb3, ハステロイ G とインコロイ 825 は孔食、粒界腐食、塩化物イオン SCC および酸化性から、非酸化性の広い範囲にわたる腐食に対して優れた耐食性を示す。これらは硫酸あるいは磷酸を含む環境に使用される。

1. 2 腐食環境におけるニッケル合金の挙動

1. 2. 1 大気腐食

ほとんどの合金は田園・工業・海浜地帯で優れた耐食性を示す。これら材料のうち大気腐食については、もっぱらモネル 400 が使用される。その低い腐食速度ときれいな緑青のためにモネル 400 は屋根、とい、前垂板のような建築に使用される。

1. 2. 2 水による腐食

水の工業利用における主なる腐食問題はすき間腐食、孔食、SCC および均一腐食である。多くの工業材料は均一腐食問題を適当に取り扱っているが、局部腐食はしばしば寿命制限因子となっている。海水の場合、高濃度塩化物と海水微生物による汚染がすき間腐食を増加させる。海洋浸漬ではハステロイ C-276、インコネル 625 はこの環境に対して事実上免疫である。ハステロイ G、インコロイ 825、モネル 400 と K-500 は海水の有害な影響に対して免疫がないが、局部腐食や均一腐食には優れた耐食性を示す。(第 1 表) その他の合金は、海水にはめったに使用されない。蒸留水・純水・工業用水は表に示したすべての合金に良好な耐食性を有する。カーペンター 20 Cb3、インコロイ 800 と 825 およびハステロイ G を除くこれらの材料は、塩化物 SCC に対して事実上免疫である。

1. 2. 3 酸による腐食

1) 硫酸

Ni は曝気しない硫酸には十分な耐食性を示す。モネル 400 は還元状態のもとで硫酸のハンドリングに広く使用される。

室温では、85%までの濃度で空気を含まない場合の腐食速度は 10 mpy 以下である。沸騰硫酸試験で 5%では 3.4 mpy, 10%で 2.4 mpy, 19%で 7.5 mpy の腐食速度を示す。95°Cで60%までの濃度で、空気を含まない場合の腐食速度は 20 mpy 以下である。ハステロイ B と D は硫酸に対して異常な耐食性を示す。種々の濃度における試験結果と、第 2 表に示すインコネル 600 とインコロイ 800 は、室温で低濃度に使用される。ハステロイ C-276, インコネル 625, カーペンター 20 Cb3, ハステロイ G, インコロイ 825 は硫酸に優れた耐食性を示す。これら合金の組成的な相違が若干の腐食挙動に変化を与えるが溶液の温度が 49°C 以下のときすべての濃度で 5 mpy の腐食速度を示す。組成によりこれらの合金は 60°C 80%濃度で最大の腐食を示す。

2) 塩酸

ニッケル 200, 201, モネル 400, K-500 は、室温で 10%まで空気なしで 10 mpy 以下の腐食速度を示す。塩酸が一般に 0.5%以下であると、ニッケル 200 とモネル 400 は 204°C まで使える。空気が飽和した溶液中では腐食度は鋭く増加する。沸騰中ではモネル 400 は 0.5%で 29 mpy, 1%で 42 mpy, 5%で 44 mpy を示し、ニッケル 200 はより大きくなる。ハステロイ D はこの酸に良好な耐食性を示すが、ハステロイ B が突出している。150°F で 1~37%濃度の場合、ハステロイ B は 1.2 および 5%で 9 mpy の腐食速度を示す。37%では 2 mpy に低下する。沸騰塩酸中での腐食度は、1%で 2 mpy, 2%で 3 mpy, 5%で 7 mpy, 10%で 9

第 2 表 硫酸中のハステロイ B と D

Table 2 Hastelloy alloys B and D in sulfuric acid

Sulfuric acid concentration	Temperature (F)	Corrosion rate (mpy)	
		Hastelloy alloy B	Hastelloy alloy D
2	150	5	6
2	B.P.	1	4
5	150	4	5
5	B.P.	1	7
10	150	3	5
10	B.P.	2	13
25	150	1	2
25	B.P.	2	9
50	150	1	1
50	B.P.	2	11
60	150	1	6
60	B.P.	7	8
77	150	—	2
80	150	—	2
80	B.P.	—	36
85	150	—	2
85	B.P.	—	91
90	150	—	2
90	B.P.	—	191
96	150	—	1
96	B.P.	—	86

mpy, 15%で14 mpy, 24%で24 mpyを示す。Crは塩酸にすみやかに侵食されるのでインコネル600, インコロイ800はこの酸に対して弱い。ハステロイC-276とインコネル625はMo含有量が高いため, 室温では全ての濃度が塩酸に対して耐食性がある。150°Fで5~37%濃度の場合, ハステロイC-276は20~50 mpyの腐食度を示す。150°Fの37%の試験で, インコネル625は15 mpyの腐食度を示した。カーペンター20Cb3, ハステロイG, インコロイ825は塩酸工業用に一般的に選択される材料ではないが, 室温で15%までの濃度で使用される。室温で10%濃度の場合, ハステロイGは10 mpyの腐食度を示し, 室温で試験するとインコロイ825は5%で4.9 mpy, 10%で7.2 mpy, 15%で7.3 mpyの腐食度を示した。

3) 磷酸

NiおよびNi-Cu合金とも, 高温高濃度の磷酸に使用され, 低温低濃度でも少ない腐食を示す。例えば, モネル400は94°C以下で試験すると, すべての酸濃度で10 mpy以下の腐食度を示す。10~85%沸騰磷酸でハステロイB, Dは低い腐食度を示す。インコネル600とインコロイ800は, 室温で純磷酸の全濃度にわたって耐食性を有する。腐食度は温度とともにすみやかに増加する。塩化物, ふっ化物, シリカのような汚染物が, 湿式プロセスによる磷酸製造中に存在する。

これらの汚染物は, 孔食やすき間腐食の傾向を増加させるので, 均一腐食の耐食性が局部腐食の耐食性によって影響される。水分を含んだ酸を取り扱う蒸留装置エバポレーターでは, ハステロイC-276とインコネル625が有用である。カーペンター20Nb3, ハステロイGおよびインコロイ825は, 全濃度の沸騰磷酸に優れた耐食性を有する。

4) 硝酸

Crを含有しない合金は硝酸に対して弱い。含Crニッケル合金はCr含有量の増加にともなって腐食度が低下するので, 優れた耐食性を示す。沸騰65%硝酸(Huey test)は合金の粒界腐食性を測定するのに用いられるが, カーペンター20Cb3, インコネル625, ハステロイGにおけるNbやインコロイ825におけるTiは, 炭化物析出を減少するために添加され, 粒界腐食が最小になるということが指摘されている。

5) 有機酸

NiとNi-Cu合金はモノカルボキシル酸の使用制限がある。110°Cの氷酢酸中で, モネル400は13 mpyの腐食度を示す。曝気すると腐食度は増加する。ハステロイBとDはほとんどの有機酸に非常に良好な耐食性を示し, 70°Cで酢酸, 蟻酸には最大で4 mpyである。インコネル600とインコロイ800は高温, 高分子有機酸に優れた耐食性を示す。ステアリン酸, オレイン酸, リノリン酸の塔は一般にインコネル600で製作され, ハステロイC-270とインコネル625は有機酸に対して優れた耐食性を示す。沸騰で全濃度の蟻酸の場合, ハステロイC-276とインコネル625は1~2 mpyの腐食度を示す。氷酢酸の高温蒸発コラムはこれらの材料が選択される。カーペンター20Nb3, ハステロイGおよびインコロイ825は有機酸に全くの耐食性である。

1. 2. 4 アルカリによる腐食

Niが最高である。ニッケル200は, 無水アンモニアや水

酸化アンモニウムが1%までの濃度では腐食されないが, 水酸化アンモニウムが高くなると侵食の原因となる。ニッケル200と201は, 水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムの全濃度・温度に対して優れた耐食性を示す。これは溶融していても同じである。50%以下でニッケル200と201はほとんど腐食されない。濃度と温度が増加すると腐食度はわずかに増加する。溶融無水苛性ソーダでNiが応力割れを生じたという報告があるが, 応力を付加した試験片で長期間の実験室およびプラントでの試験では, 割れの感受性は現われなかった。塩素酸塩あるいは酸化性の硫黄化合物は腐食を増加する。Ni-Cu合金はアルカリに対してNiほどではないが沸騰50%濃度まで腐食度は1 mpy以下である。このことはより安価な材料がこの分野に広く適用される。ハステロイB, C-276, DおよびGはアルカリ環境に優れた耐食性を示すが, これらは他の腐食性物質が含まれたときに使用される。またカーペンター20Nb3, インコロイ825もアルカリ環境に優れた耐食性を有するが, これらはこの分野にはまれにしか使用されない。

高温でSが存在し高強度が要求されるようなアルカリの場合にはインコネル600がニッケル201の代りに使用される。インコネル600のCr含有量はS脆化の耐食性を向上させる。Niを除いてこれら合金と同じように, インコネル600は高温, 高強度アルカリのSCCに使用される。この場合, 装置は使用前に完全な応力除去を行い, 操業応力は最小に保たねばならない。

1. 2. 5 塩による腐食

ハロゲン塩を除いて, 塩による腐食性はその酸化力と酸あるいは塩基の加水分解に左右される。例えば硝酸に耐食性な材料は, ほとんど同じように硝酸塩にも耐食性がある。

ハロゲン塩, とくに塩化物は孔食, すき間腐食およびSCCのような局部腐食を促進する傾向がある。一般に高Mo含有量は孔食やすき間腐食をコントロールし, 高Ni含有量は塩化物SCCをコントロールする。ニッケル200とモネル400は塩化物のSCCを受けない。これらは非酸化性ハロゲンのすべてに優れた耐食性を有する。塩化第二鉄や塩化第二銅のような酸化性塩化物は, これらの合金に対して非常に腐食性を有する。亜塩素酸塩は孔食の原因となる。炭酸塩, 硫酸塩, 硝酸塩や酢酸塩のような中性塩やアルカリ性塩溶液, ニッケル200やモネル400では十分な耐食性がある。

濃度・温度・攪拌や曝気のような厳しい状態のもとでも腐食度は一般に5 mpyである。ニッケル200のチューブが塩化ナトリウムや硫化ナトリウムのエバポレーターに使用され, ニッケルクラッド鋼が, 塩のロータリードライヤーに使用されている。モネル400はエバポレーター, 結晶化, フィルターやパイピング用に広く使用されている。

ハステロイBは非酸化性塩に優れた耐食性を示す。塩化第二銅や塩化第二鉄は非常に腐食性があり, 塩化アンモン, 塩化アルミ, 塩化亜鉛は比較的害がない。この合金は硝酸塩, クロム酸塩や他の酸化性塩に弱い。Ni-Mo合金の代表的な使用例は, スチレン製造におけるベンゼンのアルキル化に使用されるような, アルミニウム塩化物型の触媒と関係があり, 沸騰塩化マグネシウム中では2 mpyである。塩化物溶液中での孔食に強く, インコネル600の塩に

対する耐食性は、ニッケル 200 やモネル 400 と同様であるが、酸化性塩の場合、インコネル 600 が優れている。インコネル 600 は、写真に使われる硝酸銀や熱塩化マグネシウムに対して優れた耐食性を示す。43°C 以上のニトロジルクロライドでは、この合金はニッケル 200 より良好である。インコイ 800 は強い塩化物溶液中で孔食を受ける。ハロゲン以外の塩ではこの合金は酸化、非酸化性薬品に対して優れた耐食性を示す。インコネル 625 とハステロイ C-276 は、塩のすべてのクラスに耐食性がある。カーペンター 20Nb3、ハステロイ G やインコイ 825 は高 Mo 含有合金のような耐孔食性はないが、インコイ 800 より強い。これらの合金は酸化性ハロゲンを除いてすべてのクラスの塩に対して優れた耐食性を有する。

1. 2. 6 ふっ素、塩素および塩化水素による腐食

室温で Ni, Cu, Mg および Fe はふっ化物被膜を形成し、低温でのふっ化物のハンドリングに用いられ、ニッケル 201 とモネル 400 はこれらの構造材料となる。ニッケル合金のすべては乾燥塩素および塩化水素に耐食性を有し、モネル 400 はシリンダーやバルブで塩化物を調整するための標準材料である。湿潤塩素はハステロイ C-276 で十分ハンドリングでき、ニッケル 201 とインコネル 600 は高温での塩素や、塩化水素の機器用の材料として最も広く使用されている。

2. 最近のスーパーアロイ

Ni 基合金では時効により金属間化合物や炭化物が析出しやすく、耐熱合金ではこの析出を利用して高温特性を向上している。一方耐食合金ではこの析出がいわゆる鋭敏化につながり、耐食性を劣化させることになる。オーステナイト系ステンレス鋼では、この熱影響による鋭敏化を低炭素量 (0.03% 以下) にすることで解決しているが、高 Ni 合金では炭素の固溶限が低いことから同程度の低炭素量では鋭敏化を避けることができない。そこで種々の微量添加元素が検討され、併せて溶解法も改良され、最近のハステロイ合金が誕生した¹⁾。これらの合金は、それぞれハステロイ B, C, G が改良された合金であり、個々の合金に関し、その特性と用途を以下に示す。代表的な合金組成を第 3 表に示す。

2. 1 Ni-Mo 合金

Ni-Mo 合金の代表的なものがハステロイ B とハステロイ B-2 である。ハステロイ B は 26~30% Mo と 4~7% Fe を含有した Ni 基合金であり、1930 年代に市販され、化学工業や石油化学工業に使用された。この合金は Cr を含有していないので他の耐食合金と異なった特性を示す。主として Mo の添加合金で、還元性環境で優れた耐食性を示す。ハステロイ B は塩酸用に開発されたもので、この酸の蒸発、凝縮、ハンドリング用として使用されている。ハステロイ B は 70~100°C で全濃度の塩酸や湿潤塩化水素を取り扱う分野に推奨される。ハステロイ B は 100°C までの温度では沸点 60% まで全濃度の硫酸に良好な耐食性を有し、ま

第 3 表 化学成分 %

Table 3 Chemical composition %

	Ni	Co	Cr	Mo	Fe	C	Si	Mn	W	Cu	Others
Hastelloy alloy B	Bal	2.5 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	26-30	4-6	0.05 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	—	—	
Hastelloy alloy B-2	Bal	1.0 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	26-30	2 ⁽¹⁾	0.02 ⁽¹⁾	0.1 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	—	—	
Hastelloy alloy C	Bal	2.5 ⁽¹⁾	14.5-16.5	15-17	4-7	0.08 ⁽¹⁾	1.0 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	3-4.5	—	
Hastelloy alloy C276	Bal	2.5 ⁽¹⁾	14.5-16.5	15-17	4-7	0.02 ⁽¹⁾	0.05 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	3-4.5	—	
Hastelloy alloy C-4	Bal	2.0 ⁽¹⁾	14-18	14-17	3 ⁽¹⁾	0.015 ⁽¹⁾	0.08 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	—	—	0.7Ti ⁽¹⁾
Hastelloy alloy G	Bal	2.5 ⁽¹⁾	21-23.5	5.5-7.5	18-21	0.05 ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	1-2	1 ⁽¹⁾	1.5-2.5	Db+Ta 1.75-2.5

第 4 表 10% HCl によるハステロイ B の使用限界

Table 4 Utility limits for Hastelloy alloy B in 10% hydrochloric acid

Temperature	Maximum allowable concentration of ferric ions ppm
Room	1 290 (0.13%)
150 F	330
Boiling	26

Note: Penetration rates for Hastelloy alloy B were found to increase at a linear rate with increasing percentages of ferric ions. The amounts shown above were the limits beyond which resistance would be unsatisfactory (greater than 50 mpy). Ferric ions are in the ratio of 1 to 2.9 with ferric chloride concentration.

た 100~110°C で濃縮した硫酸 (76~96%) にも良好な耐食性を示す。また、ハステロイ B はふっ酸、リン酸のような非酸化性環境や酢酸、蟻酸のような有機酸や塩化アルミ、塩化銅、塩化アンモンのような塩 (非酸化性) を含んだ多くの塩化物にも耐食性を示す。ハステロイ B は高 Ni 合金 (大体 7% Ni) であるため塩化物を含んだ環境による応力腐食割れ (SCC) に対して免疫性がある。代表的な適用例としては、塩化マグネシウム乾燥器用のスプレーノズルがあり、この合金は塩化物環境での孔食に対しても強く、ハステロイ B は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムのようなアルカリ物質にも優れた耐食性を示し、Cr を含有していないが 760°C までの高温で使用できる。高温の酸化雰囲気では、MoO₃ が形成され緑色の酸化スケールが生じる。ハステロイ B は高 Mo 含有量のため高温での機械的性質に優れ還元性雰囲気にも使用され、760°C で塩素や塩化水素に対して優れた耐食性を示す。またハステロイ B は、その優れた機械的性質のために真空炉の内部ライニングや構成材料として使用される。しかしハステロイ B は酸化性環境に弱く、この合金は硝酸、クロム酸のような酸化性酸、あるいは塩化第二鉄、塩化第二銅で示されるような酸化性塩に耐食性がなく、大ざっぱにいうと、酸化性酸にハステロイ B は使用してはならない。例えば、ハステロイ B の表面上に 10% 硝酸を滴下するとたちまち反応してグリーンカラーを生じる。この方法はハステロイ B と C を識別するスポットテストであり、Cr を含有する合金は反応を示さない。還元性酸 (塩酸や硫酸) 中の酸化性塩の存在は慎重に考慮

しなければならぬ。塩化第二鉄・硫化第二鉄・塩化第二銅のような酸化性塩は、たとえppmの範囲でも腐食度を著しく増加させる。第4表は Hastelloy B の耐食性に及ぼす10%塩酸中の鉄イオンの影響を示したものである。50mpyの腐食度を用いて、塩化第二鉄イオンの実用制限とすると、室温では1290 ppm、66°CにHClの温度が上昇すると330 ppmとなる。沸点(104°C)では塩化第二鉄の26 ppmが50mpy腐食度に許される。Hastelloy Bは腐食性触媒に対する耐食性も良い。ハロゲン(Cl, F, Br)を含む塩酸、弗酸、臭素酸あるいは硫酸のような還元性型酸にも適用される。この合金はエチルベンゼンに対し、ベンゼンのアルカリ化に使用する塩化アルミ触媒に優れた耐食性を示す。Hastelloy Bは、クロロプレン合成ゴムの製造における塩化銅触媒の取り扱いに使用される。物理冶金学的研究で Hastelloy B は Hastelloy C より熱処理性が良く、実際に1177°Cの固溶化処理で良好な耐食性を得るために、3分以内に482°Cまで冷却しなければならない。このことは一般に焼鈍後の水焼入によって実現される。しかし Hastelloy C は45秒以内に冷却しなければならない。TiGあるいはメタルアーク溶接では溶接熱影響部に炭化物析出が生じる。Hastelloy B が使用されるような強い還元性酸の場合には、溶接のままの状態では粒界腐食を受ける。

第1図は局部腐食が生じる二ヶ所の部位を示した。まず第一は以前に論じたHAZ(熱影響部)である。溶接熱は粒界に Mo_6C 型炭化物の析出の原因となる。この炭化物はMo含有量が高く炭化物に隣接する部分が減少し、酸による局部腐食を受ける。第二はKLA(ナイフラインアタック)として知られている。この腐食は溶着金属と母材の溶融線で生じ、大きな Mo_6C 炭化物を分解させる部分的な溶融ゾーンがある。G. N. Flint¹⁾によると Mo_6C は Mo_2C に分解するとしている。この型の炭化物は耐食性に乏しくこの溶接溶融ゾーンで選択腐食が生じる。この問題を解決するには Hastelloy B 製品を完全に固溶化熱処理しなければならないが、最近 Hastelloy B-2 が開発され溶接のままの状態で使用できる。KLAとHAZを防止するためCとSiを低くして、Feを低くしMoを増加している。結論的に Hastelloy B-2 は溶接による局部腐食や均一腐食に対する耐食性を改善したものである。新しいB-2合金の詳細については他の技術資料に示す²⁾。

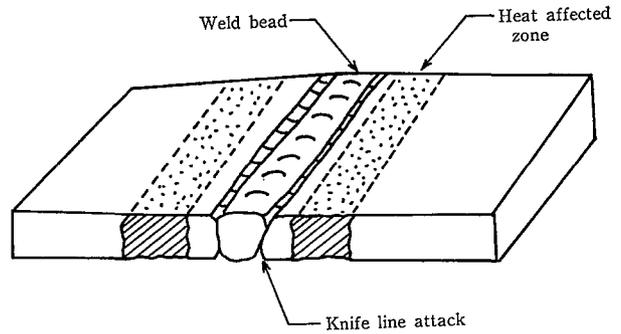
2.2 Ni-Cr-Mo 合金

2.2.1 Hastelloy C

Hastelloy Cは16% Moと4% Wを含有するNi基合金である。この独特の化学成分バランスは1930年代の始めにRussell Frankによって開発された。酸化性と還元性の両方の環境に優れた耐食性を示すので、化学工業に広く知られており、塩素あるいは塩化水素、塩酸を含むプロセスに使用される。この合金は中性および酸化性塩に耐食性を示し塩化物SCCに免疫である。また、海水や海洋雰囲気にも優れた耐食性を有し、それに加えて、この合金は塩化第二鉄・塩化第二銅・アルカリ・有機酸などに良好な耐食性を有する。

2.2.2 Hastelloy C-276

Hastelloy C-276はHastelloy Cと比較して低C(0.02% max)、低Si(0.05% max)である。C-276はハステロ



第1図 KLAとHAZ腐食の部位

Fig. 1 Cross-section of welded sample showing locations of KLA and HAZ corrosion attack.

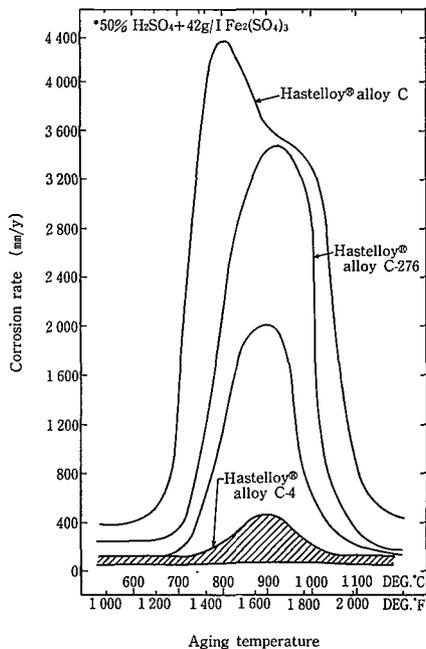
イCの溶接による耐食性を改善するために開発された³⁾。溶接のままの状態で使用すると、Hastelloy Cは多くの酸化性や塩化物を含んだ環境においてしばしば粒界腐食を生じ、低C、低SiのHastelloy C-276は溶接熱影響部における連続的な結晶粒界の析出を防止する。このようにC-276は厳しい粒界腐食を受けることなく溶接のままの状態で使用することができる。Hastelloy C-276の一般耐食性はHastelloy Cと同じである。Hastelloy Cの顕微鏡組織はわずかの大きさの炭化物を有し、このことが塩酸のような還元性型環境における耐食性を改善しているように思える。Hastelloy C-276の孔食とすき間腐食は良好である。

2.2.3 Hastelloy C-4

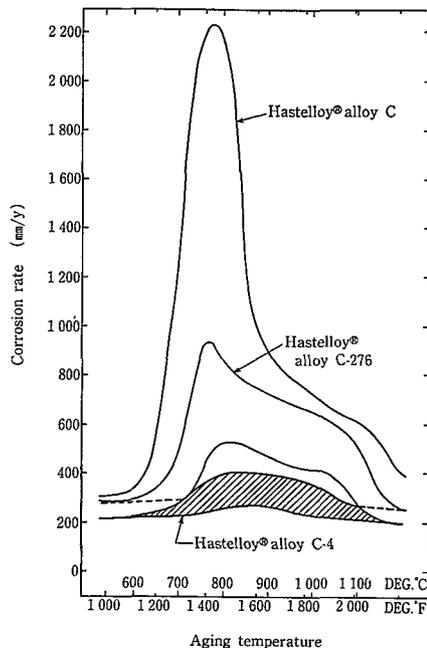
Hastelloy C-4は、炭化物と金属間化合物相の析出を改善したものである⁴⁾。この第二相のコントロールは優れた高温特性を生じ、熱的時効状態における耐食性と機械的性質は焼鈍状態の性質と同じになる。鋭敏化は(1)不適当な焼鈍(2)溶接(3)熱間成形や圧延時(4)クラッド材の応力除去や焼鈍(5)鋭敏化範囲での装置の運転などで生じ、Hastelloy Cが有効な合金となる。第2図は硫酸第二鉄によるASTMG 28の耐食試験結果を示す。Hastelloy C、C-276およびC-4の試験片は試験前に鋭敏化温度で1時間の時効を与え、多量の炭化物と金属間化合物(Mu相)が析出したため腐食が著しい。Hastelloy C-276は炭化物析出が少ないため腐食度は小さいが、Mu相の析出が腐食の原因となっている。これに反しHastelloy C-4は鋭敏化範囲で比較的腐食現象は安定しており、腐食度のわずかの増加は少量の炭化物の析出による。第3図は沸騰10%塩酸の結果を示す。Hastelloy C、C-276、およびC-4は前図と同様である。第4図は3つの合金の鋭敏化を比較するT-T-P(時間-温度-相)ダイヤグラムを示す。Hastelloy Cは30秒で炭化物が析出し、Hastelloy C-276は6分かかかる。また、Hastelloy C-4は850°Cで8時間かかると、Mu相の析出がないがCおよびC-276とも比較的高温で短時間に析出する。

3. チタニウム

Tiは強度/密度が高いために、航空機、深海艇、化学機器、電極、原子力発電所復水器、海水淡水化装置などに広く利用されている。Al, V, Mg, Cr, Sn, Mo, Fe, Nb, Taを添加したTi合金は機械的性質が向上する一方、工業用純Ti, Pdを少量添加した合金や、Ti-Mo合金は最高の



第2図 ハステロイ C, C-276, C-4の熱処理による耐食性の変化
Fig. 2 Hastelloy alloy C-4, effect of aging 1 hour on corrosion resistance in ferric sulfate test.



第3図 ハステロイ C, C-276, C-4の熱処理による耐食性の変化
Fig. 3 Hastelloy alloy C-4, effect of aging 1 hour on corrosion resistance in boiling 10% HCl.

耐食性を示し化学工業界に多大の関心を持たせている。Tiの化学薬品に対する耐食性は、ち密で化学的に不活性な酸化皮膜の形成による。酸化性薬品においては、この被膜は破壊してもすみやかに再形成される。しかし、Tiは還元環境には期待されるほどの耐食性がない。

1 水素脆化

化学プラントへの適用で、煩わされるTiの性質の一つは水素との親和力がある。腐食反応により遊離したいくらかの水素の一部は室温で吸収される。いくつかの場合これは水素化合物の形成を経て、表面層の脆化をみちびく。また製作時にTiの表面にかみ込んだ鉄が室温でTiの急速な水素化を招く⁵⁾。

2 発火性

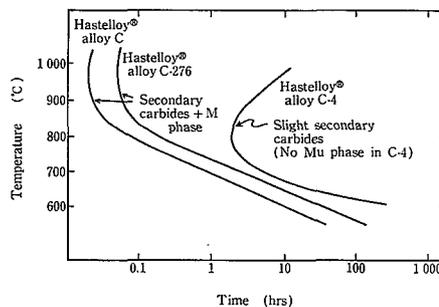
Tiは多くの環境で発火反応を示す⁶⁾。これらの一つに無く赤熱硝酸がある。約2%の水を添加すると発火反応の危険性を除くことができる。またTiは高圧時の酸素の存在するいくつかの条件で激しく反応する。Tiは液体酸素中で強い衝撃感受性を有し、もしも新鮮な表面が存在すると酸素圧50 psi、室温で発火燃焼を起こす。

3 応力腐食割れ

Tiとその合金は塩化物水溶液と他の溶液中で応力腐食割れ(SCC)に対して高い耐食性を有している。四酸化塩素、発煙硝酸、メチルアルコール、塩素処理した溶剤、高温乾燥塩、HClおよびいくつかの合金では海水と有機液体などでSCCが起こる。

4 すき間腐食

化学工業用におけるTiの弱点はすき間腐食の感受性である。Tiの腐食度がテストにおいてDを示すような多くの系で激しい腐食が起きる⁷⁾。例えばすき間腐食は海水中では120°Cで発生し、すき間腐食を起こすところにはTi-0.2%Pd合金やTiの陽極酸化が有用である。



第4図 Ni-Mo-Cr系合金のT-T-P曲線
Fig. 4 Relationship of time and temperature to beginning of carbide precipitate in Ni-Mo-Cr corrosion-resistant alloys.

4.5 腐食の挙動と適用

多くの環境中でのTiの耐食性に関しては多くの文献で紹介されている^{8)~10)}。Tiの腐食特性の一つは、ステンレスや他の一般構造材料を腐食する無機性塩化物を含む環境に強い事である。塩水、温・冷海水の環境は、Tiにとって最も良い条件である。例えばTi製の熱交換器は熱塩水中ですぐれた寿命を示し、海水中での性能はすばらしい。高温高濃度のAlCl₃、CaCl₂、MgCl₂、ZnCl₂を除いてTiは事実上金属塩化物の環境では腐食されない。例えばステンレスが孔食、粒界腐食、SCCなどを起こす塩化鉄や塩化銅の製造に使用されている。Ti合金で最も成功した適用例は湿潤塩素ガス、亜塩素酸塩を含む漂白剤、ハイポや過酸化塩素などであるが、Tiは乾燥塩素には腐食される。安定化には約50%の湿気が必要であり、Tiは紙、プラスチック、洗剤など大量の漂白剤や湿り塩素を使用する工業で広く使用されている。Tiは鉍酸に腐食され、実際Tiが耐食性をもつ酸は硝酸のみである。Tiは200°C以上の温

度で強硝酸を取り扱う装置に多く使用されており、塩酸、硫酸は低温、低濃度で Ti を腐食し、磷酸と蟻酸は高温、高濃度で Ti を腐食する。酸の環境下での Ti の挙動は、酸化剤の存在により改善できる。Ti は生水に腐食性がある。それに加えて低濃度の銅イオンや鉄イオンは酸溶液による腐食を阻止する。実際に銅イオンと鉄イオンの防食効果は硫酸を用いるニッケル鉱石の化学ろ過プロセスに Ti が使用される。Ti-0.2Pd 合金も酸溶液に耐食性を示す。一般に Ti は無毒で食品工業用材料としても注目される。

4. ジルコニウム

Zr の主な用途は原子力への応用である。Zr は二つのグレードに分けられる。(1) Hf フリーのリアクターグレードと(2)約2.5% Hf のコマーシャルグレードである。強度を向上させるために Zr に Sn, Fe, Cr, Ni を加えた合金をジルカロイ II と呼ぶ。Zr と姉妹金属である Hf は非常に良く似た化学特性を有するので、コマーシャルグレード中の微量の Hf は機械的にも腐食性能にも重大な影響をおよぼさない。

4. 1 応力腐食割れ

Zr は SCC から免れられなく、その挙動は Ti のそれと良く似ている。Ti が SCC を起こす環境では Zr も同様に SCC を起こす。

4. 2 水素脆性

Zr は Ti に似て腐食反応から発生する水素の一部を吸収する。もし十分な水素が吸収されたら展延性は著しく低下する。一般に水素吸収量は 150°C までは少ない。

4. 3 腐食の挙動と適用

Zr の酸の耐食性は Ta に似ている。苛性ソーダの環境では Ta より優れた耐食性を有する^{11)~13)}、塩酸の耐食性に優れているのも目立った特長の一つである。コマーシャルグレードは沸騰を含むすべての温度で、すべての濃度の HCl に対して 1 mil/Year 以下の腐食度を示す。温度の上昇にともなって腐食度も増加するので、Zr は低濃度で利用される。例えば 5 mil/Year 以下の腐食度は 121°C で 27%、163°C で 25%、204°C で 15% の濃度になる。しかし 149°C 以上の温度での水素吸収は脆性を起こすに十分である。Zr は塩酸中の不純物には敏感で、例えば鉄イオンや硫酸イオンは一般の腐食を増加させ孔食を促進する。50 ppm 程度の鉄イオンは沸点で 20% HCl 中では量に応じて腐食度が増加する。Zr は沸点までのすべての濃度の硝酸に対して優れた耐食性を有し、0.5 mil/Year 以下の腐食度を示すし、また、硫酸に対する耐食性もよい。室温では 75% 以上の濃度に対して 1 mil/Year 以下の腐食度を示し、150°C で 30~40% 硫酸で Zr は急速に腐食される。

Zr はクロム酸、磷酸、有機酸に対して濃度と温度の条件付きで優れた耐食性を示す。沸点において 50% 磷酸は 10 mil/Year の腐食度を示す。塩化第二鉄と塩化第二銅を除いて Zr は大抵の無機塩には耐食性を有する。アルカリ溶液に対する Zr の耐食性は一般に Ti, Ta, ステンレス鋼よりも優れている。

5. タンタルとニオブ

Ta と Nb はいつも共存しそれらの性質も同類である。しかし 2 つの中で Ta は化学工業に広く利用されており、Ta も Nb も共にすぐれた物理特性を有している。Ta は優れた耐食性のほかに高い熱伝導性を有する。両方の金属の熱伝導係数は Ti の 2 倍以上、Zr とステンレス鋼の 3 倍である。

5. 1 脆性

Ta は水素および酸素と急激に反応する。例えば酸素の存在下で 315~370°C の温度中に少しさらすだけで Ta は激しく脆化をうける。Zr と Ti の場合と同じように腐食で生成した水素の一部は Ta も吸収し水素脆化を生じる。

5. 2 腐食の挙動と適用

Ta と Nb は酸溶液と有機化合物に優れた耐食性を示す。しかし Nb は Ta よりも耐食性が劣り^{12)~15)}、Ta が腐食される環境では Nb も腐食する。Ta の耐食性はガラスの耐食と比較される。すなわちふっ酸、珪ふっ化水素酸、ふっ素、SO₃ を含む発煙硫酸によって腐食され、強アルカリ溶液にも腐食される。例えば Ta は沸点で 5% の水酸化ナトリウムには全く腐食されないが、40% になると急激に腐食される。一般的に Ta は強いアルカリまたは、pH 値が 9 以上の水溶液には使うべきでない。Ta は HCl にはすべての濃度、高温高圧において完全な耐食性をもつ。

Ta は塩酸と硫酸の両方の存在する環境では、高温において水素脆性を起こす傾向がある。このような脆性は白金の薄片を Ta に電池を形成するように接触させれば防ぐことができる¹⁶⁾¹⁷⁾。Ta の耐食性は硝酸と水中では優れている。酢酸に対しては 177°C までの温度ではすべて不活性である。良好な耐食性は沸点までのモノクロル酢酸、蔞酸、蟻酸に対しても示される。クロムメッキ液は少量のふっ化物を含んでいるにもかかわらず Ta を腐食しない¹⁷⁾、Ta は 175°C までの温度で濃縮された磷酸中で使用できる。しかし 5~10 ppm 以上のふっ化物を含む市販の磷酸は Ta を腐食する。Ta は 650°C までの温度ではほとんどの液体金属に優れた腐食性を示す¹⁸⁾。

む す び

最近のメンテナンスフリーな金属材料として注目されている高耐食材料についてその耐食特性に主眼を置き、多数の文献を引用して解説した。このつたない解説がユーザーの方々にとって適正材料の選定の立場から少しでもご参考になるならば幸甚に思う。

【参考文献】

- 1) G. N. Flint: J. I. M. Vol. 87, p. 303 (1959)
- 2) F. G. Hodge *et al.*: NACE Corrosion/75, April 14-18, (1975)
- 3) R. B. Leonard: Corrosion, Vol. 25, p. 229 (1969)
- 4) R. W. Kirchner *et al.*: Werkstoffe und Korrosion (1974)
- 5) R. I. Jaffe *et al.*: Pergamon Press, London (1970)
- 6) D. W. Stough *et al.*: TML Report, No. 84 (1957) September.
- 7) L. W. Gleekman: Defense Metal Information Center, Memo No. 234 (1968) April
- 8) J. D. Jackson *et al.*: DMIC Memo 218 (1966) September
- 9) ANON: DMIC Memo 234, Bettelle Memorial Institute (1968) April
- 10) P. J. Gegner *et al.*: Corrosion, Vol. 15, p. 341t (1959)
- 11) L. R. Scharfstein: Zirconium Association, Cleveland, Ohio (1960)
- 12) F. L. LaQue *et al.*: Reinhold, New York (1963)
- 13) W. K. Boyd *et al.*: Proceeding Short course on Process Industry Corrosion, NACE (1960)
- 14) F. H. Vorhis: Materials Protection, Vol. 5, p. 21 (1966) August
- 15) F. G. Cox: Corrosion Technology, Vol. 7, p. 379t (1961)
- 16) C. R. Bishop *et al.*: Corrosion, Vol. 17, p. 379t (1961)
- 17) C. A. Hampel: Corrosion, Vol. 14, p. 29 (1958) December
- 18) Liquid Metal Handbook, Atomic Energy Commission (1952) June

攪拌反応機のバッチプロセス・コントロールシステム

Batch Process Control System for Agitated Reactor

(化)技術部 製品開発課

Shinko-Pfaudler has been providing mixing-vessels for small batch plants. Recently, Batch Process Control System (BPCS), which assists to manage small batch process, is developed. BPCS combines programmable process controllers with a personal computer, a 20 inch color graphic terminal and powerful software to provide data logging, graphical data display and reporting.

Sequence and control-pattern of batch changeover can be easily changed from the computer through an interactive system where prompt commands are displayed on the CRT.

当社は、従来バッチ反応装置を主体とした小規模プラントにおいて、攪拌反応槽単体機器として製造、販売を行ってきた。この度、多品種少量生産を主とするバッチプロセス向けの制御システム（BPCS：バッチプロセス・コントロールシステム）を開発し、攪拌反応槽、周辺装置、制御システム（BPCS）を含めた攪拌ユニット装置として販売することになった。

本稿では、この中の制御システム、すなわち BPCS の概要について紹介する。

まえがき

攪拌操作を主とするバッチプロセスにおいて、近年攪拌反応槽の多目的利用への要求が高まりつつある。例えば、同一装置による多品種少量生産、混合、反応、洗浄、ろ過、乾燥のサイクル操作への要求が想定される。この種の攪拌反応槽にとっては、装置性能と同時に操作の自動化および制御が従来にもまして重要となる。多様な工程と人的負荷を軽減するのみならず、各操作の最適化と正確さを期するためにも、自動化と制御が極めて有効な手段となっている。このような背景のもとで、BPCSを開発するにあたって以下の5項目を特に重視した。

- 1) 制御システムの柔軟性
- 2) CRT（カソードレイチューブ）オペレーションの充実
- 3) システムの拡張性
- 4) 制御プログラム（シーケンスなど）開発の容易性
- 5) 低価格システム

1. BPCS の概要

1.1 システム構成

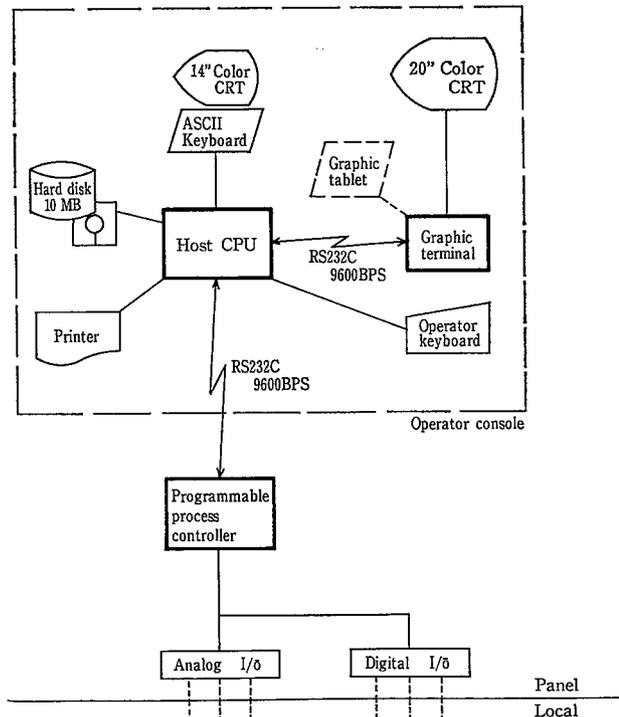
第1図は、BPCS のシステム構成を示す。

ホストCPU（セントラルプロセッシングユニット）は16ビットの汎用パソコンで、制御プログラムの開発支援

機としての機能および運転記録、日報集計などの情報管理の機能を有する。

プログラマブル・プロセス・コントローラ（PC）は、「シーケンス制御機能」、「ループ制御機能」、「演算機能」および「通信機能」を有するインテリジェンス性の高いコントローラでプロセス制御を行う。

グラフィック・ターミナル（GT）は、画像専用のCPUとメモリを有し、ホストCPUに依存しないで高速グラフィック処理が可能である。各種監視画面、トレンド・グラフなどの表示を行う。これらの構成要素は、RS-232C インターフェイスにより相互間での各種情報のやりとりはもちろんのこと、LAN（ローカルエリアネットワーク）への拡張にも対応できる。



第1図 システム構成

Fig. 1 Control system construction

BPCS : Batch Process Control System
CRT : Cathode Ray Tube
CPU : Central Processing Unit
PC : Programmable Process Controller
GT : Graphic Terminal
LAN : Local Area Network
DDC : Direct Digital Control
PID : Proportion Integral Differential

1. 2 特長

1) ハードの分散化

従来、汎用パソコン主体のDDC（ダイレクトデジタルコントロール）システムでは、安価ではあるが信頼性が低い、処理速度が遅い、などの欠点があるといわれてきた。

BPCS では、プロセス制御はPCに、画像処理はGTに、そしてパソコン（ホストCPU）は制御プログラムの開発と情報管理に仕事を分散し、信頼性および処理速度の向上をはかっている。

例えば、運転中パソコンがダウンしてもPCは支障なく動作し、プロセスへの損傷を防ぐことができる。

2) 画像作成コストの低減

オペレータ業務を援助する各種運転監視画面は、各プロセスに応じて作成しなければならない。画面上に変数をもつグラフィック画面の作成をBASICプログラムで行うのは、コスト、工数の面で大きな負担となる。

BPCS では、グラフィック・タブレットを用いてキャンバスに絵を描く要領で簡単にグラフィック画面が作成でき、開発コストの大幅な削減が可能である。

3) シーケンス制御とループ制御の連係が容易

複合機能を有するPCによって、ホストCPUに依存しないでシーケンス制御とループ制御の連係がとれ、複雑な制御を容易に行うことができる。

4) 制御プログラムのメンテナンスが容易

第1表で示すように、制御プログラムのメンテナンスに必要なメニューを数多く備えており、品種切換に柔軟に対応できる。

5) アプリケーション・ソフトの作成が容易

アプリケーション・ソフトのうち、画像に関する部分は、GTが独自に受けもつので、ホスト側で画像プログラムを作成および記憶する必要はない。タグ番号による変数の受け渡しだけで、複雑な監視画面を短時間に作成することができる。またPCとの通信に関しては、通信ソフトがサブルーチンとして標準化されており、ホスト側はサブルーチン呼び出しだけで、PCと必要な情報のやりとりが行える。従ってアプリケーション・プログラムの作成は、通常のBASIC言語レベルですべて処理可能である。

1. 3 標準仕様

第2表に、BPCSの基本構成での標準仕様を示す。

1. 4 制御プログラムのメンテナンス

メンテナンス・ソフトは、第1表で示したように3つのメニューから構成される。パソコンを開発ツールとして、すべて対話形式でプログラムの開発、デバッグ、などを行うことができる。

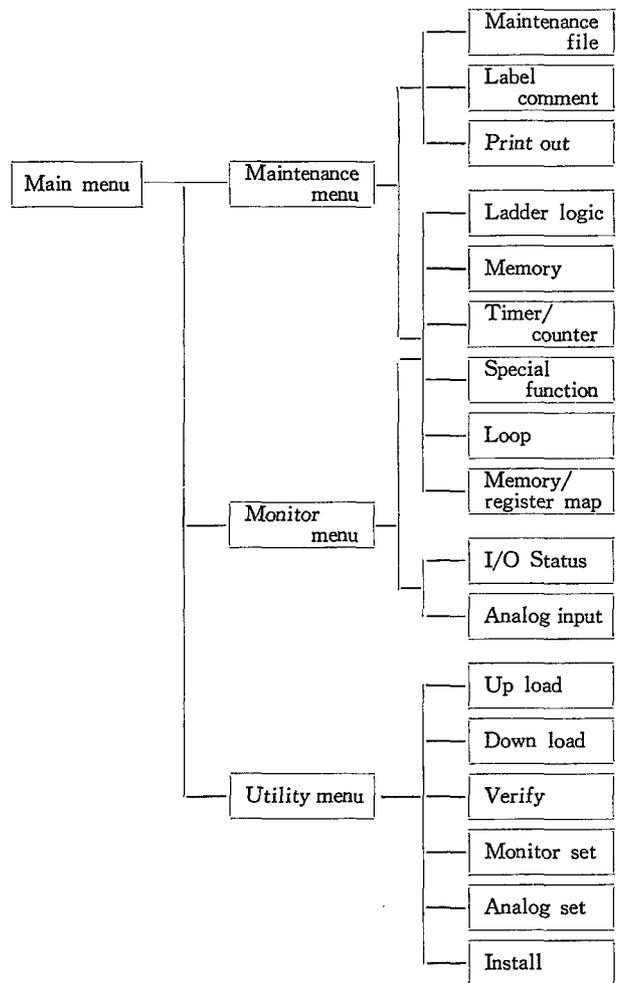
1. 4. 1 メンテナンス・メニュー

PCとオフライン状態で制御プログラムの作成、印刷、登録が行える。プログラムの作成はすべて簡易方式による。写真1は、ラダーロジックによるシーケンス作成画面の一例を示す。画面最下ラインの操作ガイドに従って対話処理ができ、また画面上で作成したシーケンス線図は完成図面としてプリントアウトもできる。

写真2は、制御ループの登録例を示す。温度制御などの制御ループは、YES/NOあるいは数値をブランクに記入

第1表 メンテナンス・ソフトのメニュー一覧

Table 1 Maintenance menu



第2表 標準仕様

Table 2 Standard specifications

Item	Specification	
Memory size	Logic program memory	4K words
	Variable data memory	1K words
	Constant data memory	2K words
Digital I/O	Input	Max. 256
	Output	Max. 256
Analog I/O	Input/Output	Max. 64ch
PID Control	Number of loop control	16
	Sampling period	0.1~1.0 sec

していただくだけでPIDあるいはカスケード制御を組み立てることができる。

このようにして作成したプログラムは、メンテナンス・ファイルとしてディスクに登録する。

生産品種の変更におけるシーケンスの組み替えは、この機能を用いて行うわけであるが、品種が異なっても基本工程が共通な場合も多い。従って、共通した基本工程のシーケンスをブロック化しておけば、生産品種変更に伴うシーケンスの組み替えもさらに容易に対応できる。また、あらかじめ各品種のシーケンスを作成してディスクに登録しておけば、後述するユーティリティ・メニューによって必要に応じてシーケンスの変更ができる。

1. 4. 2 モニター・メニュー

PCとオンライン状態で、各種情報をホスト(パソコン)側でモニターすることができる。

例えば、シーケンスの進行状況、I/O(入出力)のON/OFF状態、タイマ/カウンタの現在値および変数の変化が表示でき、プログラムをデバッグするうえでなくてはならない機能である。また、PIDパラメータ・チューニング機能を有し、オート/マニュアルのモード切替、設定値、バイアス、PID係数、上下限アラーム設定値等の変更もでき、独立した複数のループコントローラとして使用することも可能である。

1. 4. 3 ユーティリティ・メニュー

ホスト側のディスクとPC間でのプログラムの転送、アナログ入力表示の設定、通信方法の指定などを行う。

各生産品種の制御プログラム(シーケンスなど)をあらかじめ作成、登録しておけば、必要に応じてディスクから呼び出し、PCのメモリに転送するだけで制御プログラムが変更でき、生産品種の変更にも柔軟に対応できる。

1. 5 アプリケーション・プログラムの作成

BPCSの運転操作は、20インチカラーCRT(GT)とオペレータ・キーボード(写真4)によるCRTオペレーションを基本としている。

BPCSは、ユーザが自由にアプリケーション・プログラムを構成できることを特長としているが、データ・ロギング機能、プロセス操作機能、各種アナログ情報の表示機能などについては、オペレーション・プログラム(第3表)として標準化している。

特に、温度制御パターン設定機能、仕込制御パターン設定機能は、シーケンスは同様であるが温度あるいは仕込の制御パターンを変更する場合に有効である。

アプリケーション・プログラムを作成するうえで、PCとホストCPU間の通信ソフトはマシン語サブルーチンとしてパッケージされており、また、ホストCPUとGT間の情報のやりとりはタグ番号方式に簡略化されている。

従って、ユーザはBASICプログラムで容易に、かつプロセスに最適なマンマシン・システムを構成することができる。

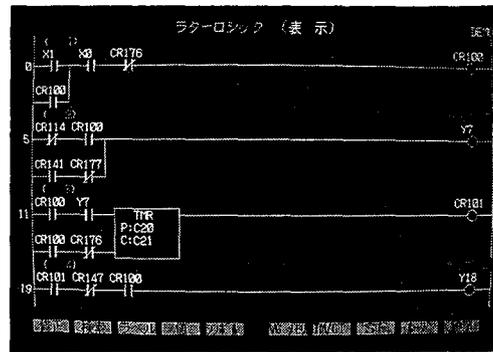


写真1 ラダーロジックによるシーケンスの作成例
Photo.1 Ladder logic

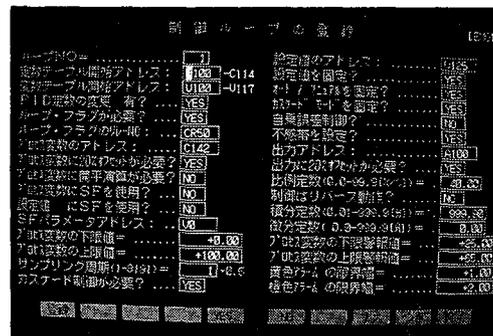
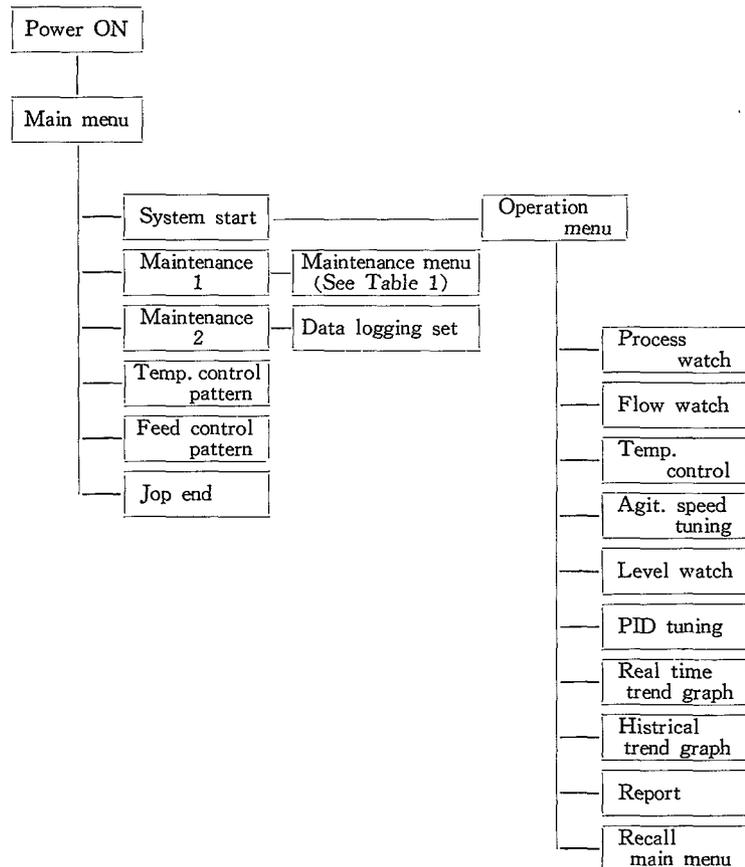


写真2 制御ループの登録例
Photo.2 Register of control loop

第3表 オペレーション・プログラムの標準メニュー
Table 3 St'd operation program menu



2. BPCS の適用例

2.1 模擬設備

写真3は、攪拌ユニット装置の模擬設備である。

本設備は、ガラス製の20ℓ攪拌反応槽（ジャケット付）、熱媒槽、原料槽、コンデンサ、製品槽、テフロン製の配管および計装品から構成され、内液の動きを目で確かめながら制御のシュミレーションを行うことができる。

写真4は、操作盤を示す。

CRT 2画面を標準とし、CRTオペレーションでの操作性、処理速度の向上をはかった。写真（左CRT）は、システム・メンテナンスおよび操作指示ガイド用として、また（右CRT）は運転監視用として用いる。

オペレータ・キーボードは、アスキー・キーボード（パソコンで使用される）と異なりすべてのキーがユーザ定義のできるファンクション・キーであり、オペレータが使い易いように自由に構成できる。また防水、防塵性を考慮したフラット・キー構造で、あらゆる現場での使用が可能である。

以上の設備を用いて、例えばシーケンス制御、温度制御、仕込制御、液面制御、攪拌速度制御のシュミレーション・テストを行うことができ、ユーザ各位の導入検討時にBPCSの機能をより深く理解して頂くべく準備している。

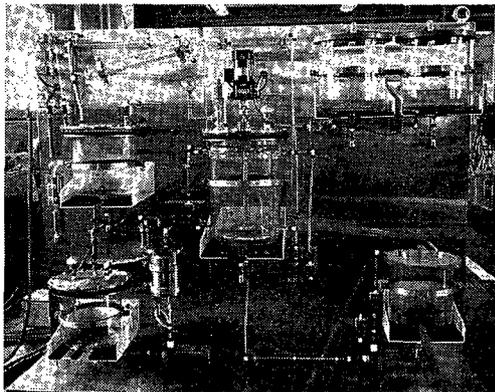
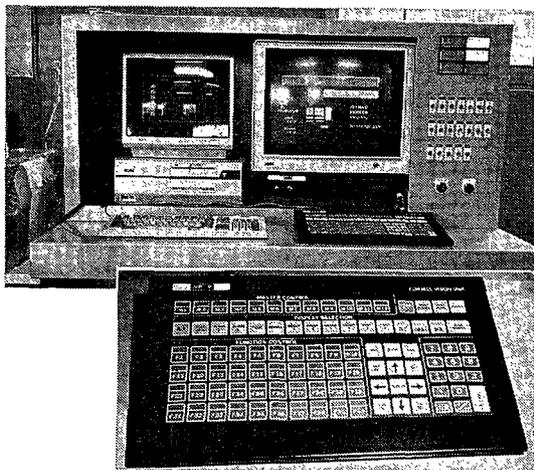


写真3 攪拌ユニット装置（模擬設備）

Photo.3 Demonstration equipment for mixing process



Operator keyboard

写真4 操作盤

Photo.4 Operating system

2.2 模擬プロセスの概要

2.1項の模擬設備による蒸留の模擬プロセスの自動化と制御事例によって、BPCSの機能を順次紹介する。

模擬プロセスの制御項目は、第2図で示すように

- 1) シーケンス制御
温水準備工程から洗浄工程までの8工程の自動化
 - 2) パターン設定による制御
温度制御と仕込制御
 - 3) その他の制御
液面制御と攪拌速度制御
- 以上の項目である。

次に各工程のシーケンス概要について、第3図に基づき説明する。

1) 温水準備工程

攪拌槽の加熱用の温水を準備する。

熱媒槽→ポンプP2→ヒーター弁V7のループで水が循環し、設定温度になるまで加熱され、その後加熱工程が始まるまで一定温度に保持する。

2) A液仕込工程

原料槽Aより弁V1を通してA液を攪拌槽に注入する。仕込量は、槽内に取り付けた3点式フロート型液面計により制御する。また、液レベルに応じてあらかじめ設定した速度で攪拌を行う。

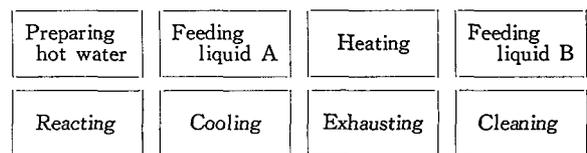
3) 加熱工程

A液仕込終了後、弁V6、V8を開き、弁V7を閉じて温水をジャケット内に注入し、攪拌槽内の加熱を開始する。先程示した時間と温度の設定パターンに従って槽内の温度制御を行う。

4) B液仕込工程

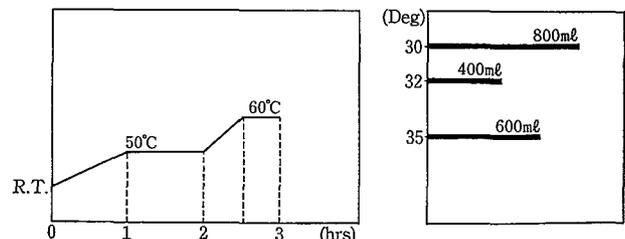
攪拌槽内のA液温度をパラメータとして、あらかじめ設定された量のB液を原料槽Bより弁V2を通して槽内に注入する。

Sequence of demo. process



Temp. control pattern

Feed (B liquid) control pattern



第2図 模擬プロセスの制御項目

Fig. 2 Description of demo. process control

）反応工程

槽内温度が 35°C になると減圧蒸留を開始する。

気開放弁 V 5 を閉じ、弁 V 4, V 12 を開きエゼクタで減圧する。また、コンデンサの却水ラインの弁 V 14 を開く。

）冷却工程

槽内温度が 58°C になると温水のジャケット内注入を停止し、冷却水を弁 V 11 より注して 37°C まで冷却する。また、冷却水は V 10 より排出する。

）液抜、洗浄工程

冷却後、攪拌槽内液を製品槽 D へ移送し、の後槽内洗浄と次工程の準備を行う。

3 シーケンス・プログラムの作成例

以上のような工程を自動化したまたは制御す

ためには、シーケンス制御とループ制御が一体となった複合的な制御が柔軟にできるものでなくてはならない。

BPCS では、P C がこの役目を果たす。

一連の動きを順次行わせていく「シーケンス制御機能」、度、圧力、流量などをあらかじめ決められた時期に決められたパターンに従って制御する「ループ制御機能」、各演算処理を行う「演算機能」を有し、上位コンピュータ依存しないで、シーケンス制御とループ制御が一体となった制御を行うことができる。また、各機能はそれぞれ独立した CPU によって作動し、しかもシーケンス・ロジック上で連携することができるので、高速かつ複雑な制御へ対応も可能である。

第 4 図に、模擬プロセスで作成したシーケンスの中か、基本的なパターンを数例紹介する。

例 1 はタイマ機能によるタイミング例を示す。

タイマの設定値の単位は 0.1 秒で、1 つのタイマで最大分までの計時が可能である。

様な機能にカウンタがある。

例 2 は、S F (スペシャル・ファンクション) 機能によるシーケンスとアナログ制御の最も簡単な組み合わせ例である。モータ ON の信号を受けて、設定回転数に相当する制信号(4~20mA あるいは 0~20mA) を出力する。

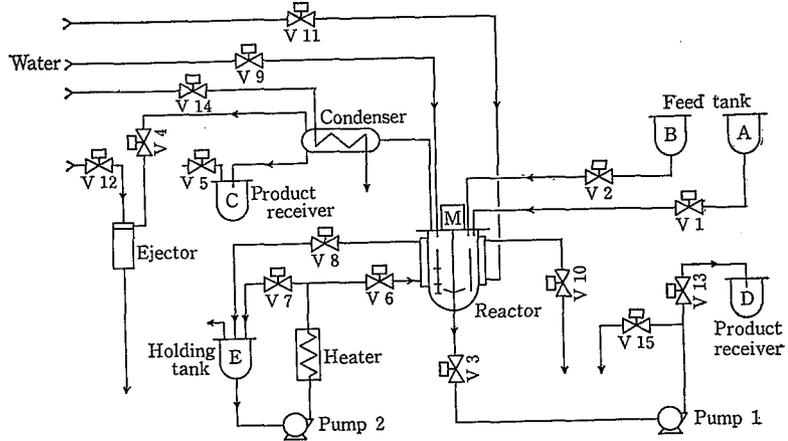
このような S F 機能が 16 種類サポートされており、シーケンス、ロジックとアナログ制御の組み合わせはこの例のように非常に簡単である。

例 3 は、アナログ入力値を設定しきい値と比較して、入値 \geq しきい値となった時点で ON 信号を出力する例である。入値 $<$ しきい値の設定もちろん可能である。

このような制御プログラムは、1.4 項で述べたメンテナンス機能を用いて作成することができる。

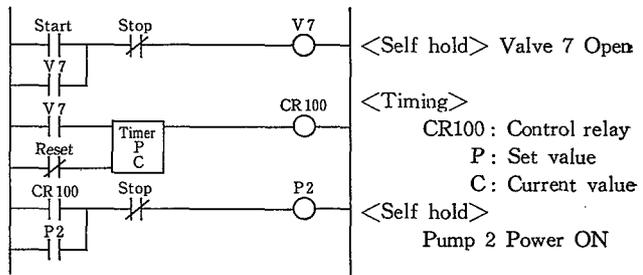
4 オペレーション・プログラムの紹介

バッチプロセスの運転を自動化すると、従来の現場確認式から遠隔地にて計装システムを通じて判断する方式になる。従って、現場操作以上のマン/マシン・コミュニケーションをはかる必要がある。

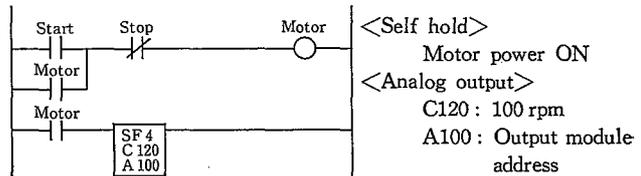


第 3 図 プロセス・フロー図
Fig. 3 Flow sheet

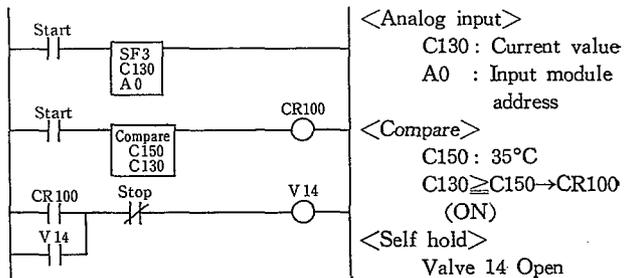
ex. 1 V7 (open) → P2 (ON)



ex. 2 Motor (ON) → Mixing at 100 rpm



ex. 3 Contents temp. >35°C → V14 (open)



第 4 図 シーケンス・プログラムの作成例 (第 3 図参照)
Fig. 4 Basic pattern of sequence program (ref. Fig. 3)

それには、CRT にアナログ量を表示したり、プロセス・フローを表示しバルブの開閉を確認したり、またその画面情報からプロセスを操作したりする CRT オペレーションが重要となる。

ここでは、標準的な CRT オペレーションを数例紹介する。

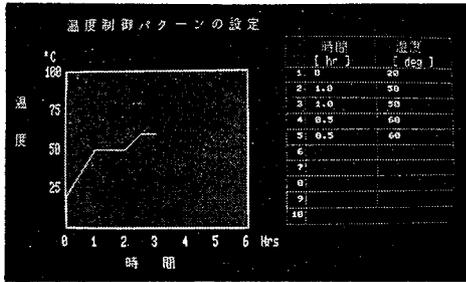


写真 5 温度制御パターンの設定機能
Photo.5 Temp control pattern set

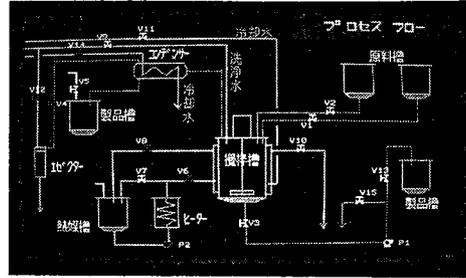


写真 7 フロー表示
Photo.7 Flow display

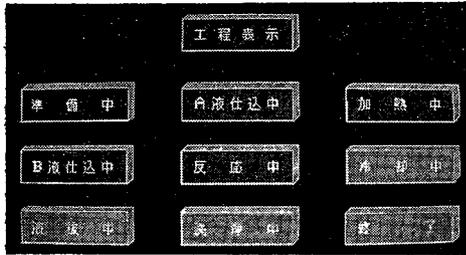


写真 6 工程表示
Photo.6 Process display

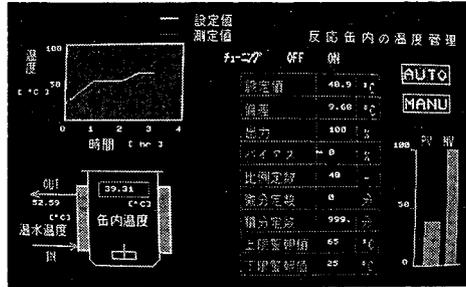


写真 8 温度管理画面
Photo.8 Temperature management

1) 温度制御パターンの設定 (写真 5)

右表に制御したい温度パターンをブレイクポイントの時間と温度で入力する。左図に入力した制御パターンが図示される。入力値は自動的に PC に送信され、あらかじめ決められたシーケンスと連係して、プロセス温度のパターン制御を行うことができる。標準で、ブレイクポイントは 10 点である。ホスト CPU は、PC のメモリに対してブレイクポイントを転送するだけで実際の制御には関与しない。システム・スタート以前であれば、何度でも設定変更は可能である。

変更頻度の高いパラメータに対しては、このような機能を準備することによって、オペレーターが現場サイドで容易に対応することができる。

2) 工程表示とフロー表示 (写真 6) と (写真 7)

工程の進行状態およびバルブの開閉状態を色変化で表示し、運転状態の確認ができる。

従来のグラフィック・パネルでは、若干の仕様変更に対処することも困難であったが、GT ではその心配は不要である。また、GT の採用で画面コストを意識する必要がないので、ユーザの希望する監視画面を構成することができる。最大 100 画面程度まで可能である。

3) 温度管理 (写真 8)

特に重要なパラメータに関しては、このような集中管理画面を設定することができる。

左上図は、温度制御設定パターン・グラフ (白線) に対して実測値を赤線でトレースしたヒストリカル・トレンド・グラフである。

左下図は、時々刻々に攪拌槽内の温度とジャケット内の温水温度を示すリアルタイム表示である。

そして右表は PID パラメータ・チューニング画面で各制御パラメータの変更ができる。バーグラフの PV は制御

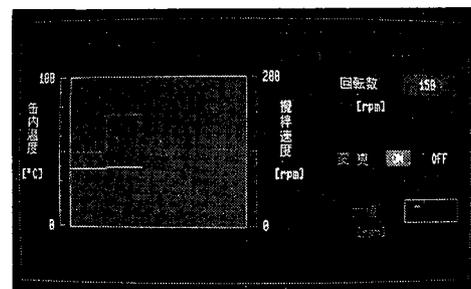


写真 9 攪拌速度制御
Photo.9 Agitating speed control

量, MV は操作量の変化を示す。

4) 攪拌速度制御 (写真 9)

攪拌速度と各種パラメータ (温度, 粘度など) の関係をリアルタイム・トレンドで監視することができる。また、シーケンス上で設定した攪拌速度を任意に変更することができる。

5) 日報とトレンドグラフの作成

BPCS では、初期設定したサンプリング周期でデータを集録するロギング機能を有している。

サンプルしたデータはディスクに保存し、必要に応じてトレンド・グラフや日報としてプリントアウトできる。

むすび

以上、紹介した BPCS は、ますます多様化していくファインケミカル部門において、ユーザニーズに答えられるような反応機を提供していくための一つのアプローチと考えている。

今後、反応機自体の機能を高めるようなメカトロ化とともに、本当に使いやすい自動・制御システムの確立に向けて努力する所存である。

生酒製造用限外汙過装置

The Ultrafiltration Equipment for Production of Non Pasteurized SAKE

(化)第2製造部 設計第2課
畑 富 平
Tomihira Hata

We developed the ultrafiltration equipment for production of non-pasteurized sake.

This paper introduces regarding the outline of the equipment.

Also, we describe the characteristic of non-pasteurized SAKE to be produced.

まえがき

1982年頃より、清酒愛好家の中で、生酒が愛飲され「お酒白書」一国税庁一まとめによると年々伸びてきている。現在市販されている生酒は、生酒と生貯蔵酒の2種類である。酒造会社では、香り、味等がよい生酒を主に製造したいが、生酒は常温にて保存すると「ムレ香」、「甘だれ」等の香味の劣下を生じるため、冷蔵保存並びに冷蔵流通の必要があるため、現時点では生産量および販売面で制約がある。そこで、酒造各社は、常温保存並びに常温流通可能な生酒の製造方法を研究開発中である。

今度、当社はダイセル化学工業㈱と共同で、常温保存また流通の出来る生酒の製造装置を開発した。この装置の性能を、大手酒造メーカーである某社でテスト運転した結果、味、香り、成分等も目標値をクリアーし、かつ、製造能力も経済ベースにあることが明らかになった。現在、長期保存テストも終了し、実装置の製作並びに販売出来る体制が整ったので、この装置の概要につき紹介する。

1. 清酒並びに生酒の特長

清酒の製造工程の概略を第1図に示す。蒸米に麴を加え醸酵させ、出来たもろみを圧搾し、生酒と酒粕とに分離する。この生酒に香りと味の調整並びに脱色を目的に粉末の活性炭を加え、その後、珪藻土等の汙過助剤を加えて汙過する。次に、汙過した生酒中の残存酵素の失活と殺菌を目的に、約65°Cに加熱するこの工程を「火入れ」と呼ぶ。この作業を行い、一定期間貯蔵した後酒に活性炭とオリ下げ剤とを用いて、再度、香りと味の調整並びに脱色、除蛋白を行う。その後、酒中の活性炭や汙過助剤等、不溶性微粒子を除去する、仕上げ汙過を行い、アルコール濃度を調整し、ビン詰時に再び約65°Cで「火入れ」したものが清酒である。したがって、清酒は醸酵から出荷されるまでに最低2度の「火入れ」を受けるので、生酒本来の香り、味等が消されるといわれる。一方生酒は清酒製造工程の中で、この「火入れ」を全く受けなため、酒本来の香りや、味が保持される。

しかし、「火入れ」を行っていないため、酵素活性が残存し、品質劣化が著しいために冷蔵保存並びに冷蔵流通が必要となる。貯蔵前の「火入れ」工程を行わず、低温で生酒を貯蔵し、ビン詰時に「火入れ」を受けたものが現在常温流通されている、生貯蔵酒である。

今度、当社がダイセル化学工業㈱と共同で開発した装置

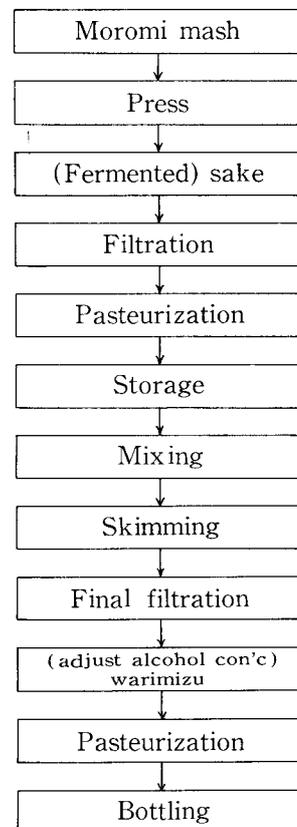
を用いて、製造された生酒は、これ迄の清酒に比べて、一切の「火入れ」工程が不要となるため、香りは変わらないが、味がマイルドになり常温保存並びに常温流通が出来る特長がある。

2. 生酒製造用装置の概要

今度、開発した装置は、ダイセル化学工業㈱の特製限外汙過膜モジュールを使用し、当社の食品並びに医薬機器製作設計技術を生かした構造を持っている。

2.1. 限外汙過膜とその特長

限外汙過とは、液中に混入している微粒子を膜を用いて媒体を分離する方法の一つである。膜を用いて分離する方法の中で、代表的に知られているのは、1) 精密汙過



第1図 清酒の製造過程

Fig. 1 Process of the pasteurized SAKE

(microfiltration), 2) 限外濾過(ultrafiltration), 3) 逆浸透(reverse osmosis)である。限外濾過は使用される膜の目の大きさが、数Åから数百Åの範囲といわれている。この限外濾過の特長として、次の事が挙げられる。

- 1) 相変化を伴わないため、エネルギー効率が低い。
- 2) 加熱する必要がないので、有効成分の失活、変性、揮発損失がない。
- 3) 希釈することなく高濃度のままで分離が出来て、後工程が容易である。
- 4) 操作が単純であり、安全に省力化を計ることができる。逆浸透とは、明確に区分できない面があるが、分離分画する対象となる粒子、分子の大きさと、各方式との濾過の位置づけを第2図¹⁾及び第3図に示す。

また工業的に使用されているモジュールには、チューブラー型、スパイラル型、平膜型および中空系(ホロファイバー)型の4種類がある。その特長を第1表²⁾に示す。

2.2. 限外濾過膜の選定

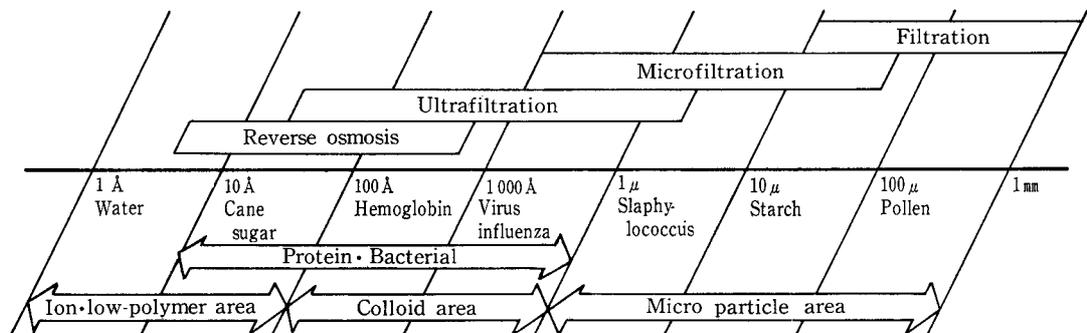
限外濾過膜の選定にあたって、注意すべき点としては次の事項がある。

- 1) 材質としては、生酒の品質に悪影響を与えないこと。すなわち、香り、味、色度等の官能テスト並びに使用する薬品に耐えること。
- 2) 分子分画性としては、生酒中に存在する火落菌、酵母及び雑菌などを確実に阻止する分画性を有すること。ただし生酒の分画性は膜材質にも影響するといわれている。
- 3) モジュールとしては、生酒製造中に膜の目詰りによる濾過効率の低下が少なく、濾過後の洗浄性並びに殺菌処理が容易であること。またコストが安いモジュールであることが望ましい。

当社では、これらの点を考慮して、中空系(ホロファイバー)型で、材質は高温殺菌も可能なポリエーテルスルホン製を選定し、使用している。

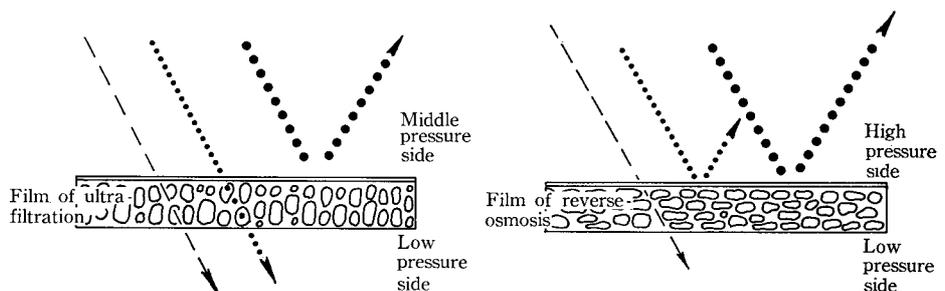
第1表 各種膜タイプの特長
Table 1 The character of various filter membranes

Type	Density of packed films	Application for treated water	Running cost	Maintenance	Sanitation
Hollow-fiber	◎	◎	◎	○~◎	△
Tubular	△	◎	△	○	◎
Spiral	○	○	○	△	△
Plate film	○~△	△	△	△	○



第2図 粒子と濾過法の位置づけ
Fig. 2 Relation of the filtration methods and particles

第3図 限外濾過法と逆浸透法の相違
Fig. 3 Difference of the ultrafiltration and reverse osmosis filtration



このモジュールは内径、0.5 mm の中空糸を6400本束ねたもので、膜面積は、2.7m²である。中空糸膜の構造は、内側が緻密なスキン構造で、外側が約0.5 μmの外孔質構造となっている。中空糸の断面を写真1に示す。このモジュールを使用した生酒製造テストで、材質、分子分画性とも良好であることを確認している。

2.3. 装置の構成 (テスト機)

装置の構成は、上記のホロファイバー型モジュール、サニタリー仕上のポンプ、バルブ、流量計、配管等の組み合わせである。モジュール以外は全てオーステナイト系ステンレスを材料として使用している。このテスト装置の外観を写真2に示す。生酒製造に用いる装置材料であるオーステナイト系ステンレスでも、酒中に鉄分が溶解するため、サニタリー仕上の表面研磨をしても不十分な場合がある。酒中に鉄イオンが溶解すると、酒が褐色に着色するとともに、味、香り等にも影響を与える。当社ではこの鉄イオンの酒中への溶け込量を極力おさえるため、ポンプ、バルブ、配管等の接液部全てについて特殊表面処理する技術を持っている。この特殊表面処理効果の一例を第2表に示す。

第2表 清酒に対する各種表面処理の鉄分溶出量テスト結果
Table 2 The result of Fe⁺⁺ solubility regarding various surface treatment for pasteurized SAKE

Material	Grade of treated surface	After treatment	Concentration of Fe ⁺⁺ (ppm)	
			40h	72h
SUS 304	Non	Non	0.70	—
〃	Acid pickling	Non	0.27	0.20
〃	〃	Passive state	0.11	0.13
〃	#320 buffring	Non	0.30	—
〃	〃	Passive state	0.13	0.12
〃	Special surface treatment	Non	0.08	0.07
SUS 316	〃	Non	0.07	0.07

- Remark 1) Non-treated SAKE included 0.058ppm Fe⁺⁺
 2) We used 1 class SAKE and measured Fe⁺⁺ at 20°C
 3) We used the material of pipe shape

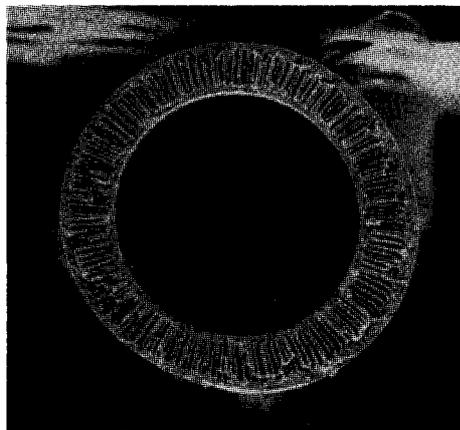


写真1 中空糸膜断面
Photo 1 Cross section of hollow-fiber

酒成分中には鉄イオンが約0.05 ppm以下のレベルですでに溶解している。この鉄イオンが、0.1 ppm以上になると、酒中のデフェリフェリクリシンと錯イオン(フェリクリシン)を作り酒が褐色に変色する。この欠点をおさえる表面処理が特殊処理で、現在国内外の特許申請中である。

一方、装置の自動化計装も組込むことが、可能である。装置の特長としては

- 1) 低い圧力で所定の処理能力を達成する。
- 2) 最適の流速を得ることが容易であり、濃度分極、およびゲル層の影響を最小におさえることができる。
- 3) 逆洗による膜面の洗浄が可能。
- 4) 単位容積当りの有効面積が比較的大きい。ただしモジュールは使い捨てである。

3. 装置の性能

3.1. 生酒の品質

一般に膜の分子分画特性により蛋白除去率が異なるが、膜の材質、親水性、疎水性等の特質によっても、除去される酵素群に差が見られるといわれている。従って、生酒の処理に適した膜を選定するにあたっては、単に分子分画特性のみでなく、その材質や表面処理にも十分注意を払う必要がある。

生酒を常温に貯蔵すれば「甘だれ」「ムレ香」等の品質劣化が生じる「甘だれ」とは、味がくどく、しかもふくらみがなくなり単純な甘味になってしまうことをいう。これは生酒中に残存するグルコアミラーゼにより、味にふくらみを与えるインマルトース等のオリゴ糖がグルコースにまで分解されると共に、酸性カルボペプチダーゼにより、ペプチドがアミノ酸にまで分解されることにより生じる。また「ムレ香」はその原因成分および生成機構共に不明なところがあるが、60°C程度の加熱で生成しなくなることから、酵素が関与していると考えられる。

限外圧過ではこれら「甘だれ」「ムレ香」に関与する酵素類を除去することが目的である。今回開発した装置では、第3表に示すごとく「甘だれ」に関与するグルコアミラーゼ(GAase)や酸性カルボキシペプチダーゼ(ACPase)

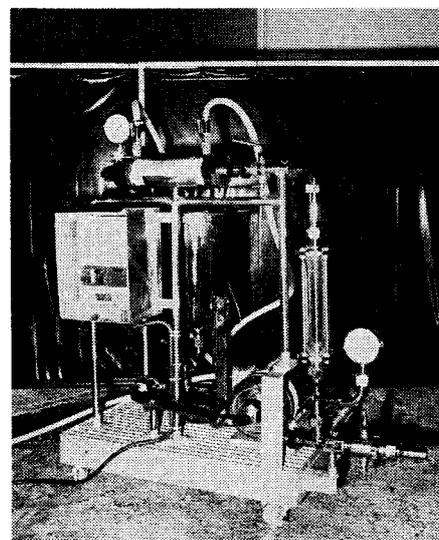


写真2 テスト装置
Photo 2 Testing equipment

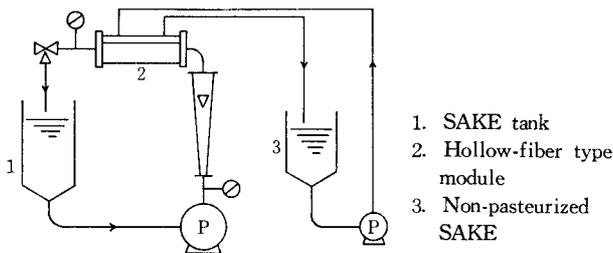
がほぼ完全に除去されている。一方、「ムレ香」に関しては、今の所30°Cで20日間程度貯蔵した後での官能検査で確認する以外に方法はないが、各種の限外濾過膜で発生の有無をテストした結果、蛋白を75%以上除去すると「ムレ香」の発生は認められなかった。当装置は第3表に示すごとく87%の蛋白除去率を示し、十分な「ムレ香」防止能力を持つといえる。

3.2. 透過速度

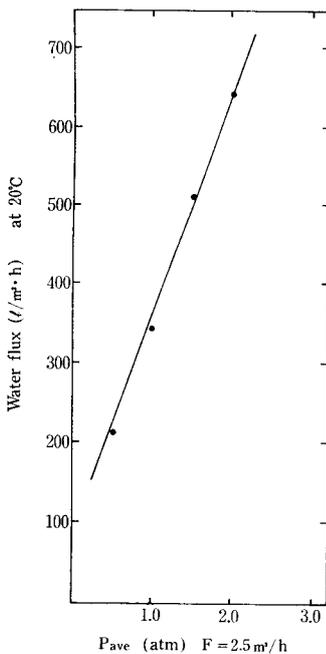
テスト機を用いて、フローシート第4図にしたがい、この装置の水、並びに酒による透過速度のテスト結果を示す。

1) 水の透過速度

テスト条件は水として、20°C純水を使用、水の流量2.5 m³/h、平均圧力は0.5, 1.5, 2.0 atm時の透過速度の測定結果を第5, 6図に示す。図より流量2.5 m³/h時の、操作圧と透過流量は比例関係にあることがわかる。一方、操作圧が一定の時、流量と透過流量の関係は圧力が低い時は曲線関係にあり、圧力が高くなると比例関係になってくる。このことは操作圧がある値をこえると透過速度が比例的に増加するため、このモジュールを使用するうえでは、1 kg/cm²以上の操作圧が効率的である。



第4図 実験装置のフローシート
Fig. 4 Flow sheet of the pilot plant



第5図 水による透過量と圧の関係
Fig. 5 The relation of water flux vs operating pressure

2) 酒の透過速度

水に比べて、酒は成分として、水、アルコール、酸並びに蛋白質(酵素)等を含むため、膜を酒が透過中に、膜の目をふさぐことになり、水の透過速度の様にはならない。

一例として次のテスト条件下における酒の透過速度のテスト結果を示す。

テスト条件が酒の温度5°C、流量2.5 m³/hの時の、操作圧と透過速度の関係を第7, 8図に示す。図より明らかな様に操作圧と透過速度は曲線関係にある。このことは、酒の濾過においては、適性な操作圧で濾過することが効率的であることがわかる。一方このことは膜の目がふさがれることも示していると考えられる。

3.3. 処理前後の酒成分

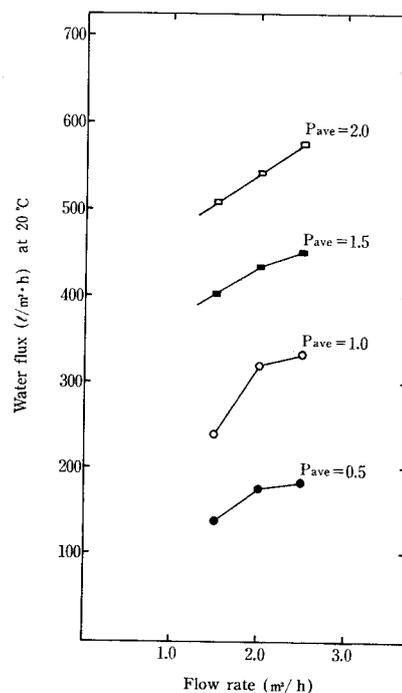
このテスト機を使用して、酒を濾過した時の酒の成分の変化の実例を示す。

濾過条件は、圧力1.4 kg/cm²、流量1.5 m³/hで濾過した。テスト結果を第4表³⁾に示す。

第3表 UF処理による除蛋白・除酵素

Table. 3 Removal rate of the protein and the enzyme by UF treatment

	α -Aase (Unit /ml)	G Aase (Unit /ml)	A Pase (Unit /ml)	AC Pase (Unit /ml)	Protein (BSA) (mg %)
Non pasteurized SAKE	6.0	10.4	36.0	229.8	1.10
UF Treated SAKE	1.1	0.4	0.0	9.0	0.14
Concentrated (non pasteurized) SAKE	18.2	43.1	182.4	1288.2	4.65
Removal rate (%)	81.7	96.2	100.0	96.1	87.3

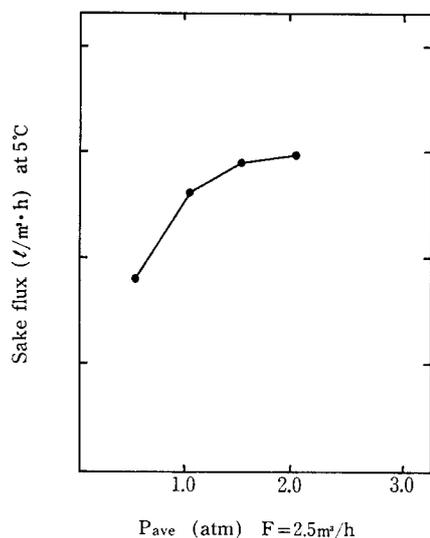


第6図 水による流量と透過量の関係
Fig. 6 The relation of water flux vs flow rate

第4表 テスト製品の成分分析

Table 3 Non-pasteurized SAKE composition analysis

	1) Acid degree (N/10 NaOHml)	1) Amino-acid (N/10 NaOHml)	Alcohol degree	2) Glucose (mg/ml)
Before filtration	1.65	1.63	19.8	20.6
After filtration	1.60	1.56	19.8	19.6



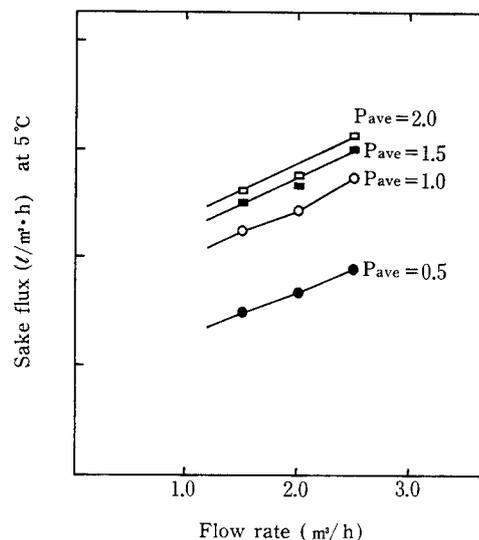
第7図 酒による透過量と圧の関係

Fig. 7 The relation of SAKE flux vs operating pressure

第5表 生酒30°C, 30日保存の成分経時変化

Table 4 The result of changed composition after preservation of non-pasteurized SAKE in 30°C×30 days

	Glucose	Amino-acid	Acid degree
Before storage	19.6	1.56	1.60
After storage	20.5	1.68	1.54



第8図 酒による流量と透過量の関係

Fig. 8 The relation of SAKE flux vs flow rate

酸度とアルコール濃度はほとんど変化がないが、アミノ酸度は少なくなっている。この他の、香り、味には全く変化がなく良好であった。

3.4. 処理した酒の保存性

処理後の酒は糖分並びにアミノ酸の増大がおこりにくいことがいわれているが、当社のテスト機を用いた時の結果を第5表³⁾に示す。30°Cで30日間保存時の表より、処理後の酒のアミノ酸、並びにグルコースの増加がほとんどおこらない。このことは、処理後の酒の保存性がきわめて良好であることを示している。

むすび

以上のように実験室規模のテストからはじまり、テストプラントにて酒の膜処理前後の、官能、酒質、透過速度量並びに保存性のテスト結果を得ている。当社ではこの結果より、実用上問題なく、安心してご使用いただくと考え

ている。一方酒造メーカー各位の酒質には、独得の風味並びに成分があり、これらの酒質を保持することが要求される。したがって、安心して、ご採用いただくためには、予備テストしていただくことをおすすめしたい。

当社では、上記と同様のテスト機を用意しているので、ご利用いただくことを希望する。

本稿がユーザー各位が生酒製造装置を選定される際のご参考になれば幸いです。

〔参考文献〕

- 1) 水原, 産業機械59-9号, P38
- 2) ワインセミナーテキスト最新の醸造技術, 昭和60年7月, P47
- 3) 近藤ら, J, Brew, Soc, JAPAN VOL, 79, No. 2, P142~143, 1984

上水道における高度処理

Advanced Treatment in Water Supply System

(環)製品開発室
 三原 恒 美
 Tsunemi Mihara
 西尾 弘 伸
 Hironobu Nishio

Unusual blooms of phytoplankton caused the eerie "freshwater red tide" every year, clogging trouble in cleaning beds, and unpleasant smelling of tap water.

This paper introduces as follows

- 1) Requirement of "tasty water" and "safety water"
- 2) Contaminant materials in water: odor, trihalomethane, ammonia, etc.
- 3) Equipment and process developed by Shiko-Pfaudler Co., Ltd: Intermittent aerohydraulics gun, Intermittent aerated bio-contactors Ozonation-granular activated carbon process.

まえがき

わが国では、水道の普及率が92%を越え、国民にとって水道は日常生活に欠かさない存在となっている。

ところが、全国の急激な都市化や工業化にともない水道水源である湖沼や河川の汚染が進み、特に湖沼では富栄養化による異臭味被害や浄水障害が増加している。また、これまで清浄な飲用水源とみられていた地下水も、トリクロロエチレン等の有機塩素化合物に汚染されていることが判明して、大きな社会問題にもなっている。

このようなことから、「おいしい水」「安全な水」に対する国民の要望はますます強くなっている。また、国民生活が豊かさを増し、嗜好が高級化してきたこともあってか、1ℓ200円（ガソリンより高く、水道水の約2000倍）もする水が、ミネラルウォーターや自然水と称して、デパートやスーパーマーケットなどの店頭にずらりと並べられ、販売されている。

日本の水は、おいしい水としてのミネラルバランスがとれており、諸外国に比べて恵まれているとされてきた。ところが、近年の水源地汚染は、琵琶湖や淀川水系においても例外でなく、富栄養化によるプランクトンの発生などによって、毎年のように臭気が発生している。したがってこ

の水系を利用している1300万人の人々がその影響を受けている。

本稿では、「おいしい水」「安全な水」とはどのようなものか、また、その対象物質は何かなどについて述べ、そのための対策技術の一端に触れてみることにした。

1. 「おいしい水」「安全な水」とは¹⁾

「おいしい水研究会」の報告によれば「おいしい水」と「安全な水」とは、必ずしも一致しない。「安全な水」というのは、健康に悪影響をおよぼす有害物質を含まない水ということであり、当然「おいしい水」の前提条件でなければならない。

しかし「おいしい水」となると、おいしさそのものが個人の味覚による問題であり、個人差が大きく、特に味覚は、生活環境、食生活などによって異なるといわれる。また個人差は別にしても、気象条件やそのときの健康状態、体調、飲む容器や雰囲気、水温などによって異なるといわれる。このように水のおいしさは様々な要件によって左右されるが、一定の水質要件を備えた水は、大半の人がおいしいと感じる。「おいしい水」とはこのような水ということになる。

1.1 水の味に影響をおよぼす水質要素、条件

塩類等を全く含まない水はおいしいものではない。水の味は、水に含まれる成分によって決まる。その味に影響をおよぼす水質要素を第1表に示す。

また、おいしい水の条件を第2表に示す。

1.2 「おいしい水」の水質例

おいしい水（ミネラルウォーター）と称されるものの一例を第3表に示した。これをみると、蒸発残留物、硬度は高いものが多いようである。

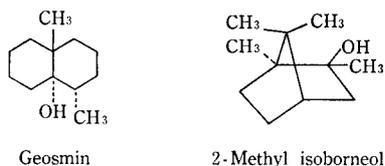
第1表 水の味に影響をおよぼす水質要素
 Table 1 Factor of tasty water

Parameters	Constituents	Contaminant level	
		moderate	excess
Total solids	Ca, Mg, K, Na, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₂	Mild	Bitter Rough Salty
Hardness	Ca, Mg		Excess: Hard and persistent Less: Light and flagging
Free CO ₂	CO ₂	Refreshing	Stimulating
KMnO ₄ consumption	Organic matter		Rough
Odor	Various odor from the water source		Moldy, Earthy Musty, Rooty
Residual chlorine	Cl ₂		Chlorine odor
Temperature		<20°C	

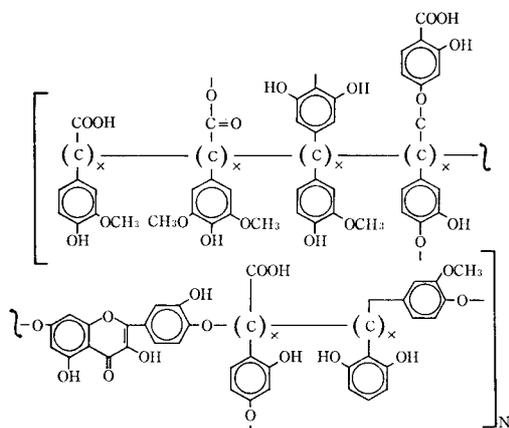
Parameters	Recommended level mg/l
Total solids	30~200
Hardness	10~100
Free CO ₂	3~30
KMnO ₄ Consumption	<3
Odor	<3 (TON)
Residual chlorine	<0.4
Temperature	<20°C

第2表
 おいしい水の水質要件
 Table 2
 Tasty tap water quality standards

TON: Threshold odor number



第1図 カビ臭物質の化学構造
Fig. 1 Chemical structure of musty materials



第2図 フミンの構造
Fig. 2 Chemical structure of humic substances

2. 「おいしい水」「安全な水」のための処理対象物質

安全でおいしい水を得るために、在来の方法に加えて処理（高度処理）を必要とする物質の主なものについて次に述べる。

2.1 異臭味……かび臭物質

毎年夏になると、プランクトンの異常発生によってかび臭が発生する。「おいしい水」を一番阻害しているのがこのかび臭である。このかび臭の原因物質はジオスミンおよび2-メチルイソボルネオール (2-MIB) で、どちらも第1図に示すような二環性の化学構造を持ったイソプレノイド化合物である²⁾。これらのかび臭物質は、放線菌や藍藻類である *Phormidium*, *Anabaena*, *Oscillatoria* という水中微生物が増殖する際に、代謝産物として生成されると考えられている。

これらの物質は、ほんの微量で臭気を感じ、その限界濃度は10~15 ng/l (mg/lの100万分の1) といわれている。琵琶湖などでプランクトンの異常発生が起こると、これらの物質が数十 ng/l から、多いときは数百 ng/l のものが流出してくるのである。

2.2 トリハロメタン

1974年、米国ニューオリンズ市の浄水中に存在する有機物質が、発がん性の可能性があるという米国EPAの報告に端を発し、水道水中の有機物に関する研究が広く行われるようになった。その結果、有機塩素化合物の中のクロロホルム (CHCl₃) をはじめとする、ブロモジクロロメタン (CHBrCl₂)、ジブロモクロロメタン (CHBr₂Cl)、ブロモホルム (CHBr₃) などのトリハロメタン類が発がん性を有することが明らかにされた。これらトリハロメタン (以下

第3表 「おいしい水」の水質例

Table 3 Samples of tasty water

	Drinking water quality standard	Tasty* water standard	Kobe city water	Fuji water	Rokko water	Yamasaki water	Miyazaki
Total solids mg/l	<500	30~200	122	242	326	286	136
Hardness mg/l	<300	10~100	41.8	81.0	70.5	134	53
Free CO ₂ mg/l	—	3~30	—	—	—	—	—
KMnO ₄ Consumption mg/l	<10	<3	2.2	2.4	2.7	8.9	2.1
Odor TON	not abnormal	<3	ND	ND	ND	ND	ND
Residual chlorine mg/l	—	<0.4	1.0	—	—	—	—
Temperature °C	—	<20°C	17.2	20.0	20.0	20.5	25.2

*Proposed by "Research group on tasty water"

第4表 トリハロメタンの構造式と名称⁵⁾

Table 4 Structural formula of THMs

structural	formula	structural	formula
1. $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Trichloromethane (Chloroform) CHCl ₃	6. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Bromochloroiodomethane CHClBrI
2. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Bromochloromethane CHBrCl ₂	7. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Chlorodiiodomethane CHI ₂ Cl
3. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Dibromochloromethane CHBr ₂ Cl	8. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Dibromiodomethane CHBr ₂ I
4. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Tribromomethane (Bromoform) CHBr ₃	9. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{I} \end{array}$	Bromodiiodomethane CHBrI ₂
5. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Dichloroiodomethane CHCl ₂ I	10. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{I} \end{array}$	Triiodomethane (Iodoform) CHI ₃

THMと略す)の構造式と名称を第4表に示した。

THMは浄水工程で、有機物、アンモニア、鉄、マンガンなどの酸化やバクテリアの不活性化に使用される塩素と原水中に含まれるフミン質 (第2図) などの有機物との反応によって生成されることが見いだされている。これらの

第 5 表 有機化学物質に関する暫定水質基準等³⁾

Table 5 Guideline values of organic chemical constituents of possible health significance

Parameters	mg/l	Remark
Trihalomethane	0.10	Control guideline (tentative)
Trichloroethylene	0.03	
Tetrachloroethylene	0.01	
1,1,1-Trichloroethane	0.3	

THMの前駆物質は、フミン質のように、もともと土壌中に存在するものが大部分であるが、一部は、下水、し尿、工場排水、雑排水等都市より排出される人為的汚濁物質から生成されることが確かめられている。

2.3 アンモニア性窒素、酸化態窒素

アンモニア性窒素は水中の溶存酸素を消費して水質悪化を招くため、塩素などによって酸化が行われる。日本の浄水場では、前塩素処理によりアンモニア性窒素を処理するところが多い。このため、水源の汚濁などによってアンモニア性窒素を多く含む原水は多量の塩素注入を必要とし、それがまたTHM生成の要因にもなっている。

酸化態窒素とは硝酸性窒素と亜硝酸性窒素であるが、アンモニア性窒素が硝化されると酸化態窒素になる。飲料水中の酸化態窒素が多量に存在すると、乳幼児には、とくに悪影響をおよぼすといわれ、その水質基準は10mg/l以下と定められている。

2.4 トリクロロエチレン等有機塩素化合物

高度な分析技術の発達により表流水のみならず、地下水の微量有機化合物による汚染状況が明らかにされるようになり、金属洗剤やドライクリーニング剤等に使用されるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンによる汚染事例が、しばしば報告されるようになった。

厚生省では、こうした汚染物質に対して、水道により供給される水の安全性確保の観点から、第5表に示すような暫定的な水質基準を設定し、水質検査を義務付けている。

(THM:1981年3月、トリクロロエチレン他:1984年2月)

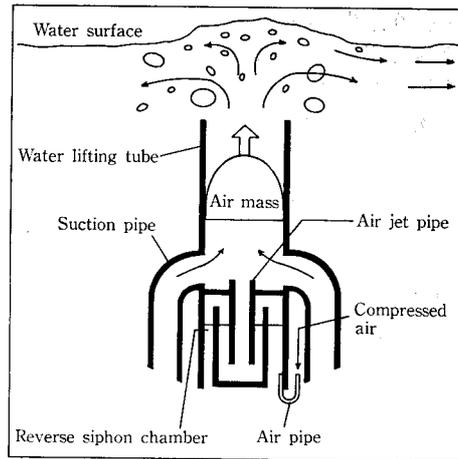
3. 安全でおいしい水造りをめざして

おいしい水造りの対策としては、単に、浄水場における対策だけでなく、水源の浄化対策、さらには発生源の対策にもおよぶと考えられるが、ここでは、水源対策技術としての間欠空気揚水筒、浄水場における前処理技術としての間欠曝気型接触酸化装置、浄水工程でのオゾン、活性炭によるTHM除去技術に触れることとしたい。なお、地下水汚染に対する技術については、本号の別稿を参照されたい。

3.1 間欠空気揚水筒

間欠空気揚水筒は水源対策で注目を集めているもので、貯水池、湖沼等の閉鎖性水域の水質改善に大きな成果をあげつつあり、現在20数カ所に設置されている。

この装置は1961年英国の J. G. Bryan によって考案されたものだが、その動作原理は第3図に示すように、本体下部の空気室にコンプレッサーから圧縮空気を送り、逆サ

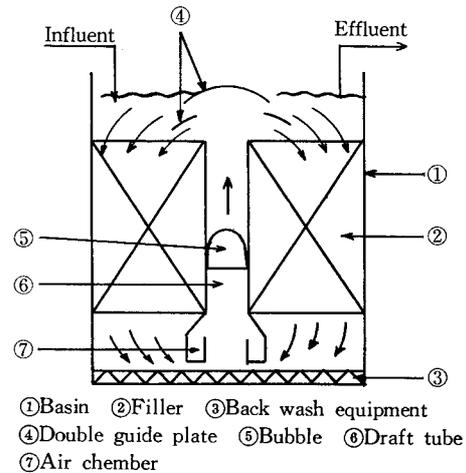


OPERATION PRINCIPLE

- 1) Compressed air is sent to reverse siphon chamber.
- 2) Compressed air pushes down water surface in the reverse siphon chamber.
- 3) When the water surface falls to the lower end of air jet pipe, air in the reverse siphon chamber sprouts in a mass into water lifting tube.
- 4) The air mass rising up water lifting tube acts as piston and water is drawn into suction pipe from the bottom.
- 5) The water sprouted by rising air mass to the water surface is dispersed in a horizontal direction.

第3図 間欠空気揚水筒の動作説明

Fig. 3 Operation principle of Aero-Hydraulics Gun (AHG)



第4図 間欠曝気型接触酸化装置

Fig. 4 Intermittent aerated bio-contactor

イホン作用により、揚水筒内に、ピストン状の空水塊を間欠的に上昇させる。これをくり返すことにより、小さなエネルギーで広範囲の水域に対して垂直流を起し、対流、攪拌を行い、底部の無酸素層に溶存酸素を供給する。また、表層付近のプランクトンを受光層以下の水域に送り込んで、大量増殖を防止する役割をするもので、水道水源における異臭味、赤水、プランクトンの異常発生などの防止に大きな効果を発揮している。

3.2 間欠曝気型接触酸化装置⁶⁾

間欠曝気型接触酸化装置は、先に述べた間欠揚水筒を循環駆動力として薬品などを使用せず、自然の生物的浄化作用の原理をそのまま生かし、ハニカムチューブに形成させ

た生物膜によって行う浄化方法である。この方法によって原水中のアンモニア性窒素や有機物が、チューブ壁面に付着した生物群と接触し吸着酸化、分解されるのである。

装置のメカニズムは第4図に示すように、処理槽、曝気機（間欠揚水筒）、充填材（ハニカム）より構成される。水槽内にハニカムを設置し、中心部に間欠空気揚水筒を、水槽下部に空気逆洗装置を設置したものである。この間欠空気揚水筒は円筒下部より間欠的に空気泡を噴出させて、槽底の水を揚水して表面に拡散させる。水は槽内を慣性力とともに脈動しながら槽内を循環する。揚水筒上部にとりつけられた2段式水流変更板は、円筒内を空気泡と共に上昇した水を、ハニカム表面に均等分散させる役割をしている。また、この2段水流変更板によって、吹込まれた空気泡は変更板に衝突し、飛散と表面拡散により、水に巻き込まれて、原水への酸素供給も効率よく行われる。ブローの風量を制御することにより、間欠曝気の間隔、槽内の循環水量（ハニカム内の流速）を決めることができる。充填材のハニカムは、水質負荷を考慮してセルサイズを選ぶことができると、単位面積当りの接触面積を大きくとれ、循環時における接触抵抗が少ないなどの特色がある。

3. 2. 1 連続式処理との比較

間欠曝気方式と連続曝気方式には次のような相違点が上げられている。

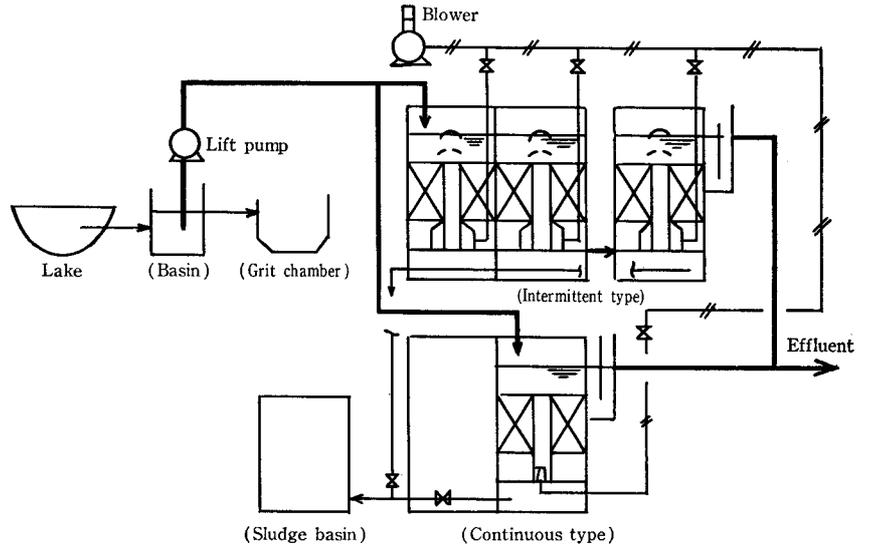
- 1) 従来の連続曝気に比べ、間欠曝気の方が同一曝気量に対して揚水量が多く、そのためハニカム内の循環流速が大きくなり処理効果が優れる。また同一風量に対して揚水量が多いことは省エネルギーとなる。
- 2) 連続曝気方式はハニカム内の循環流速が不均一となり易く、ハニカム全体での処理が難しい。一方、本装置では、2段式水流変更板により均等分散が得られ、ハニカム全体で有効に処理できる。
- 3) 連続曝気方式では、水の浄化の度合によりハニカムの壁面に付着した生物膜が肥大化し、目詰り閉塞を起こすため、定期的に逆洗剥離が必要であるが、間欠曝気方式の場合、ハニカム内を循環する脈動流が適度のショックを与え、生物膜の剥離を促進し、目詰りが起こりにくく、逆洗頻度が少ない利点がある。

3. 2. 2 実験装置の概要

実験装置のフローシートを第5図に示す。本実験では、ハニカム接触酸化槽を4槽とし、3槽を間欠式、1槽を連続式で行った。原水は湖沼から取水し、原水ポンプにより、ポンプアップし、それぞれの処理槽へ供給される。間欠式では第1槽から第2、第3槽へと3段処理となっている。第6表に実験装置の仕様を示した。

3. 2. 3 実験条件と方法

実験は、まず間欠式と連続式の比較を、曝気性能とアン



第5図 実験装置のフローシート
Fig. 5 Flow diagram of pilot plant

第6表 実験装置の仕様

Table 6 Pilot plant design specification

Treatment method	Intermittent type	Continuous type
Reaction tank	3 tanks	1 tank
Tank structure	1m \square ×4m ^H SS	
Tank volume	4m ³	
Filler	honeycomb 13 mm/cell	
Filler volume	2.5 m ³ ×3 tanks	2.5 m ³ ×1 tank
Aeration unit	200 mm ϕ ×2 750 mm	
Blower	0.4 m ³ /min×0.75 kW×0.45 kg/cm ²	

第7表 実験条件

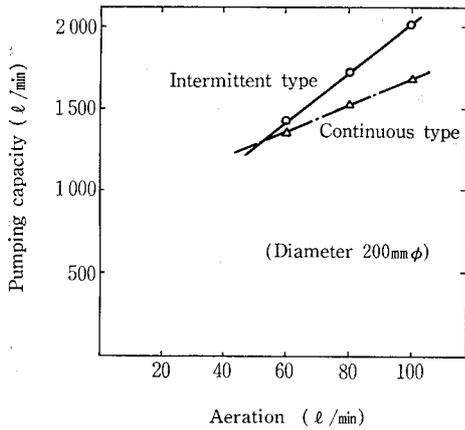
Table 7 Operating parameters

Parameters	
Flow rate	3.5 m ³ /h
Aeration flow rate	3.6 Nm ³ /h·tank
Load/honeycomb	0.47~1.4 m ³ /m ³ ·h
Retention time	1~3 hr

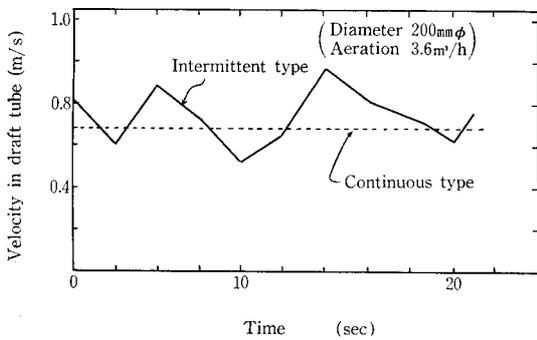
モニア性窒素の処理効果で調べ、次いで第7表に示す実験条件で間欠式だけの処理効果を調べた。分析項目はアンモニア性窒素、臭気濃度、藻類とし、採水は原水および間欠式の各槽で処理水を同時に行った。間欠式と連続式の比較はアンモニア性窒素のみとし、原水および第1槽の処理水で行い、分析法は上水試験法に基づいて行った。

3. 2. 4 実験結果と考察

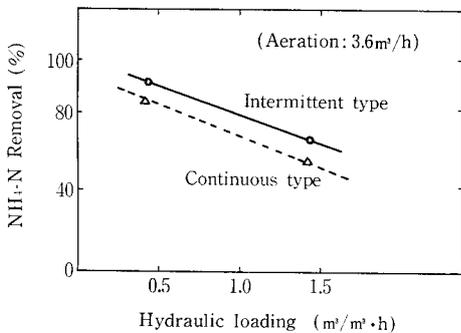
間欠式と連続式の性能比較をするため、揚水筒内の流速を測定し、揚水量を求めた。第6図に曝気風量と揚水量の関係を示した。この図から、曝気風量が一定以上になると、間欠式の揚水量が多くなり揚水効果が優れている。



第6図 曝気風量と揚水量
Fig. 6 Pumping rate



第7図 曝気筒内流速変化
Fig. 7 Velocity curve in draft tube



第8図 水量負荷とアンモニア性窒素の除去率
Fig. 8 NH₄-N removal

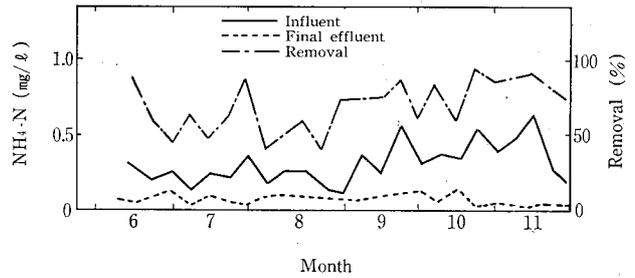
揚水筒内流速変化については第7図に示すように、間欠式では、ほぼ一定のサイクルで脈動が繰り返される。

次に間欠式と連続式のアンモニア性窒素の除去効果についての比較を第8図に示した。間欠曝気の方が優れているのは、連続式に比べて、揚水量が大きいため循環流速が大きくなり、生物膜との接触度合が大きくなるからと考えられる。

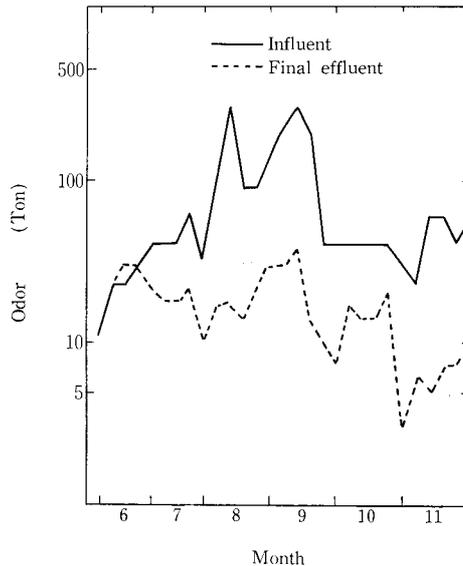
3. 2. 5 間欠曝気方式の処理効果

1) アンモニア性窒素の除去

アンモニア性窒素の硝化は、水量負荷（滞留時間）、曝気量（循環流速）、水温等によって異なるが、本実験では第9図に示すような結果を示した。原水濃度の変化によ



第9図 アンモニア性窒素
Fig. 9 NH₄-N observations



第10図 臭気濃度
Fig. 10 Odor observations

て異なるが、平均除去率は、73.4%と良好であった。

2) 臭気の除去

臭気濃度について、原水と処理水の変化を第10図に示した。臭種はおもに藻臭、青草臭、土臭、かび臭であり、通常、臭気濃度TOは30~60度位であったが、かび臭発生時には200度以上に達した。除去率は最高80.9%であったが、平均的には、70%前後であった。

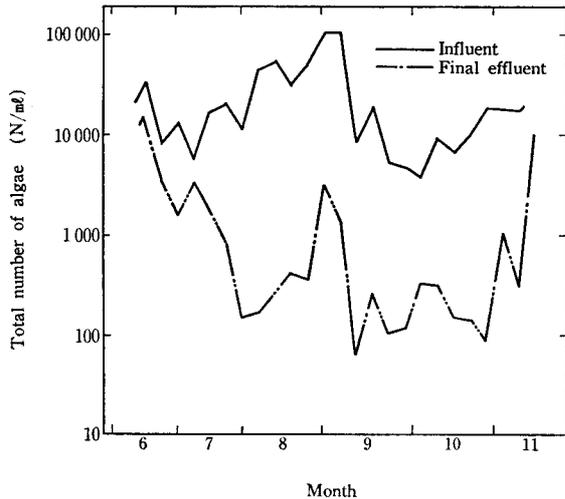
3) 藻類の除去

藻類を含む原水は浄水工程において、砂汚過継続時間を短縮するだけでなく、水に臭味をつける原因となる。藻類総数の除去変化を第11図に示した。その除去率は第12図に示すように、運転の初期を除き、第3槽の出口では85%以上の除去率が得られた。

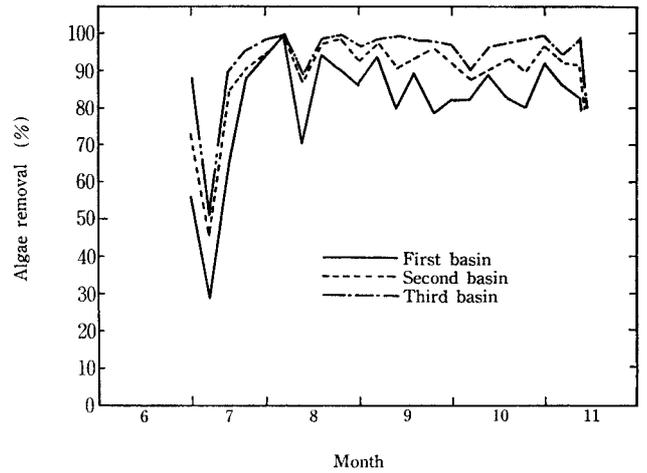
3. 3 THM除去技術について

浄水工程において、塩素を使用しなければ、THMの生成量は、大幅に減少させられる。しかし、塩素の水に対する消毒効果（特にその残留性）は優れており、今、他の代替物におきかえることは難しい。従って、浄水工程でのTHMのある程度の生成は止むを得ないとして、どれだけ生成されたTHMを除去できるか、THM前駆物質を除去できるかが浄水処理における課題であり、高度処理の目的でもある。

今回は、前塩素処理を行った場合の浄水処理工程におけるTHM、さらにオゾン、粒状活性炭処理を行った場合の



第11図 藻類の総数
Fig. 11 Total number of algae



第12図 藻類の除去率
Fig. 12 Algae removal

THMの低減について、実験の一部を報告する。

3. 3. 1 現状の浄水処理工程におけるTHM

淀川水系の原水、沈殿水、沓過水のTHM (THM_{inst}: サンプルング時にすでに生成されているTHM), THM生成能 (THMFP) の経時変化を第13, 14図に示す。ここでいうTHM生成能とは、上水試験法 (1985年版) に基づき、一定の条件で試料の塩素処理を行い生成したTHM量をいい、通常THM前駆物質量の指標とされる。しかし、今回のTHM生成能は、すでに生成されているTHM_{inst}も含まれる。

第13図から分るように、原水のTHMはゼロであるが、前塩素処理を行った沈殿水では、THMが生成され、砂沓過を行った後も数値はほとんど変わらず、砂沓過ではあまり除去されないことがわかる。

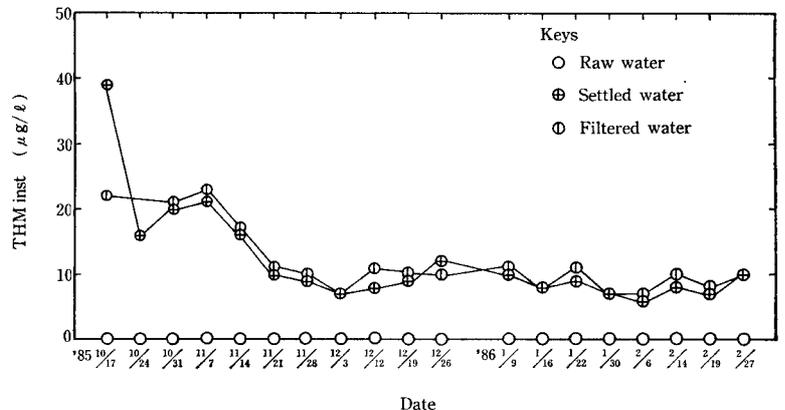
第14図のTHM生成能でみると、原水との数値の差から凝集沈殿で約25%除去されるが、砂沓過では除去されにくいことがわかる。

現状の浄水工程では、THMが多少なりとも生成されるが、これを高度処理を行わずに、低減化を計ろうとすれば、前塩素処理をやめ、後段に切り替えるプロセスが考えられる。

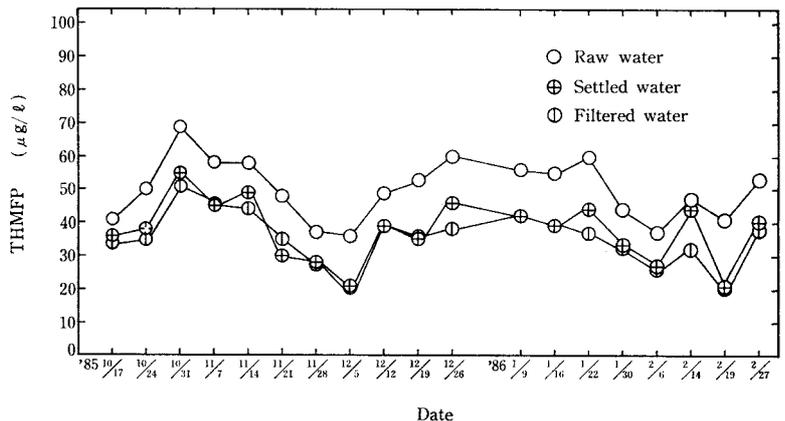
3. 3. 2 オゾン、粒状活性炭によるTHMの低減

淀川水系の処理水についてオゾン、粒状活性炭(GAC)によるTHMの低減化実験を行った。

第15図に、その実験フローシートを示した。フローは、A, B 2系列を設け、A系列はオゾン+粒状活性炭処理、



第13図 原水、沈水、沓水 THM_{inst} の経時変化
Fig. 13 Variation of instantaneous THM of Raw water, settled water, filtered water



第14図 原水、沈水、沓水の THMFP 経時変化
Fig. 14 Variation of THM formation potential of raw water, settled water, filtered water

B系列は粒状活性炭処理のみとした。粒状活性炭の条件は同じである。実験条件は次の通りである。

オゾン注入率 2 mg/l
粒状活性炭沓過方式 固定層式
粒状活性炭沓過速度 L V = 15 m/h

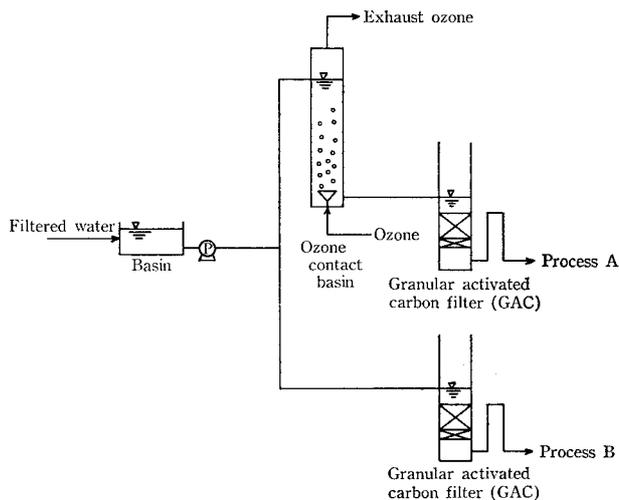
SV=10 1/h

粒状活性炭層高

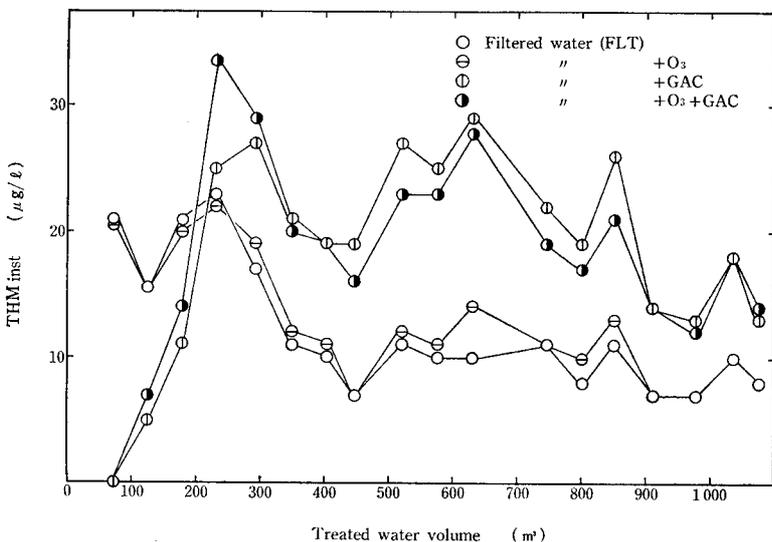
L=1.5 m

第16図にA系列, B系列におけるTHMと積算通水量を示した。この図より, オゾン接触によるTHMの低減効果は認められない。また, THMの粒状活性炭による吸着量は多くなく, 短期間で処理効果がなくなってしまう。また, 吸着効果がなくなると, 流入より流出のTHMの濃度の方が高くなる傾向もみられる。これは活性炭に吸着された流入水中の有機塩素化合物が, 時間の経過とともに加水分解されて, THMを生成することによると考えられている4)。

第17図に, A系列, B系列におけるTHM生成能と積算通水量を示した。この図から, オゾン接触によるTHM生成能の低減にも顕著な効果は認められなかった。THM生成能でみた場合, 活性炭の吸着効果がまったくなくなるまでの通水量は, 第16図でみたTHMにおける効果がなくなるまでの通水量よりかなり大きい。これは, THMよりTHM前駆物質の方が, 活性炭に吸着され易いことを示している。

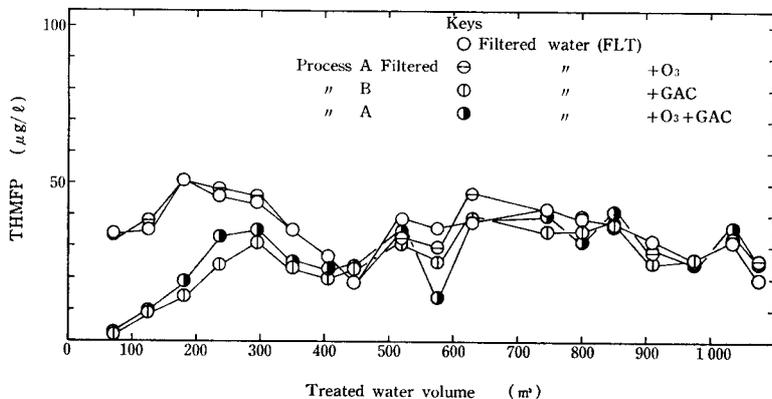


第15図 実験装置フローシート
Fig. 15 Flow diagram of pilot plant



第16図 汙水, 汙水+O₃, 汙水+GAC, 汙水+O₃+GACにおけるTHMinstと通水量との関係

Fig. 16 Relationship with instantaneous THM and treated water volume in FLT, FLT+O₃, FLT+GAC, FLT+O₃+GAC



第17図 汙水, 汙水+O₃, 汙水+GAC, 汙水+O₃+GACにおけるTHMFPと通水量の関係

Fig. 17 Relationship with THM formation potential and treated water volume in FLT, FLT+O₃, FLT+GAC, FLT+O₃+GAC

今回は, 現在の前塩素処理を行う浄水工程について, オゾン, 粒状活性炭によるTHM低減の検討について述べたが, 前塩素処理を行わない場合や, オゾン, 活性炭の別のプロセスについては, 今後の機会にゆずりたい。

むすび

本稿では, おいしい水, 安全な水造りに関して, 技術の一端を紹介するにとどまったが, おいしい水, 安全な水造り, そのための高度処理技術の確立は, 水道事業者ばかりでなく, 水処理メーカーにとっても急務の課題となっており, 当社も各方面の協力を得て, 研究開発を進めており, 今後とも, おいしい水, 安全な水造りのために貢献してゆきたい所存である。

【参考文献】

- 1) 厚生省: おいしい水の水について, おいしい水研究会資料 (1985)
- 2) 佐藤敦久: 水質汚濁研究 Vol. 8, No. 11 (1985)
- 3) 森下忠幸他: 水処理技術 Vol. 26, No. 8 (1985)
- 4) 安藤朝広: 水処理技術 Vol. 26, No. 8 (1985)
- 5) USEPA 編, 真柄泰基監訳: 「飲料水とトリハロメタン制御」公害対策技術同友会, p. 11 (1985)
- 6) 神鋼ファウダー技報 Vol. 29, No. 1 (1985/3)

地下水中の有機塩素化合物の除去装置

Air Stripping Equipment for Removal of Volatile Organics from Ground Water

(環)技術部 計画第1課
 桧山 和成
 Kazushige Hinokiyama
 藤井 督大
 Tokuhiko Fujii

Recently, some ground water supplies have been contaminated with a variety of organic substances, especially several chlorinated hydrocarbon solvents such as trichloroethylene, tetrachloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. Many of these organic substances are volatile relatively, so the removal by the air stripping method is sometimes effective. This presentation will describe the basic air stripping principles and the results of air stripping plant operation programs with a newly developed high efficiency removal system by Shinko-Pfaudler Company which has long experience in the field of gas adsorption technology.

近年、トリクロロエチレン等の有機塩素化合物による地下水汚染が問題となり、各方面で除去技術が開発されている。当社においても、永年にわたるガス吸収に関する技術から、高効率の除去装置を開発したので紹介する。

まえがき

飲み水の発がん性に関する世界中の関心が集まるきっかけになったのは、1974年ミシシッピー川の水を飲料水源とするニューオリンズ市において、水道水からトリハロメタンが検出されたことに端を発する。わが国においては、1983年に八王子市、川崎市および府中市等で水道水源用井戸水から、トリクロロエチレン等が検出され、翌年の環境庁の調査によっても、この地下水汚染は全国的な規模で認められた。関係省庁においてその対策が急がれることになり、1984年2月の厚生省および通商産業省による規制数値は下表の通りとなった。

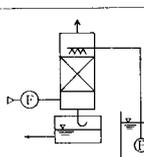
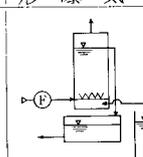
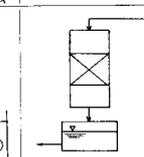
物質名	飲料水基準(暫定)排水基準(地下浸透)	排水基準(公共用水域)
トリクロロエチレン	0.03 mg/l以下	0.3 mg/l以下
テトラクロロエチレン	0.01 "	0.1 "
1,1,1-トリクロロエタン	0.3 "	3 "

このようにして、トリクロロエチレン等3物質に関する通達から2年余り経過し、これらを除去する技術開発が各方面でなされた。揮発性有機塩素化合物を微量に含む水の場合は、空気を液体中に分散させることにより、水中の微量有機塩素化合物を空気中に移行させ、空気中への濃度を高めて系外へ、すなわち水中から大気中へ除去することができる。

水と空気を接触させる方式を曝気というが、曝気法には液、ガスのどちらを分散相にするかによって、液分散型か、ガス分散型に分ける事ができる。

次表にこれらの比較を簡単に示す。

実用的には空気吹込式液分散型充填塔方式が効果的である。

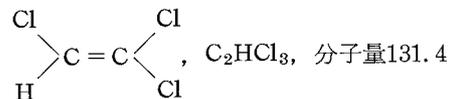
項目	液分散形曝気法	ガス分散形曝気法	吸着法
フロー			
性能	優	良	優
建設費	安価	安価	高価
運転費	安価	高価	高価
設置面積	中	小	大
総合評価	◎	○	△

本稿では、トリクロロエチレン等の性状と、液分散形曝気法について、その除去理論、実験例、実施例および標準装置などについて詳説する。

1. 有機塩素化合物の性状¹⁾

1.1 トリクロロエチレン

1.1.1 構造式、分子式および分子量



1.1.2 化学的および物理的性質

外観：無色の液体

沸点：87°C

融点：-73°C

密度：1.464 g/cm³

水溶性：0.1 g/100 ml (20°C)

揮発性：蒸気圧 57.8 mmHg (20°C)

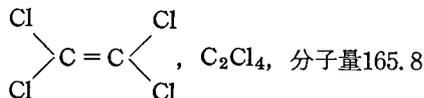
安定性：不燃性、大気中の酸素により酸化され、温度の上昇および紫外線によって著しく促進される。通常の条件のもとでは水による加水分解はない。

1. 1. 3 用途

金属、機械部品等の脱脂洗浄剤。一般溶剤、塗料のシンナーおよびリムーバー、油脂や染料等の抽出剤、フロンガスの製造原料、熱媒体、殺菌剤、医薬品等の有機合成原料。

1. 2 テトラクロロエチレン

1. 2. 1 構造式、分子式および分子量



1. 2. 2 化学的および物理的性質

外観：無色の液体

沸点：121°C

融点：-19°C

密度：1.625 g/cm³

水溶性：0.015 g/100 ml (20°C)

揮発性：蒸気圧 14.4 mmHg (20°C)

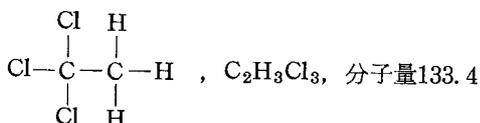
安定性：不燃性、水と接すると徐々に分解してトリクロロ酢酸と塩酸を生成する。強力な酸化剤で酸化される。

1. 2. 3 用途

ドライクリーニング用洗浄剤、金属の脱脂洗浄剤、一般溶剤、セルロースエステルおよびエーテルの混合物溶剤、フロンガス、フッ素樹脂の原料。

1. 3. 1,1,1-トリクロロエタン

1. 3. 1 構造式、分子式および分子量



1. 3. 2 化学的および物理的性質

外観：無色の液体

沸点：74.1°C

融点：-32.6°C

密度：1.336 g/cm³

水溶性：0.09 g/100ml (20°C)

揮発性：蒸気圧 100 mmHg (20°C)

安定性：不燃性、水や金属の存在下で塩化水素を発生させながら分解する。日光の存在下で塩素と反応して、1,1,1,2-テトラクロロエタンと少量のペンタンおよびヘキサクロロエタンを生ずる。

1. 3. 3 用途

金属、機械部品等の脱脂剤、洗浄剤、ドライクリーニング用洗浄剤、抽出溶剤、接着剤溶剤、金属切削油添加剤。

2. 揮発性有機物質の曝気放散の原理

揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるときには、その濃度Cは気相内の溶質の分圧Pに比例するというヘンリーの法則がある。すなわちC=HP、ただし、Hはヘンリー定数である。ヘンリー定数が高いものほど、液相から曝気処理しやすい。

その除去理論について述べる。充填塔内で単位時間に液相から気相に移動する液相中の溶質のモル数は液相中の溶質の減少速度に等しいことから次式が導かれる。

充填高さ、

$$Z = \frac{L_M}{Kx' \cdot a} \int_{x_2}^{x_1} \frac{x_{BM}}{(1-x)(x-x^*)} dx = H_{OL} \times N_{OL}$$

希薄溶液の場合には

$$\text{平衡線} \quad y = mx^*$$

$$\text{操作線} \quad G_i(y_1 - y_2) = L_i(x_1 - x_2)$$

$$\text{移動単位数} \quad N_{OL} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x-x^*}$$

$$= \frac{x_1 - x_2}{(x_1 - x_1^*) - (x_2 - x_2^*)} \ln \frac{x_1 - x_1^*}{x_2 - x_2^*}$$

但し、

Kx' : 相互拡散に対する液相基準総括物質移動係数

a : 充填物の表面積 (m²/m³)

x_1 : 原水中溶質のモル分率

x_2 : 処理水中溶質のモル分率

y_1 : 出口ガスのモル分率

y_2 : 入口ガスのモル分率

x_1^* : 出口ガスと平衡な水中溶質のモル分率

x_2^* : 入口ガスと平衡な水中溶質のモル分率

H_{OL} : 液基準移動単位数高さ (m)

m : 操作線の勾配

G_i : 空気流量 (kg mol/h)

$x_{BM} = \frac{(1-x^*) - (1-x)}{\ln \frac{1-x^*}{1-x}}$ (モル分率)

L_M : 水流量 (揮発性有機物質を含む) (kg mol/h)

L_i : 水流量 (を含まない) (kg mol/h)

3. 揮発性有機塩素化合物の実験装置による除去

実用規模の実験装置により実施した有機塩素化合物除去実験の中から、代表例を示す。

3. 1 長野県鹿島予備水源地トリクロロエチレン等の除去

3. 1. 1 実験方法

実験に供した水源は浅井戸で、その実験装置およびフローを写真1および第1図に示す。浅井戸からポンプにより原水をくみ上げ、充填塔上部から散水する。空気はファンにより下部より上方へ流すようになっている。原水中にトリクロロエチレンは含有されていたが、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンは含まれていなかった。タンクに水溶液をつくり注入ポンプにて定量注入し、井水と混合することにより実験を実施した。実験機の仕様はつぎの通りである。

充填塔 350φmm × 5000^Hmm

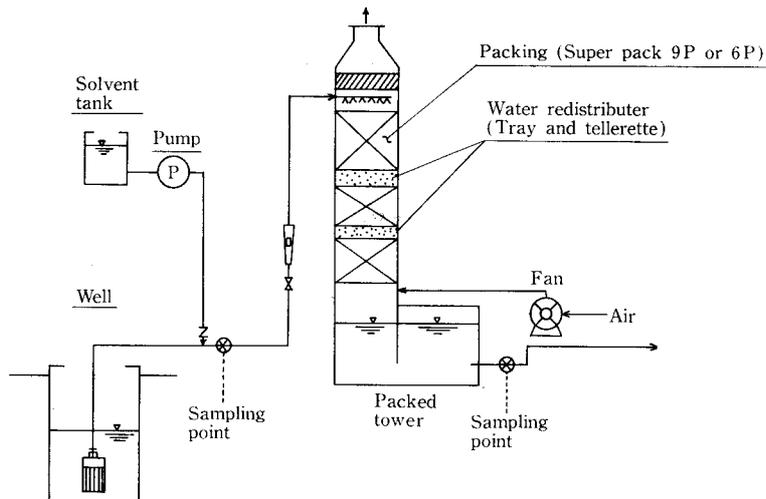
充填材 スーパーパック9Pおよび6P

送風機 15m³/min × 150mmAq × 3.7kW

実験は特長あるデストリビューターの構造を採用した充填塔で、処理水量および空気量を変化させて、原水および処理水をサンプリングし、有機塩素化合物の除去効果を調べた。充填材はスーパーパック9Pと6P、デストリビューターは2段形スノコおよびM形テラレットを採用した。

3. 1. 2 実験結果と考察

充填材およびデストリビューターを、それぞれ2種類変えた場合のトリクロロエチレン等の除去特性を第2~10図に示す。なお、充填塔圧力損失測定結果を第11~13図に示す。本実験においてつぎの知見を得た。



第1図 有機塩素化合物除去実験フロー

Fig. 1 Pilot air stripping system flow for the chlorinated hydrocarbon solvents removal

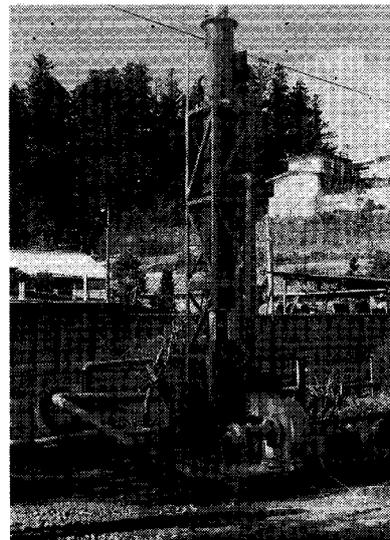
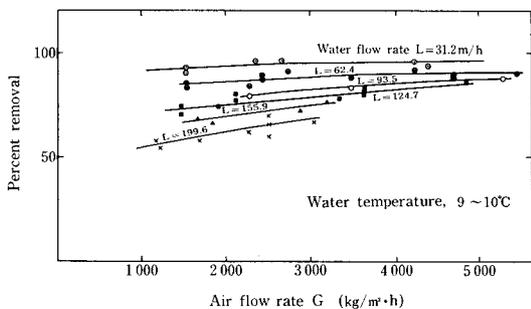


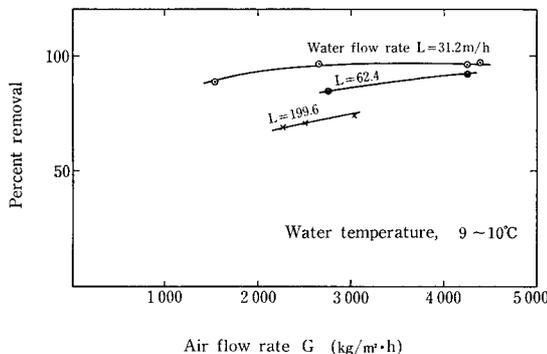
写真1 長野県鹿島予備水源池向

Photo.1 Air stripping plant at Nagano prefecture



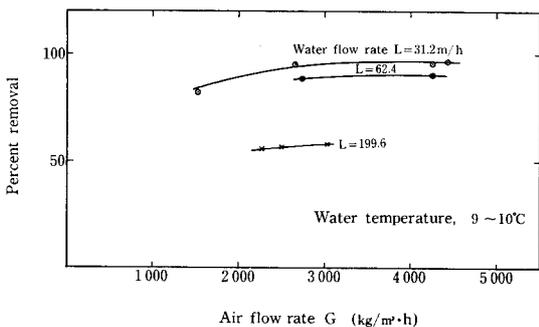
第2図 トリクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)

Fig. 2 Removal efficiency of trichloroethylene (Super Pack 9P 2 stage tray)



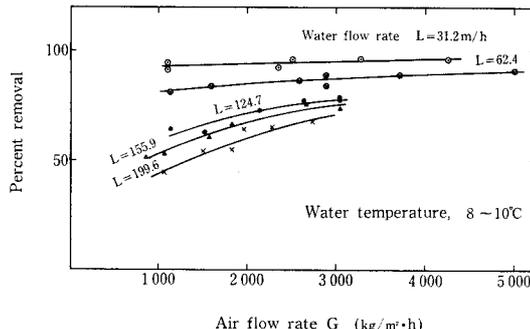
第4図 1, 1, 1-トリクロロエタン除去効果 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)

Fig. 4 Removal efficiency of 1,1,1-trichloroethane (Super Pack 9P, 2 stage tray)



第3図 テトラクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)

Fig. 3 Removal efficiency of tetrachloroethylene (Super Pack 9P, 2 stage tray)



第5図 トリクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)

Fig. 5 Removal efficiency of trichloroethylene (Super Pack 6P, 2 stage tray)

1) 除去率は空気流速の増加および水流速の減少とともに上昇する傾向があるが、ある空気流速以上にしても除去率が上がらない。

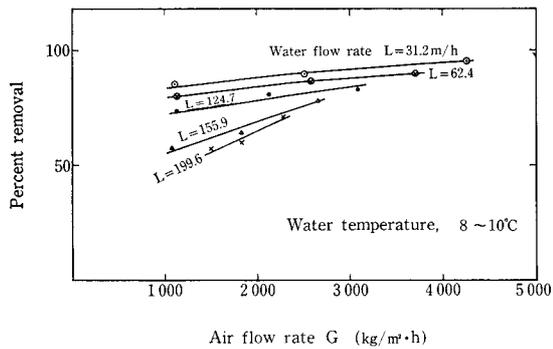
2) 有機塩素化合物トリクロロエチレン他2物質の除去効果に大差はない。

3) 充填材スーパーパック 9 P と 6 P では、除去効果に顕著な差は認められなかったため、圧力損失が小さく、価

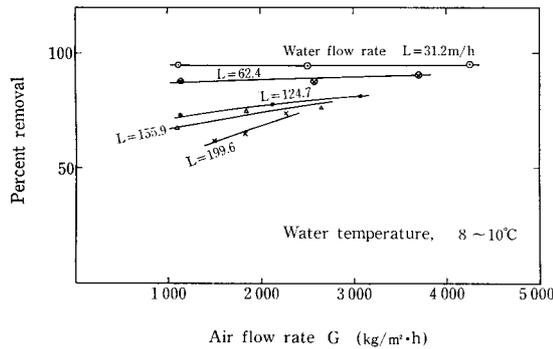
格の安いスーパーパック 9 P を使用の方が経済的である。

4) 充填材の中間にデストリビューターとして、2段形スノコを2個所設けた場合と、M形テラレットの場合の比較では、除去効果に大差はないが、若干スノコの方がよい。

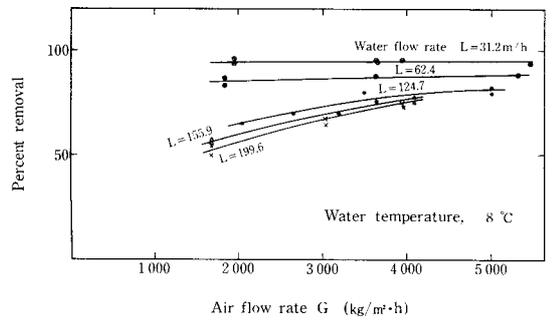
また圧力損失は $L=130$ m/h 位まではほとんど変わらないのでスノコの方が経済的である。



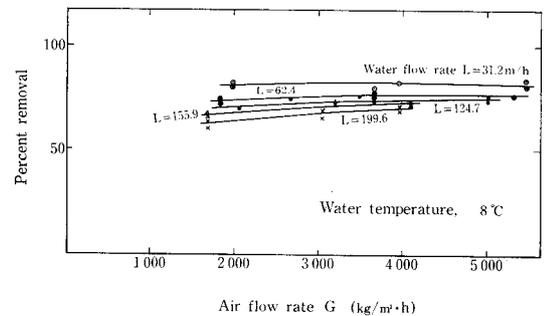
第6図 テトラクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)
Fig. 6 Removal efficiency of the tetrachloroethylene (Super Pack 6P, 2 stage tray)



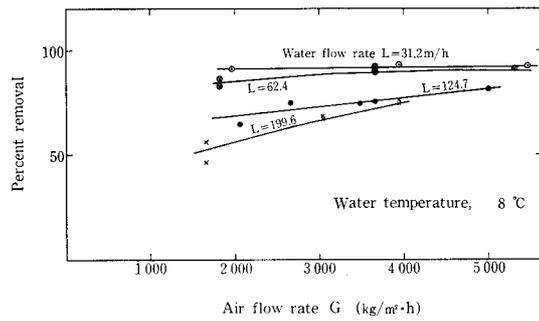
第7図 1,1,1トリクロロエタン除去効果 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)
Fig. 7 Removal efficiency of the 1,1,1-trichloroethane (Super Pack 6P, 2 stage tray)



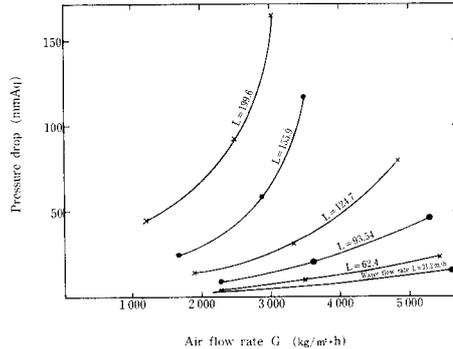
第8図 トリクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 8 Removal efficiency of the trichloroethylene (Super Pack 9P, Tellerette)



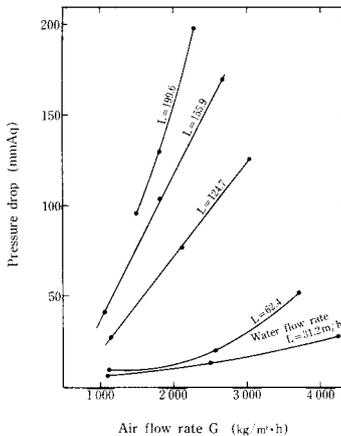
第9図 テトラクロロエチレンの除去効果 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 9 Removal efficiency of the tetrachloroethylene (Super Pack 9P, Tellerette)



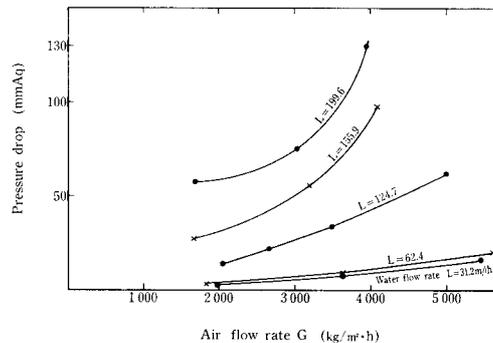
第10図 1,1,1トリクロロエタン除去効果 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 10 Removal efficiency of the 1,1,1-trichloroethane (Super Pack 9P, Tellerette)



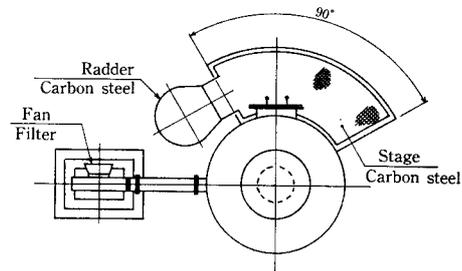
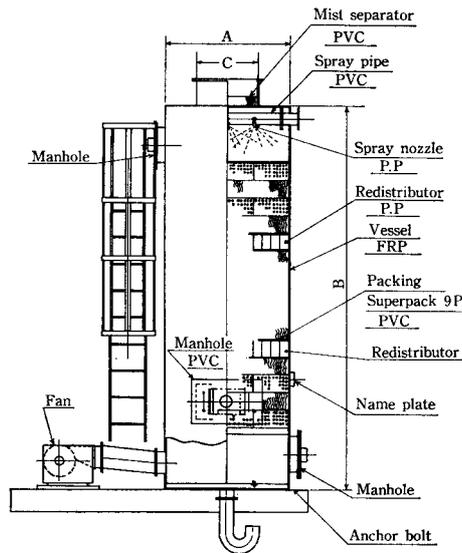
第11図 圧力損失 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)
Fig. 11 Pressure drop of the packed tower (Super Pack 9P, 2 stage tray)



第12図 圧力損失 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)
Fig. 12 Pressure drop of the packed tower (Super Pack 6P, 2 stage tray)



第13図 圧力損失 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 13 Pressure drop (Super Pack 9P, Tellerette)



第14図 標準有機塩素化合物除去装置

Fig. 14 Standard equipment for the chlorinated hydrocarbon solvents removal

第1表 実装置テトラクロロエチレン除去性能

Table 1 Removal of tetrachloroethylene by air stripping

Sampling date	TCE ppb		Percent removal
	Inf.	Eff.	
1985. 5	61	1	98.4
1985. 9	13	0	100
1986. 2	46	0	100

第2表 標準有機塩素化合物除去装置寸法表

Table 2 Standard equipment design criteria for the chlorinated hydrocarbon solvents removal

Number	Maximum water flow rate m ³ /h	Dimension (mm)			Connecting pipe		Fan		Spray nozzle	Operating weight (ton)
		A	B	C	Inf. pipe	Eff. pipe	Air flow rate Nm ³ /min	kW		
1	35	600	5 500	325	80	100	11	0.55	4-32φ	0.3
2	50	700	〃	375	100	125	15	〃	4-38φ	0.35
3	85	900	〃	500	125	150	25	0.75	7-38φ	0.4
4	125	1 100	〃	600	150	200	37	〃	7-44φ	0.55
5	175	1 300	〃	700	200	225	51	1.5	9-44φ	0.7
6	230	1 500	5 700	800	〃	250	68	〃	14-44φ	0.9
7	370	1 900	〃	1 000	250	300	109	2.2	14-44φ	1.3
8	540	2 300	〃	1 225	325	375	160	3.7	24-44φ	1.8
9	640	2 500	5 900	1 325	350	425	188	〃	30-44φ	2.1
10	745	2 700	〃	1 450	400	475	220	5.5	37-44φ	2.5
11	920	3 000	〃	1 600	425	525	271	〃	44-44φ	3.0

4. 揮発性有機塩素化合物の実用装置による除去

前述実験装置での試験結果をとりいれて、最近納入した井水中のテトラクロロエチレンの除去実用装置の運転結果を示す。

4.1 計画仕様

計画仕様はつぎの通りである。
 処理水量 3 000 m³/d
 原水テトラクロロエチレン濃度 1 000 ppb

処理水 〃 5 ppb
 充填塔 2 300φmm × 7 000 mm^H
 送風機 220 m³/min × 40mmAq × 3.7kW

4.2 運転性能

設備は1985年5月に納入した。試運転時、1985年9月および1986年2月の計3回、装置の性能について検討した結果を第1表に示す。原水中のテトラクロロエチレン濃度が計画値よりかなり低いものの、所期の目的は十分発揮されているものと推定できる。なお、性能確認時の原水流量は100 m³/h、空気流量は210 m³/minであった。

5. 標準有機塩素化合物除去装置

S P式有機塩素化合物除去装置を第14図に、標準寸法表を第2表に示す。原水は上部の散水ノズルより充填層へ均一に散水される。充填層には一定高さごとに水再分散装置が内蔵されている。空気は送風機にて下部より吹き込み充填層を水と接触しながら上昇し、ミストセパレーターで水

滴が除去され大気中に排出する。以下にその特長を述べる。

- 1) 水のフラッシング点が高い充填材を採用しているので、水流速は200 m³/m²・hまで問題なく計画できる。
- 2) 充填材は表面積が260 m²/m³、空間率が96.7%と大きいので気水の接触が高効率である。
- 3) 充填層の中間に水の再分散装置を設けているので、水の偏流がおこらない。
- 4) 散水ノズルは、圧力0.1kg/cm²で均一に散水でき、かつ閉塞のおこらないものを使用している。

むすび

以上、水中の有機塩素化合物の曝気放散による除去について述べたが、今後の課題としては、水温の変化による除去効果の変動の検討がある。さらに高効率の充填塔の開発に努力する所存である。

〔参考文献〕

- 1) 社団法人 産業公害防止協会、トリクロロエチレン等適正使用等検討委員会報告書、1985年8月

社内ニュース TOPICS

熱交換器部門を強化—機種拡充とエンジニアリング能力の向上を図る

Promotion of an engineering capacity for various heat exchanger development

当社は各種化学工業用プラントや水処理プラント、冷却塔などの大手メーカー。これらプロセスを構成する主要機器のうち冷却、加熱、凝縮、沸騰といった熱移動を伴う工程には熱交換器が広く使われており、当社の場合とくに、グラスチール、ステンレス、チタン、タンタルのような耐食性金属を使った熱交換器で多くの販売実績を持っている。中でもグラスチール製熱交換器は、比較的低コストでタンタルに匹敵する耐食性を実現、また非付着で金属汚染もないため、ファイン・ケミカルとか医薬品製造プロセス向けに需要を伸ばしている。

ただ、今まではベッセルタイプのものがほとんどで、これを伝熱効率の優れた多管式とするには、グラスライニングした細管を多数溶接して複雑な構造になるため、製作時のガラス割れなどが大きな開発ネックとなっていた。今回、こうした製法・技術面の問題点を解決、伝熱面積がほぼ同じのベッセルタイプと比べ価格は約20%アップになるが、伝熱性能はその3~4倍という割安かつ非常に高効率、コンパクト（容積でベッセル型の3分の1~5分の1以下）なグラスチール製多管式熱交換器を完成したものの。

一方、ビカーブ社のプレート式熱交換器は、重ねた波状のリップを持つ伝熱プレート間で交互に流体を通し、温・冷液混合することなくスムーズな熱交換を行い ①伝熱面積が小さくてすみコンパクト ②乱流効果が大きく、保有液量も少ない ③分解せずに化学薬品洗浄でき、分解清掃も容易 ④据え付けおよび運転コストが最小ですむ—などの特徴を持ち、熱回収率も90%以上と高い。化学工業用をはじめ広い用途に使われ、とくにフランス国内では50%のシェアを持つ。当社ではこれを当社の湿式冷却塔と組み合わせ

せ肥料、石油化学、鉄鋼など大型プラント向けの密閉式水冷却設備として販売していく計画。

こうした新機種のうちグラスチール製熱交換器については、すでに30台を受注、年間2,3億の売り上げを見込んでいるほか、ビカーブ社のプレート式熱交換器も今年度2億円、5年後10億円の受注を予定しており、円高メリットを生かす海外調達拡大のきっかけにしていこう。

（日刊工業新聞）

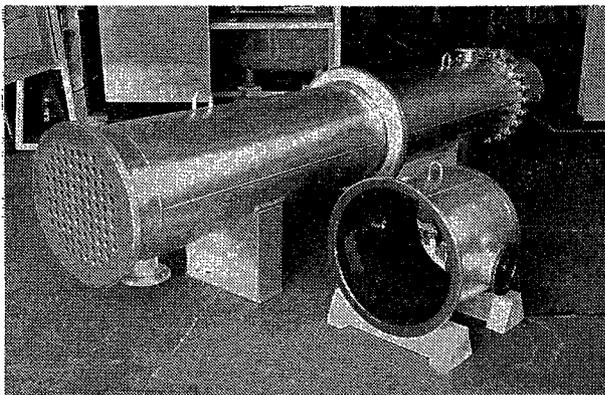
プラント化を目指す—ハイテク産業を支える粉体技術

Powder handling technology finds a way in plant engineering and supports Hi-tech industry

当社は、神戸製鋼所を親会社とするグラスチール（グラスライニング）製機器・装置のトップメーカーとして知られているが、この化工機部門の他に冷却塔部門および水処理関係の環境装置部門があり、いずれも豊富な実績を持っている。年間売り上げ約300億、従業員1200名の規模で、中堅・中小企業の多い粉体機器業界の中では、数少ない大手企業である。

会社設立は1954年と30年以上の歴史を持つが、粉粒体機器に本格的に進出したのは、比較的新しく、5年前の7月である。当社の化工機事業部の主力製品は大別すると、化学プラント向けの重合機、反応機と食品用機器（ビール、ワインなどの大型貯蔵タンク）になるが、前者は液体の攪拌技術を伴う。

しかし、ポリプロピレンの重合プロセスに気相重合という気体（ガス）による反応技術が開発されたことから、これに対応して液体の攪拌技術を粉体に応用するようになった。もともと当社は、ライニング材にガラスの粉を使っているため、粉体については豊かな経験がある。そして粉体機器では真空乾燥・混合機（ユニカル・ドライヤー・ブレンダー）を手がけてきたことがベースとなり、5年前に粉体機器分野へ本格参入したというわけである。



グラスチール製多管式熱交換器
Glasteel shell and tube heat exchanger



コボールミルによるテスト風景
Test operation of Co-ball mill

このようにみると、同社の粉体とのかかわりは創業以来のものでも機器メーカーとしても経験を積んできたことが、ユーザーに迎えられたといえる。もっとも一方で、化工機部門の主力需要先である石油化学工業がファイン・ケミカル分野を指向していることも新規分野進出の要因である。それだけに同社の粉体機器にかける意気込みには、並々なぬものがある。

ところで、当社の粉体処理機器の製品群は ①SVミキサー（混合・乾燥機）②コボール・ミル（湿式超微粉砕・高分散機）③ロータリシフター・ミタイフーン（ふるい機）④スエコ振動ミル⑤振動式粉砕機 ⑥スエコ・セパレーター（丸型振動ふるい機）と、前記のコニカル・ドライヤー・ブレンダーである。このうちSVミキサーとコボール・ミルを主力製品としており、SVミキサーはこれまでに250台の販売実績がある。また、2年前からスイスのフリーマ社から輸入販売（モーター制御盤は国内調達で組み立て）しているコボール・ミルの実績は20台近くにのぼっている。

粉体技術は、いまやハイテク産業を支える黒子役として重要な役割を果たしているが、それだけにユーザーの要求は厳しく、複雑なものになっている。

粉体機器メーカーとして、これにどう応えるかが競争に勝ち抜くポイントといえる。しかし、粉体そのものは多種多様で、しかも液体のように質量の計測や物性の規格がはっきりしていないのが現状。

従って、当社は種々の化学プロセス機器、化学プラントメーカーとして長年にわたって蓄積した技術と経験を生かして、粉体の科学的データを、できるだけユーザーに提供する一方、ユーザーの希望するテストに応じるようにしている。現在、SVミキサー（乾燥器タイプ）の100ℓと300ℓ

のもの2台、コニカル・ドライヤー・ブレンダー1台、コボール・ミル（1リットル）1台、スエコ振動ミル1台などを技術開発センターに設置、SVミキサーを中心にユーザーテストを行っている。

SVミキサーの場合、最近では高価な材料をテストに使うため、100ℓ型を新設することによってロスを少なくする配慮もしている。また、粉体処理プロセスの一環である空気輸送や定量供給についてもユーザーの相談に応じられるように定量供給装置のテスト機を置いて研究開発に取り組んでいる。

当社では今後の方向として、単位操作ごとの中心になる機器を1種類ずつ持つことによって「粉体処理のプラント化を目指したい」としており、定量供給装置のテスト機もそうした将来計画を実現するための布石である。

（日刊工業新聞）

展示会出品

Exhibitions

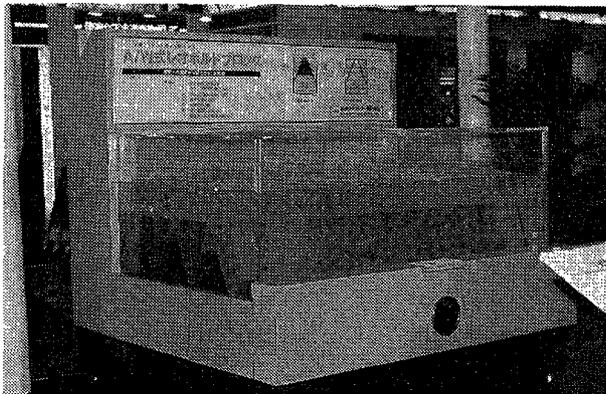
'86下水道展

Sewage works show '86

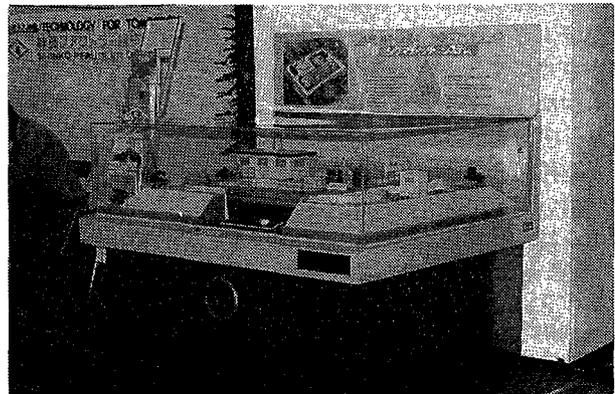
下水道整備の促進をめざすわが国唯一の専門ショー「'86下水道展」が、5月12から16日まで、東京・晴海の東京国際貿易センターで開催された。

今回は285社が屋内535小間、屋外28小間の合計563小間にわたって最新の製品、技術を披露し、5日間の会期で延64,000人の来場者があり、盛況裡に終了した。

当社は、実績も増えつつあるA/W式レオポルドブロックの実物模型の実演を中心に、A/W式レオポルドブロック（模型）、A/W式レオポルドブロック実物、小規模下水処理装置としてのシグマディッチ」（模型）、環境装置事業部の納入写真パネルなどを出品展示した。



実演が好評であった「A/W式レオポルド・ブロック」（模型）
Successful demonstration operation of "A/W type Leopold Blocks" (Model)



小規模下水処理装置「シグマディッチ」（模型）
Small scale municipal waste-water treatment plant "Sigma ditch" (Model)