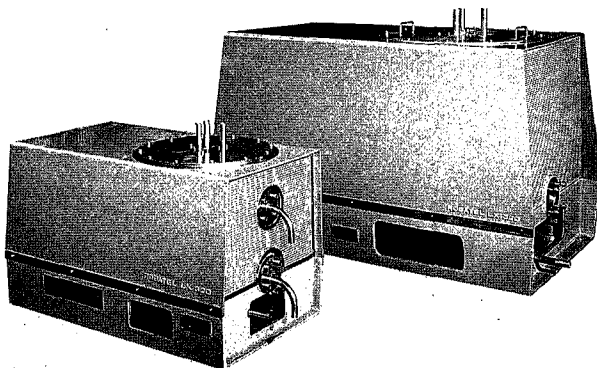


目 次
CONTENTS

- [特別講演抄録] ニューガラス・セラミックスの新展開…………… 1
The Future of New-glasses and Ceramics
- 流動層型バイオリアクターによるペニシリンの半連続発酵生産…………… 5
Fermentation of Penicillin by Semi-continuous Fluidized Bed Bioreactor System
- AQUATECH System による硝フッ酸の回収 (その2) …………… 9
Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste
Pickle Liquor by AQUATECH System (Part II)
- モデルテスト用攪拌実験装置システムの新設…………… 15
Newly Set up System of Experimental Equipment for Model Tests of Agitation
- 6-1型WFE薄膜蒸留実験装置…………… 17
Type 6-1 Wiped Film Evaporator Pilot Plant
- カーペンター 20Cb-3 の溶接技術…………… 19
Welding Technology of Carpenter 20Cb-3
- 電解研摩の新展開…………… 25
New Aspects of Electropolishing
- BCFによる有機性廃水の高度処理…………… 30
Advanced Treatment of Organic Wastewater by Bio Contact Filter (BCF)
- 上水の高度処理…………… 36
Advanced Treatment in Drinking Water System
- 工業用冷却塔…………… 44
Cooling Tower for Industrial Use
- 社内ニュース…………… 51
TOPICS



<表紙写真説明>

ロバテル遠心抽出機は、フランスの ROBATEL 社で開発された新しいタイプの遠心式液液抽出機で、ローター中に混合部、分離部を持ったステージを垂直方向に多段に組込み、遠心力を利用して、高効率で液液抽出を行うコンパクトな装置である。

医薬品、バイオケミカル、化学、農薬、香料、油脂、湿式精錬の分野に広く使用されている。

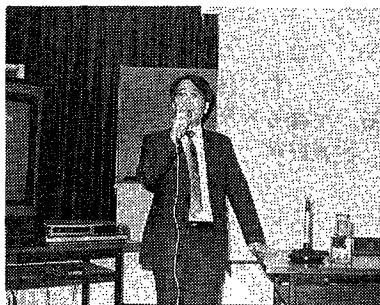
ROBATEL centrifugal extractor is a new type centrifugal liquid-liquid extractor developed by ROBATEL SLPI, France.

A large number of stages with mixing and settling chambers are assembled vertically in one rotor, and highly efficient extraction is achieved by centrifugal force.

The extractors are used in the pharmaceutical, biochemical, chemical, agricultural chemicals, perfume, oils and fats and hydrometallurgy industries.

＝ ニューガラス・セラミックスの新展開 ＝

The Future of New-glasses and Ceramics



講師：科学技術庁・無機材質研究所・主任研究官

牧 島 亮 男

Akio Makishima
Senior Research Officer
of National Institute for
Research in Inorganic
Materials, Science and
Technology Agency

抄録：技術開発本部

原 龍 雄

Tatuo Hara

Recently new-glasses and ceramics have received a great deal of attention. What will be expected by the year 2000?

Some advantages and prospects of such materials are described in this lecture.

まえがき

新素材としてのニューガラス・セラミックスは、現在、および将来的に非常に発展する分野として注目されている。しかしニューガラスとはどういうものであって、どのように作られ、実際にどの程度発展していくかということに関しては、十分知られているとは言えない。

ここでは、初めに総括的な材料開発に対する指針と今後の動向について述べ、次に様々なニューガラスの具体的な開発例を紹介する。またセラミックス新展開の目玉とされている、超電導セラミックスに関する最新情報にも若干触れる。

1. 材料開発の方向と指針

現在および将来的に発展する分野として、マイクロエレクトロニクス、ニューマテリアル、およびバイオテクノロジーが挙げられる。市場規模としてそれぞれ、150兆、40兆、および15兆で、西暦2000年過ぎにはそうなるだろうと言われている。なかでも、新素材は一般家庭でも良く知られた通りのブームになっている。しかし、新素材は開発するのがそう簡単ではない。タイム・コンシューミングであり、マンパワー・コンシューミングであり、マネー・コンシューミングである。なかなか良いガイドラインもない。

ではどういった新素材の開発の方向があるだろうかということ、次にまとめる。

- (1) 極限化・多機能化・高集積化
- (2) 複合化・ハイブリッド化
- (3) 構造制御技術・プロセス技術の高度化

(1)では要するに、高度化に即応する材料開発をするべきであろう。(2)では、分子レベルでの混成材料を作る、それから(3)は、もちろん(1)や(2)と密接に関係するが、これも新素材開発の方向であろう。

さて、三つの方向に加えてもう一つ材料設計的な手法もぜひ必要であろう。その場合には知識ベースやデータベースの充実も必要である。

またマテリアルサイエンス、これも非常に重要である。

そのためには最終的には、ベーシックリサーチが非常に大切になってくる。

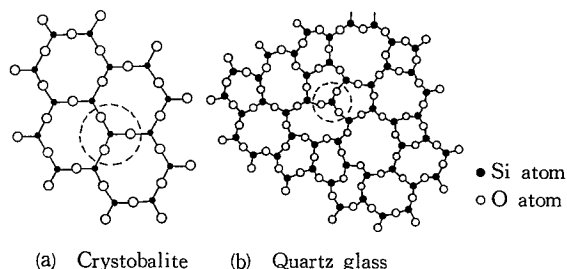
例えば今後の研究に、人工知能を使った第五世代コンピュータを使う、という動きがある。材料設計、材料開発をしていく上で、『人工知能的な要素』というものは、ぜひ取り入れていく必要がある。『スーパーコンピュータ』これは計算が非常に速いコンピュータである。それから『ラボラトリーオートメーション』これは、マンパワー・コンシューミングの要素をなるべく削っていく、このような方向付けを組合わせた形で、新素材開発を効率的に進めていく必要がある。

以上述べたことが、結論としての材料開発指針と言えるが、このことを次の具体例によって説明する。

2. ガラスの特長

セラミックス、すなわち無機質固体のなかには、結晶質固体と非晶質固体がある。ここでは非晶質固体を中心に述べるが、これにはガラス、アモルファスシリコン、およびアモルファスセレンなどがあり、構造に規則性がない。

ところでアモルファスの定義であるが、広義のアモルファスと言うとガラスとアモルファス物質を含める。狭義にはガラスを除く、この差は何かと言うと、ガラス転移点が確認されないものをアモルファス物質、確認されるものをガラスとそれぞれ言っている。アモルファス金属の場合にも、ガラス転移点が確認されて、『メタガラス』というよ



(a) Crystobalite (b) Quartz glass

第1図 SiO₂ 網目構造

Fig. 1 Network structure of SiO₂

ような言い方も、アメリカではかなりされている。

第1図は、代表的なシリカガラスの構造を示したものである。非常に規則的なクリストパライト、これは結晶、そこから石英ガラスの場合はこの結晶性がなくなってしまう。ただ点線で囲ったところはシリコンを中心としたテトラヘドロンであるが、それはあまり変わらない。そのつながり方が変わっている。酸素を中心としたシリコンとシリコンとの角度が、120~180度まで広い分布がある。これが結晶の場合にはほぼ一定の角度、180度である。ではガラスにはどのような特長があるか、次に述べる。これは後で述べることに全部関係してくる。

- (1) 性質、構造が結晶に類似している。
- (2) ガラスの種類は無限にある。
- (3) 形状が自由で安価である。
- (4) 金属やプラスチックに比べて安定である。
- (5) 資源が豊富である。

このようなガラスの特長を生かして、ニューガラスがたくさん開発されている。第1表は、西暦2000年のニューガラスの市場規模を、『ニューガラスフォーラム』現在約100社入会しているが、そこで予測したものである。いろいろなガラスがあって、トータルすると、1.4兆くらいになるだろう、2兆くらいになるという充計もある。もう少し低いかも知れないという説もある。いずれにしても今後非常に期待されているものである。以下、ニューガラスとはどのようなものであるかということ概要的に示す。

1. ニューガラスの種類

1.1 生化学的機能性ガラス

1.1.1 バイオガラス

ガラスはいろいろな元素を組み合わせることでガラスにすることができる。われわれの体の骨はカルシウムとリン酸、あとは有機繊維が混ざり合ったもので、カルシウムとリン酸だけを取り出すとそれはガラスになる。従ってバイオガラスというものが開発されていて、現在その改良型として、ガラスセラミックスにして強度を高めたものが開発されつつある。(第2表)この市場も前述のごとく、非常に大きくなると言われている。このガラスの利点は結

第2表 曲げ強度

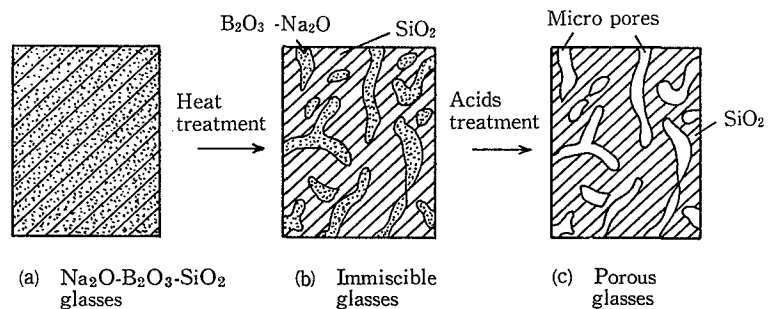
Table 2 Bending strength

Bio-materials	Bending strength (MN/m ²)
Bones	100-200
High-density	100-130
Sintered	-200
Hydroxy-apatites	-115
Unidirectional	100-585
Apatite-wollastonite	160

晶質のアパタイトと違って、例えば人間の場合には、ロストワックス等を使って、個々の形状を写した形で、結晶化ガラスの歯を作ることができる。

3.1.2 固定化酵素担体用ガラス

第2図は、多孔質ガラスを作る模式図である。酸に溶け易い部分をガラスの中に作り、それを溶かしてしまう。そうするとシリカのマトリックスの中に孔が空いたものができる。この孔の大きさや形状をいろいろコントロールすることが可能で、この細孔の形状が非常にそろっているというのが特長である。一例として、このガラスと酵素を結合させてしまう。酵素はバイオテクノロジーで非常に有効利用されて、非常に高価なものであるため、化学反応の時にガラス、無機物の中にくっつけてなるべく長い間使おうということが行われる。ここでポイントは、化学反応でくっつけることで、現在コーニング社はカスタムメイドで、エンザイムを付けてくれる。ただし値段が高い。いずれにしてもこういうことで酵素を固定化することができる。



第2図 多孔質ガラスの作り方

Fig. 2 Preparation process of porous glass

第1表 ニューガラス技術開発と推定市場規模

Table 1 Prospects of new-glass developments and market scale

	Technologies	Targets	Market scale (10 ⁸ yen)
Optics	Refractive-index control	Micro-lens, Optical wave guides	-400
	Higher purification	Optical-fibers	4 500
	Nano-structure control	Photo-chromic glasses	100
	New-glass researching	Laser-glasses	100
	Photo-magnetic applying	Photo-magnetic glasses	100
	Glass-coating	Protective-films	900
Electronics	Functional-film making	Energy-exchange glasses	1 000
	Ion-conductivity improving	Ion-conductive glasses	100
	Substrates making	Glass-substrates	1 500
	High-density magnetic films	Memory-glasses	200
Mechanics	Thermal-expansion control	Super-precision parts	300
	Oxynitride glasses	High-strength glasses	1 500
	Machinable glasses	Complicated-shape parts	200
Chemistry	Chemical-durability control	Waste-treatment glasses	400
	Biology	Surface-modified glasses	200
	Bioglass preparation	Inplant glasses	2 500

固定化の効果、第3図に示した多孔質ガラスに酵素を固定化した場合に、インペルターゼという酵素が長い間活性を保っている。ところがセルロースの場合は、16日で活性が落ちてしまう。これは多孔質ガラスの孔によって外からのいろいろな弊害、アタックを守ってくれるという利点があるためである。

3.2 高弾性率ガラス

3.2.1 希土類含有アルミノ珪酸塩ガラス

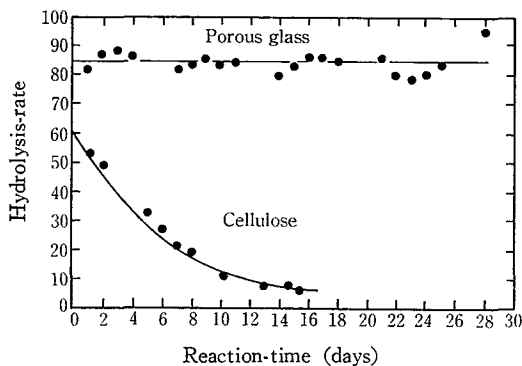
ガラスは強いが割れ易いという欠点がある。まず基本的にガラスのヤング率を高めたニューガラスのファイバーを作ろうということで、次のような理論式を演者らは導いた。

$$E = 83.6V_t \sum(G_i X_i) \quad (1)$$

$$V_t = (\rho/M) \sum(V_i X_i)$$

- E ; Young's modulus (kbar)
- G_i ; Dissociation energy per unit volume for component i (kcal/cm³)
- V_t ; Packing density
- V_i ; Packing factor for component i
- X_i ; Molar fraction of component i
- M ; Effective molecular weight
- ρ ; Density

この式を使うと、なるべくガラスの中にいろいろな元素が入ってパッキングを大きくする、しかも単位体積当たりの結合エネルギーを大きくしていくという方向が、ガラスのヤング率を高める方法であるということになる。シリカ-アルミナー-イットリア系の成分に着目してガラスをつくり、非常に高いヤング率のものを開発することができた。第4図によると、理論値と実測値が良く一致していることが判る。シリカガラスはこの値でいくと、730 kbarであるのに対し、1200 kbar オーダーの、非常に高弾性率のものができた。このガラスは、実際にファイバーにひくことも可能で、また中間生成物で値段が安いイットリアコンцентレートという原料を使ったファイバーも完成している。このようなファイバーは、将来複合材料用のファイバーに期待されている。



第3図 固定化したインペルターゼの加水分解安定性
Fig. 3 Hydrolysis-stability of immobilized-invertase

3.2.2 オキシナイトライドガラス

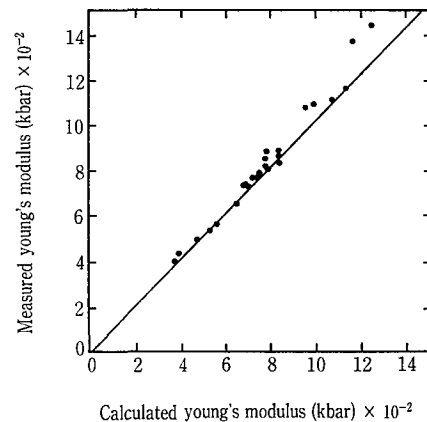
第5図は、窒素の入ったガラスのモデルで、窒素は手が三本あり、酸素は二本であるので、ガラス構造中に窒素が入ると手が三本になったのだから全体の結合は強くなるだろう、という訳である。この場合、シリコンと窒素、およびシリコンと酸素の結合強度は、同じくらいで、100 kcal/mole つまり手が三本になれば、3/2だけ結合強度が上がるだろう。ただいかに窒素を入れるか、それからどういう組成のものに窒素が入り易いかいろいろな研究の余地がある。演者らは、窒素を18原子%も含有し、かつ透明性のある La-Si-O-N ガラスを作った。そうして、窒素を入れることにより、ヤング率が高くなる、また耐食性が上がることなどが期待される。

3.3 未来の材料設計

ガラスについては加成性という性質がある、いろいろな性質が、構成する成分とその係数とを掛け合わせて、足すとその性質が予測できる。これを巧みに利用して、材料設計的な研究をした。コンピュータのデータベースとしてさらに知識ベースを作ることにより、ガラスに関するエキスパートシステムというものを、つい最近開発することができた。ガラスの成分と組成を与えると、いろいろなガラスのヤング率、その他いろいろな性質に関する解答が出てくる、という未来のシステムである。

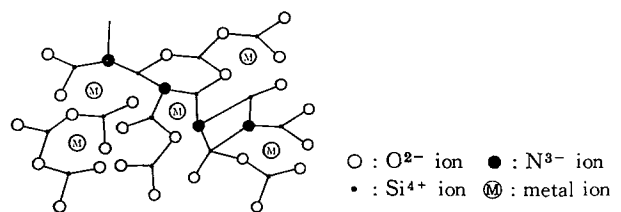
3.4 ゼルーゲル法による光機能性ハイブリッド材料

新素材開発の方向の一つとして、複合化、ハイブリッド化というのがある。ハイブリッドというのはメタルとセラミックスとか、ポリマーとか、これらの複合一体化したものである。ただ単に複合一体化ではなく分子レベルで複合

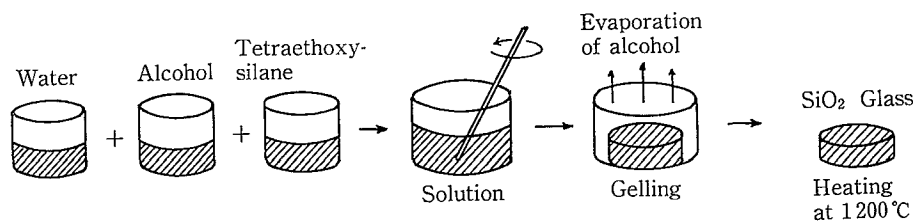


第4図 式(1)により計算された種々のガラスのヤング率と実測値の一致

Fig. 4 Correlation of measured and calculated values of Young's modulus



第5図 窒素含有ガラスの構造模式図
Fig. 5 Model structure of oxynitride glass



第6図 ゾルーゲル法によるシリカガラスの合成方法
 Fig. 6 Preparation process of SiO₂ glasses by Sol-Gel methods

体化した新しい材料，これは新しい素材の方向かと思。演者らが興味を持ったのは，有機物と無機物のハイブリッド材料で，それにはゾルーゲル法というのが有効であった。ゾルーゲル法とは，ゾルとゲルの状態を経てものを造るが，ではゾルとは何であるか。基本的には液体を分散させたコロイド，これは昔の定義であるが，非常に小さな粒子が分散している状態を言う。このゾルをゲル化してゼリー状にしてしまう訳で，ゼリー状になったものを，ゲルと言っている。第6図に示したように，プロセス簡単で，水とエチルアルコールと珪酸エチルを混ぜる。エチルアルコールに機能性の有機分子というものを混ぜ合わせ，均一な溶液にして，さらにこれらの溶液を攪拌混合し均一な溶液にする。これで有機分子を溶かしたことになる訳だが，これをゾル化，ゲル化して最終的には収固化する。その際，アルコールと水を蒸発させるが，実際にはこの過程は複雑で，まだまだ研究の余地がある。最終的にはこのゲルを，有機分子が分解しない温度で熱処理し，有機と無機のハイブリッド材料を作ることが可能となる。

ここで，ゾルーゲル法の特長を次に述べる。

- (1) 低温で合成できる。
- (2) 液体原料であるので高純度化が可能である。
- (3) 新しい組成物ができる。(ハイブリッドも含む)
- (4) ゲル化時に粘着性が出る場合，膜，繊維および板状に成形できる。

以上述べた方法によって，キニザリンという有機色素をシリカマトリックスの中にドーブしたものを作ることができた。この場合，キニザリンが分子状態でシリカの中に入っている。この材料は，フォトケミカルホールバーニン

グ(PHB)と呼ばれる未来の光メモリーの機能として使える可能性がある。波長可変のレーザー光を，1ミクロンに絞って当て，吸収のあるところを1とし，ないところを0とすると，従来よりもはるかに大きな記憶容量の，メモリーができる。将来，光ファイバーから来た情報が，光のまま処理され，最終的にこの光メモリーに入るということを期待している。

4. 超電導セラミックス

'87年4月にアメリカンセラミックソサイアティおよび5月には窯業協会にて，超電導セラミックスの特別セッションが行われ，数多くの人を呼んだ。両方に参加した感想としては，単なる合成法や性能に関する発表は別として，相平衡図，耐食性および比熱の測定等，非常に基本的な研究発表が多いことが印象に残った。性能の面では今までに出た情報と大きな違いはなく，また日米間にも顕著な差はなく，これから本格的な競争に入るといった感じであった。ところで，現在注目されている，イットリアー酸化バリウムー酸化銅の成分系にて，イットリアの替わりに，安価な原料，イットリアコンセントレートを使った超電導セラミックスを試作してみた。その結果，超電導現象を示したが，このように今後実用化のためには，原料コストなども大きな問題になるのではないかという例である。

むすび

ニューガラスについて，その生化学的，機械的および光学的な機能別に紹介し，その全体的な流れを述べた。新展開の目玉ともいべき超電導セラミックスも含め，将来性があるがゆえにその開発も容易ではない。最初に述べた開発指針を参考とし，基礎から一つずつ実践していくことが重要であると思う。

流動層型バイオリアクターによるペニシリンの半連続発酵生産

Fermentation of Penicillin by Semi-continuous Fluidized Bed Bioreactor System

技術開発本部
小林 哲 男
Tetsuo Kobayashi

Some useful compounds have been already produced by using immobilized microorganisms. A new semi-continuous fluidized bed bioreactor system with urethane foam carriers has proved its effectiveness in operation. As a result of pilot test, 30 times as much penicillin could be produced as is obtainable by conventional cultivation methods.

まえがき

微生物をはじめとする生体触媒の物質変換機能を利用して有用物質を生産するバイオリアクターには、近年、有用物質生産、あるいは培養液と生体触媒の分離機能を付加することが求められてきている。最近、比表面積が大きく、かつ軽量であることなどの特色を持つ種々の材質からなる発泡体が開発されてきており、このような発泡体に生体触媒を固定、あるいは付着させ、これらを充填、浮遊させて生体触媒反応を行わせるバイオリアクター、およびその操作方法が急速に開発されつつある。

われわれはウレタンフォーム（以下発泡体という）を付着担体としたカビ類の新しい培養方法を試み、培養過程や生産物質の分離過程に多くの利点があることを見だし、これまでにペニシリン生産を例としたシェーカ・フラスコによる予備実験として、

(1) 培養液中で浮遊菌体が増殖せずに発泡体内に付着増殖させる発泡体の添加条件

(2) ペニシリン収量に及ぼす影響因子（酸素の物質移動容量係数 k_{La} 、培地組成、孢子植菌濃度、pH、および温度）

などを検討し、発泡体を添加しない場合と比較してペニシリン収量が15倍になることを明らかにしてきた¹⁾²⁾。さらに、0.8 l, 8 l 流動培養槽および160 l 流動層型バイオリアクターのパイロットを制作し、流動化条件、物質移動特性を評価、および回分培養操作を行い、ペニシリン収量が発泡体添加量、浮遊菌体量、消泡剤添加量などの効果を考慮した修正 k_{La} で評価できることを明らかにした³⁾⁴⁾。

本稿では、これらの知見をもとに流動層型バイオリアクターでペニシリンの半連続発酵生産を行ったので、その操作方法、実験結果および従来法との比較などについて報告する。

1. 抗生物質の発酵生産

生物反応操作には、大きくわけて回分操作と連続操作の二つの操作方法があるが、回分操作には半回分操作（流加操作）が含まれ、回分操作と連続操作との中間に位置するような半連続操作として反復回分操作などが開発

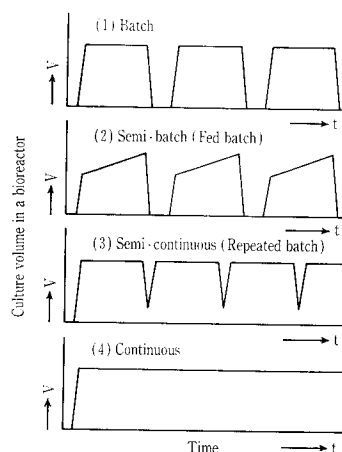
されてきている。第1図に微生物反応プロセスの各種操作方法として、発酵槽内の培養液量の時間的変化の概念図を示す。回分操作(1)の工程を大別すると

(1) 発酵槽の洗浄、殺菌、培地の仕込み、植菌という立ち上がり工程

(2) 培養（発酵）期間

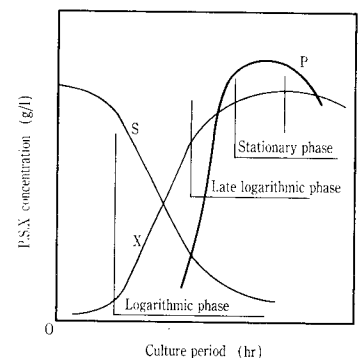
(3) 生産物収穫（集菌）期間

という操作が含まれ、合計が1回分操作期間となる。連続操作(4)の工程は、植菌操作までは回分操作と等しく、菌体の増殖期間を経て定常状態に到達すると、培地の供給・引き抜きを連続して行い、培養液量は一定で操作される。半回分操作（流加操作）(2)は、特定の培地を培養終了後まで供給するが途中で引き抜かない回分操作である。半連続操作（反復回分操作）(3)は、操作として回分操作と同等であるが、培養終了後培養液量を全て引き抜かないで一部を次の培養の種菌として再使用し、新鮮無菌培地を供給し再び回分操作を行う操作方法である。生産工程的に言えば、連続操作は生産性が高く、回分操作は最も低いといえることができる。これらの操作方は取り扱う生体触媒の種類（酵母、バクテリア、カビ、放線菌など）や形態（浮遊菌体か



第1図 微生物反応プロセスの各種操作方法

Fig. 1 Operational modes of cultivation process



P: Concentration of secondary metabolite
S: Concentration of substrate
X: Concentration of cells

第2図 培養期間と二次代謝産物の関係

Fig. 2 Relationship between culture period and secondary metabolite

固定化されたもの), および, その培養特性によって選択されるが, それを可能とさせるバイオリアクターの型式の選定も極めて重要となる。

ペニシリンを始めとする抗生物質のような二次代謝産物の生合成は, 第2図に示したように多くの場合菌体の増殖後期, 基質の消費過程の後期に始まる事が知られている。したがって, このような二次代謝産物の培養操作方法として連続操作によって生産することは困難であるため, 従来法では回分操作または流加操作などが採用されていた。すなわち, 生体触媒である菌体を高密度にリアクター内に保持させ, 代謝産物を分離させてリアクターの外へ回収するという操作を連続的に行うためには, どのようにして菌体をリアクター内に閉じ込め, 代謝産物の生産活性を維持するのかが問題となっていた。

そこで, われわれは発泡体を用いた流動層型バイオリアクターによる培養方法の特長のもう一つに, 増殖した菌体を発泡体内に付着固定することによって, 菌体をリアクター内に保持させたまま生産物質を含む培養液を分離して引き抜くことができるという利点に着目し, 発泡体に付着増殖させた菌体を再利用して連続的にペニシリンの発酵生産することを実験的に検討した⁵⁾。

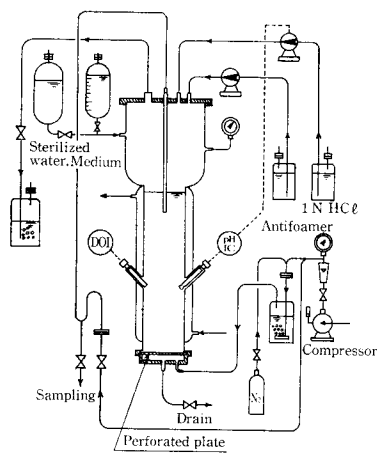
2. 流動層型バイオリアクターを用いたペニシリンの半連続的発酵生産

2.1 実験方法

1) 使用菌株

Lactose	40 g
Corn-steep-liquor	20 g
NaNO ₃	3 g
KH ₂ PO ₄	0.5 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.25 g
Distilled water	1.0 ℓ
Initial pH	3.9[-]

第1表
基本培地組成
Table 1
Basal medium
composition



第3図 フローシート
Fig. 3 Flow sheet of bench testor

Penicillium chrysogenum, JCM 2056 (Q176)

2) 培地組成

第1表に示したものを基本培地として用いた。

3) 発泡体

人工土壌用ウレタンフォーム(日東電気工業(株)製)を4~6 mmの立方体に裁断加工したものをを用いた。

4) 分析方法

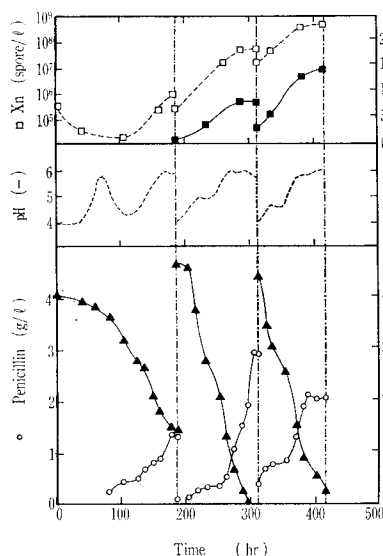
ペニシリン, ラクトース濃度は高速液体クロマトグラフィーで測定し, その抗菌力価は *Staphylococcus aureus* ATCC 653 P によって求めた。

5) 操作方法

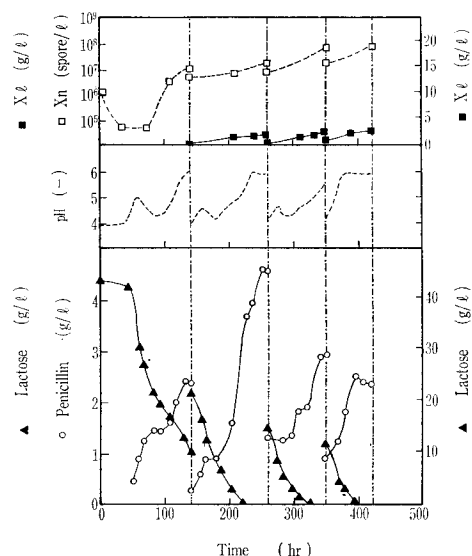
流動層型バイオリアクターの概略培養フローを第3図に示す。所定の発泡体, 基本培地をリアクターに投入し, 滅菌, 冷却後孢子植菌を行い培養を開始して, 発泡体に菌体を付着増殖させた。ペニシリン生産量が最大に到達した後, 培養液を引き抜き, 新しい滅菌済み培地を投入交換し, 繰り返し培養を行った。最初に培養液を引き抜くまでは, 回分培養操作と同様で, ここでは繰り返し培養期間と区別して初期回分培養期間と言うことにする。交換培地条件として, 組成を基本培地組成と等しくし, 濃度を高くした場合(RUN-1), 濃度を低くした場合(RUN-2), およびコンスティープ・リカーをカットした場合(RUN-3)について繰り返し培養を行った。

2.2 実験結果および考察

第4図に交換培地濃度を高くした場合(RUN-1), 第5図に同濃度を低くした場合(RUN-2)の培養経過の一例を示す。図中には, pH, 浮遊菌体濃度 X_t , 培養液中の孢子濃度 X_n もそれぞれ示した。RUN-1では, 交換後のペニシリン生産濃度 P (g/l) は大きくなる傾向を示したが繰り返し回数の増加とともに急激に減少した。また, 培地交換後 X_t (g/l) が次第に増加し, X_n (spores/l) も増加する傾向を示した。図は X_t の増加による発泡が著しくなるまで



第4図 半連続培養結果 (RUN-1)
Fig. 4 Time course of semi-continuous
cultivation (RUN-1)



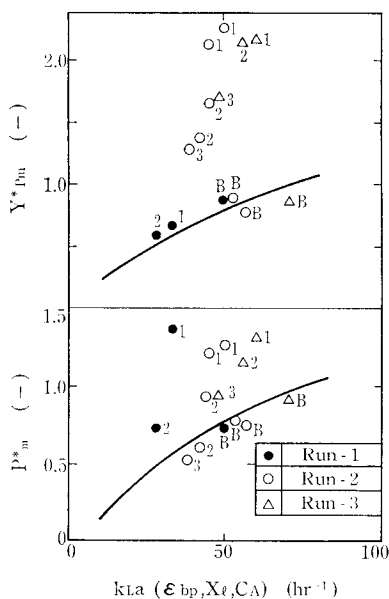
第5図 半連続培養結果 (RUN-2)
Fig. 5 Time course of semi-continuous
cultivation (RUN-2)

の結果を示した。培養液中の X_t の増加が繰り返し培養におけるペニシリン生産に影響を及ぼしたと考えられる。RUN-2では、交換培地濃度を低くしても交換培地濃度に比例する傾向でペニシリン生産量が高く得られた。また、 X_t の増加は低く維持され、 X_n の増加も抑えられる傾向を示した。RUN-3の場合もほぼRUN-2の培養経過と等しい結果が得られたが、 X_n が比較的大きく増加する傾向を示した。いずれの場合においても、培地交換後の繰り返し培養期間は3日程度と初期回分培養期間より短時間で最大ペニシリン生産濃度に到達し、RUN-1の条件の場合を除き初期回分培養と同等またはそれ以上のペニシリン生産濃度を繰り返し培養することによって得ることができた。

ペニシリン収量は初節で述べたように、発泡体添加効果、浮遊菌体効果、消泡剤添加効果を考慮した修正 k_{La} に相関づけられる。第6図に繰り返し交換後の最大ペニシリン収量 $P_m^*(-)$ (シェーカ・フラスコ発泡体添加系培養時の基本培地による最大収量を1とした相対値で表示)、および基質(ラクトース基準)に対するペニシリン収率 $Y_{Pm}^*(-)$ (P_m^* と同様の相対値)と前述した修正 k_{La} との関係を示す。同図には回分培養操作単独で実施した結果を実線で表記してある。また、図中、B表記は初期回分培養結果、数表記は繰り返し培養回数を示す。図に示すように、交換培地濃度が基本培地濃度と同程度と高い場合には、ほぼ回分培養の収率と等しい結果を示し(RUN-1)、交換培地濃度が低い場合には、 k_{La} の減少にもかかわらず、初期回分培養時より2~3倍の収率が得られた(RUN-2, 3)。これは、交換培地濃度を低くした場合、菌体の増殖が抑制され、ペニシリン生産が優位となるように代謝が調整されたものと考えられる。浮遊菌体の増加による k_{La} の減少を避ける意味でも、交換培地濃度を低くしたほうが好ましいと考えられた。

2.3 半連続操作の効果

われわれが用いた操作方法は、初期回分培養終了後、発泡体に付着増殖した菌体をリアクター内に保持し、培地の引き抜き交換を繰り返して行う方法で、繰り返し培養ごとに植菌操作をする必要はない。その意味で反復回分操作と



第6図 P_m^* , Y_{Pm}^* と修正 k_{La} の関係
Fig. 6 Relationship between P_m^* , Y_{Pm}^* and modified k_{La}

言え、回分操作、あるいは連続操作よりも高い生産性をあげることが可能となる。流動層型バイオリアクターを用いた半連続的操作法による生産性を P_R 、回分操作法の実産性を P_B とし、培養終了時のペニシリン濃度 P を一定として次式によってそれぞれ定義する。

$$P_R = P[f \cdot V(n-1) + V] / [t_b + (n-1)(t_p + t_a) + t_s]V \quad (1)$$

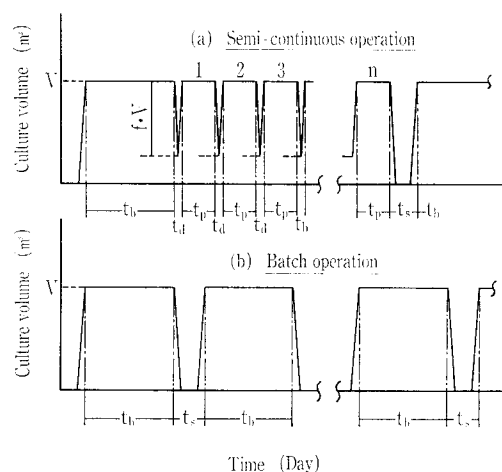
$$P_B = P \cdot V / (t_b + t_a)V \quad (2)$$

ここで、 n は繰り返し培養回数、 V は初期仕込み培養液量、 f は引き抜き培地交換率で、 t_b は初期回分培養時間、 t_p は繰り返し培養時間、 t_a は繰り返し交換引き抜き時間、 t_s は培地投入・洗浄・滅菌・冷却・植菌・引き抜き時間を示す。これらの関係を第7図に培養経過モデルとして示した。ここで、 V が等しいリアクターを用いて、 f を0.75、 n を6回とし、培養経過時間をそれぞれ $t_b=8$ 、 $t_p=3$ 、 $t_a=0.1$ 、 $t_s=2$ の日数がかかるとして導入すると、生産比 (P_R/P_B) は約1.9倍となる。これは、前述したように、発泡体を添加しない従来法の通気攪拌槽による回分操作と比較して、発泡体を用いた流動層型バイオリアクターによる回分操作で、15倍のペニシリン収量を得ることから、半連続的操作を行うことによって約30倍もの生産性が得られることを示している。また、本法の場合、繰り返し培養時の基質濃度は回分培養の場合より低い濃度で操作することが可能となるので、収率の面でもさらに生産性は高くなるといえる。

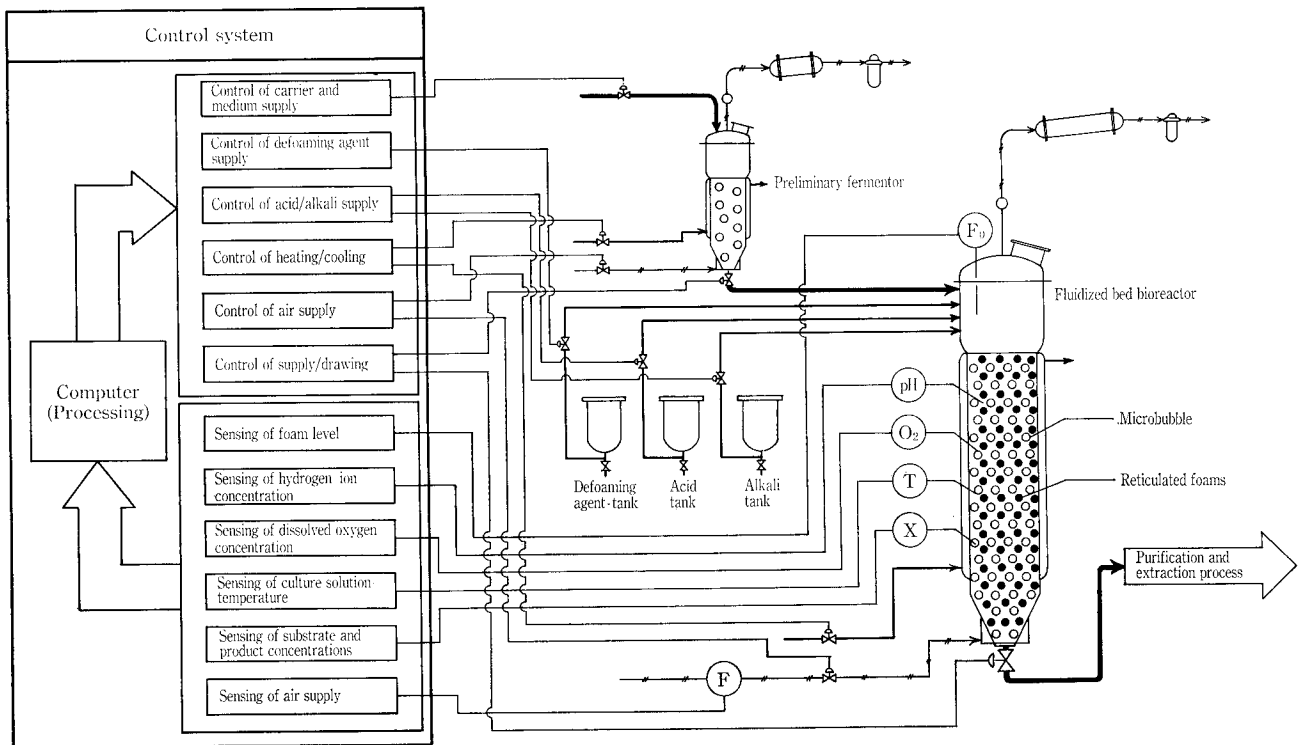
これらの情報をもとに、160 l の流動層型バイオリアクターによるペニシリンの半連続発酵生産を実施し、繰り返し培養回数が6回の半連続操作に成功し、発泡体を用いた流動層型バイオリアクターによって高い生産性が得られることを実証している。

3. 流動層型バイオリアクターによる半連続生産プロセス

上述してきたように、抗生物質のような二次代謝産物は菌体の増殖活性が低下した培養後期に生産されるので、植菌操作のたびに菌体の増殖期間を設定する必要のある回分



第7図 半連続操作(a)と回分操作(b)の操作概念図
Fig. 7 Operational modes of semi-continuous(a) and batch(b)



第8図 流動層型バイオリクターのフローチャート
 Fig. 8 Flowchart of fluidized bed bioreactor

操作では、代謝産物の生産性は低くなる。われわれが開発してきた半連続生産プロセスは、代謝産物の生産終了後に代謝産物を含む培養液をリアクター下部（あるいは中間部）より、多孔板を介して発泡体に付着固定した菌体と分離（一部の発泡体を引き抜く場合がある）し、代謝産物の生産活性を有する菌体をリアクター内に残留させ、引き続き新鮮な無菌培地を供給して、菌体の増殖期間を経ることなく代謝産物を生産させる方法で、生産期間の短縮、高い生産活性の維持によって生産性を高めるバイオプロセスである。本操作方法において重要なことは、リアクター内に保持された菌体の代謝産物の生産活性を保持することと新しく更新させて行くことであり、その意味で、繰り返し交換培養する場合の交換培地が代謝産物の生産を促進させる培地（濃度、組成）であること、また、菌体量に合わせた培地量とするなど培養特性に応じた引き抜き交換条件を設定することが重要となる。このため、菌体が付着固定した発泡体の一部を培養液と共に引き抜く操作を必要とする場合もある。

本操作法の実用的な発酵生産プロセスとして、第8図に流動層型バイオリクターを用いたフローチャートを示す。前述した操作方法を可能とするシステムとして、本発酵プロセスは、初期植菌操作および繰り返し培養時に必要とする交換培地（一部発泡体の添加する場合もある）を供給するための前培養槽および本培養槽の2つの流動層型バイオリクターをメインとして、pH、DO、温度センサー、オンラインによる基質、生産物濃度測定装置などの情報を処理して培養過程を監視し、培地（一部の発泡体）を引き抜き交換するためのコントロールシステム（当社開

発のプロセス監視システム「プロセスモニタ」⁶⁾組み込みから構成される。このように発泡体を用いた流動層型バイオリクターは、従来の通気攪拌槽による回分操作による発酵生産とは異なり、菌体の培養特性に応じて連続的発酵生産を可能とする生産性の高いバイオプロセスを設計することができる。⁷⁾

むすび

本稿では、発泡体を用いた流動層型バイオリクターによるペニシリンの半連続的発酵生産について、実験結果概要、発酵プロセスの概要を紹介した。当社では、これらの知見をもとに、ユーザー各位のご希望にお応えできるよう抗生物質の生産菌であるカビ、放線菌類を始めとする各種細胞の培養、発酵生産に流動層型バイオリクターの開発を進めている。

最後に、本研究開発にご指導頂いた理化学研究所化学工学研究室遠藤勲主任研究員、長棟輝行研究員および関係各位の皆様へ感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 加藤尚樹ほか：化学工学協会第51年会講演要旨集，大阪，(1986)，p. 379.
- 2) 西村 実ほか：化学工学協会第51年会講演要旨集，大阪，(1986)，p. 380.
- 3) 小林哲男ほか：化学工学協会第51年会講演要旨集，大阪，(1986)，p. 381.
- 4) 神鋼ファウドラ―技報Vol. 31, No. 1 (1987/3), p. 14
- 5) 小林哲男ほか：化学工学協会第52年会講演要旨集，名古屋，(1987)，p.
- 6) 神鋼ファウドラ―技報 Vol.30, No. 3 (1986/12), p. 1
- 7) 特願 昭61-281192.

AQUATECH System による硝フッ酸の回収 (その2)

Recovery of Nitric and Hydrofluoric Acids from Waste Pickle Liquor by AQUATECH System (Part II)

技術開発本部
 佐々木 隆
 Takashi Sasaki
 杉澤 政 宣
 Masanori Sugisawa

This article describes modified AQUATECH System (AT System) which is applied to recover nitric acid and hydrofluoric acid from waste acids from stainless steel pickling process. Generally in Japan, F^-/NO_3^- molar ratio and nitric acid concentration of stainless steel pickling wastes are rather small and high respectively, and then cell efficiency is pretty low and hardly economical in AT System alone. In order to settle the situation, something like a pretreatment to reduce free nitric acid of raw wastes should be supplemented to AT System.

Basic experiments and pilot tests using labo cell stack of Allied Signal Corp have been carried out to improve and confirm performance and feasibility of the system. As a result, a feasible process which makes AT System more effective: (ED+AT Combined process) has been developed successfully.

まえがき

AQUATECH System (ATシステム) による硝フッ酸の回収について Vol. 30 No. 3 (1986/12) にその内容を概略報告した。今回は Allied Signal 社より、ラボ用セルスタックをリースし、基礎実験による性能の確認、並びに実廃酸の実用化実験によるエンジニアリングデータについて報告する。

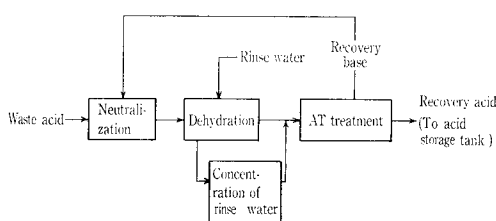
1. ATシステムの基礎実験

基礎実験には、供試液として試薬 KF , KNO_3 による合成模擬中和液を用い、ATシステムの基本的性能の確認を行った。つまり Bipolar 膜を組込んだセルスタックを中心として次の項目について性能確認を行った。

- (1) 電流 (電流密度) と電流効率の関係
- (2) 原液組成 (F^-/NO_3^- モル比) と電流効率の関係
- (3) 塩循環ラインの電気伝導度と電流効率、回収率の関係
- (4) 液温度の及ぼす影響
- (5) 生成酸濃度と電流効率の関係
- (6) 循環流速の影響
- (7) 膜汚染、寿命

これらの項目の中で寿命など Allied Signal 社からデータ提供を受けられるものや、重要度の低いものについては割愛した。

1.1 ATシステムの理論と概要

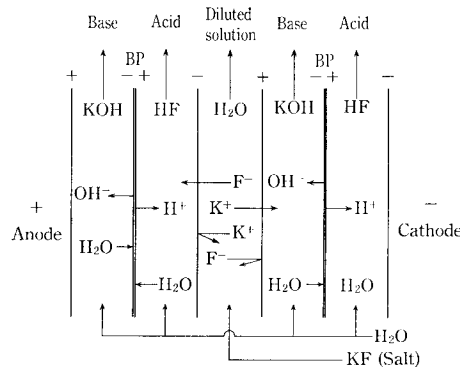


第1図 ATシステムの基本フロー
 Fig. 1 General flow diagram of AT System

ATシステムの基本フローは第1図に示すとおり、廃酸を系内で循環使用するアルカリ (KOH) で中和し、不要の金属イオンを水酸化物として沈殿させて汙濁脱水し、系外に排出するとともに清澄な汙液を得る。次に清澄な汙液を2極膜である Bipolar 膜 (B.P 膜) を利用した新しい電気透析法で処理し、新鮮な硝フッ酸を高収率で回収するものである。

B.P 膜は膜の片面がアニオン選択性透過膜、他面がカチオン選択性透過膜からなっている特殊な膜であってこの B.P 膜と一般的なアニオン選択透過膜、カチオン選択透過膜の3枚を1組としたセルを多数組込んだスタックを使用する電気透析技術が、AT処理の基本技術である。B.P 膜によって塩から酸とアルカリが再生される原理は第2図に示したが、水が B.P 膜の中で水素イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) に分離され、前者は、アニオン膜を透過した F^- と NO_3^- 、後者はカチオン膜を透過した K^+ と結合して酸、アルカリが生成されるものである。この処理システムの特長は次のとおりである。

- (1) 高収率で硝フッ酸を回収できる。
- (2) プロセスが簡単であり、また電気化学的操作が中心となるので自動化、省力化が容易である。

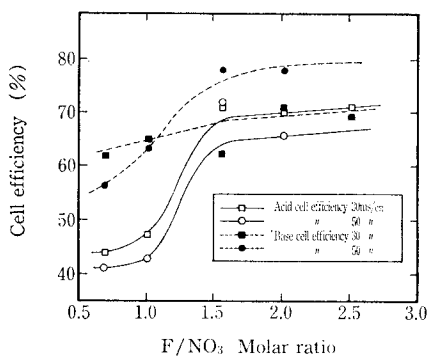


第2図 B.P膜による酸、アルカリ生成原理
 Fig. 2 Recovery mechanism of acid and base by bipolar membrane

- (3) 廃硝酸を循環再利用する苛性カリで中和することによって、腐食環境を緩和できる。
- (4) 中和で重金属を系外に排出すると同時に、フッ素醋塩の形成によるトラブルをなくせる。
- (5) 中性塩である KF/KNO₃ 混液より酸とアルカリを分離再生できる。
- (6) 電気分解法ではなく電気透析法であるため電力消費量が少ない。
- (7) 脱水ケーキの排出を除けば、完全クローズドシステムであるので環境保全の点がすぐれている。

1.2 実験装置

実験装置はATユニットを使用した。基礎実験では供試液は合成模擬中和液を用いたもので、実際には中和脱水の行程は行っていない。ATシステムは塩、酸、アルカリ、電極液の4つの独立した循環系より成っている。塩循環ラインは通電により塩が分離、消費されて電気伝導度が低下するので、電気伝導度計と中和脱水した涙液に相当する合成模擬液を注入するポンプと連動して一定の電気伝導度を保持している。通常は30~50 ms/cmの範囲である。塩循環ライン、アルカリ循環ラインは連続注入、オーバーフロ



第3図 原廃酸中の F⁻/NO₃⁻ モル比および塩循環ラインの電気伝導度と電流効率の関係
Fig. 3 Correlation of cell efficiency and F⁻/NO₃⁻ molar ratio

方式(O.F方式)であるが、酸系は実験開始時に前回のRunの塩循環ラインO.F液を従来の電気透析装置(ED装置)で脱塩した0~4 ms/cmの脱塩水を充填し、実験終了まで循環を行うバッチ式である。

ATシステムのセルスタックはAllied Signal社製の6インチ×8インチのラボ用セルスタックを使用した。このセルスタックは、フィルタープレス型でBP膜、カチオン膜、アニオン膜の3枚をもって1セルとするものを8セル有し、有効面積は1ft²(9.29 dm²)のものである。

電極液は0.5N程度のKOH溶液である。実験開始後各循環系の液をできる限り速やかに30°Cに加温し、その後はアルカリ循環ラインに設けたステンレス鋼製熱交換器により夏期は冷却、冬期は加熱し常に30~35°Cに保持した。

塩循環ラインO.F液の一部はそのままアルカリ循環ライン供給液として使用し、残りはED装置にて脱塩し、KF、KNO₃を含む濃縮液は原液に戻し、脱塩水はケーキ洗浄水並びに酸循環ラインの次のバッチ供給液として使用した。

第1表 予備実験の結果
Table 1 Test result of pretest

No.	↓ Item	Run No.→	8	9	10	11
Conditions	1 Ampere	A	8	8	12	12
	2 Voltage	V	22	23~25	28	27~29
	3 Total ampere volume	AH	160	160	240	240
	4 Electro conductivity of salt line	ms/cm	50	30	50	50
	5 Waste acid concentration (HNO ₃ -HF)	%	10-5	10-5	10-5	14-3.6
	6 F/NO ₃ molar ratio		1.57	1.57	1.57	0.787
Base	7 Cell efficiency	%	68.3	66.7	69.1	63.3
	8 Recovery base volume	Mol	32.6	31.9	49.5	46.8
	9 Concentration of recovery base	WN	1.457	1.457	1.489	1.442
	10 Weight of total recovery base	kg	21.16	21.14	32.15	31.46
Acid	11 Cell efficiency	%	55.2	59.4	68.9	48.5
	12 Recovery acid volume	Mol	26.7	28.7	49.4	32.9
	13 Weight of total recovery acid	kg	13.05	12.90	20.30	18.55
	14 Concentration of recovery acid	WN	1.975	2.221	2.427	1.871
Salt	15 Acid concentration	WN	0.1148	0.0804	0.0358	0.2473
	16 Leaked acid	Mol	4.13	2.32	0.484	10.8

(WN: Weight Normarity)

第2表 ATシステム単独処理試験結果
Table 2 Test result by AT system alone

No.	↓ Item	Run No.→	23	24	26	25	21	22	28	27	29
Conditions	1 Molar ratio of feed solution		0.69	0.69	1.05	1.05	1.55	1.55	2.0	2.0	2.5
	2 Electroconductivity of salt line	ms/cm	30	50	30	50	30	50	30	50	30
	3 Ampere	A	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29	9.29
	4 Total ampere hour	AH	200	200	200	193	200	200	200	200	200
	5 Voltage	V	23.7	21.6	23.8	22.2	23.8	22.6	24.0	22.9	24.4
	6 Waste acid concentration (HNO ₃ -HF)	%	15.1-3.3	15.1-3.3	12.6-4.2	12.6-4.2	9.6-4.7	9.6-4.7	8.3-5.3	8.3-5.3	7.6-6.0
Acid	7 Cell efficiency	%	43.95	41.03	47.28	42.78	70.83	71.89	70.08	65.71	71.06
	8 Recovery acid concentration	WN	2.026	1.849	2.147	1.986	2.029	2.109	2.771	2.724	2.753
	9 Recovery acid weight	kg	12.95	13.25	13.15	12.41	20.84	20.35	15.10	14.40	15.41
Base	10 Cell efficiency	%	61.91	56.26	64.93	63.11	62.39	77.99	70.51	67.87	69.36
	11 Recovery base concentration	WN	1.737	1.707	1.806	1.818	2.008	1.797	1.749	1.773	1.782
	12 Recovery base weight	kg	21.28	19.68	21.46	20.00	18.55	25.91	24.07	22.86	23.24
Salt	13 Leaked acid	Mol	6.26	9.29	6.82	11.53	Basic 0.42	1.09	0.18	1.45	0.25
	14 Acid concentration in the salt line	WN			0.585	0.714			0.0976	0.227	0.0179

第3表 生成酸濃度と電流効率の実験結果

Table 3 Test result of recovery acid concentration and cell efficiency

No.	↓ Item	Run No.→	31	32	33	36
Conditions	1 Ampere	A	9.29	9.29	9.29	9.29
	2 Voltage	V	22.8	23.3	23.7	23.5
	3 Total ampere hour	AH	200	200	200	220
	4 Waste acid concentration (HNO ₃ -HF)	%	8.32-5.28	8.32-5.28	8.32-5.28	0-8.38
	5 Molar ratio of feed solution		2	2	2	KF only
	6 Electroconductivity of salt line	ms/cm	50	50	50	50
Acid	7 Cell efficiency	%	43.87	65.08	72.01	64.19
	8 Recovery acid concentration	WN	3.108	2.684	2.118	4.479
	9 Recovery acid weight	kg	8.65	15.17	21.20	9.44
Base	10 Cell efficiency	%	69.19	71.50	71.60	67.96
	11 Recovery base concentration	WN	1.693	1.733	1.773	1.697
	12 Recovery base weight	kg	24.40	24.63	24.11	26.30
Salt	13 Leaked acid	Mol	10.61	1.65	Base 0.72	0.00
	14 Acid concentration in the salt line	WN	0.709	0.269	Basic 0.036	0.030

1.3 実験結果及び考察

実験結果は第1, 2, 3表に示す。

1.3.1 酸生成電流効率

酸生成電流効率は(BP膜によって生成した酸) - (拡散によって他の循環ラインに移動する酸+拡散によって混入してきたアルカリ) によって決まるが電流密度が高いと、第1項の占める割合が高くなるので電流効率がアップすることになる。

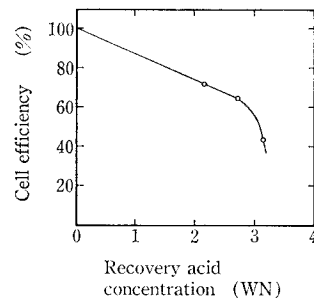
Run 11は液組成の影響を検討したものである。原廃酸組成 HNO₃ 14%, HF 3.6% は基準条件の液とモル数/リットルを同一にしたものであるが、基準液の F⁻/NO₃⁻モル比が1.57であるのに対してこの液のモル比は0.81である。結果は電流効率48%と大幅に減少した。液組成以外の項目は運転する側で選択できるが液組成は客先指定によるものであるから、液組成によって電流効率が大きく変動することは重要な意味を有している。塩基生成の電流効率が65~69%で、さほど大きな変動がないのに対し、酸生成電流効率が諸条件によって変化するのは、ひとつには酸のH⁺がアニオン膜でも比較的自由に移動できるとこととNO₃⁻がF⁻より移動しやすいことによるものと推測される。

1.3.2 F⁻/NO₃⁻モル比と塩循環ライン電気伝導度

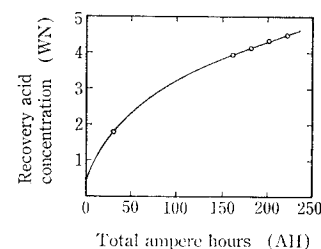
塩循環ラインの電気伝導度、F⁻/NO₃⁻モル比(Run 21~29)および生成酸濃度(Run 31~33, 36)が電流効率に及ぼす影響について検討した。

Run 21~29の結果を第2表, 第3図に示した。F⁻/NO₃⁻モル比が1.55を下回ると同比1.05の間で急激に電流効率が低下することが見いだされる。モル比1.05以下では塩循環ラインにリークする酸の量が大きく、酸生成電流効率も50%以下になり一定廃酸量をATするための必要膜面積は大きくなり、経済性は著しく悪くなる。

一方モル比が1.55を越えると塩循環ラインへの酸のリーク量は減少して約1モル以下となり、200AH通電後の塩循環ライン中の液の酸濃度も高くない。従って酸生成電流効率は70%を越える。以上の結果からATシステムを適用するにはF⁻/NO₃⁻モル比が1.55以上、できうれば2以上であることが望しく、1.55以下である廃酸を処理する場合は、何らかの対策を要する。



第4図 生成酸濃度と電流効率の関係
Fig. 4 Correlation of cell efficiency and recovery acid concentration



第5図

KFのみを含む溶液をATシステムで処理した場合の通電量(時間)と生成酸濃度増加の関係

Fig. 5

Correlation of recovery acid concentration and total ampere hours at KF treatment alone

アルカリ生成電流効率は酸の場合のように顕著な傾向は認められないが、モル比のアップとともに若干向上するような傾向が認められる。

塩循環ライン電気伝導度を低く保持すれば、第3図に認められるように酸生成電流効率は若干良くなる。Run 23と24, Run 21と22を比較した場合前述(Run 9)のようにHNO₃とHFの移動性の容易さの差から塩循環ライン中の液のF⁻/NO₃⁻モル比は低電気伝導度の場合の方が高く保たれることによるものと思われる。しかし低電気伝導度に保持することにより0.14~0.26 Volt/Cell程度所要電圧が高くなるので、経済的にはいずれが得策か十分に検討する必要がある。

1.3.3 酸濃度

酸循環ラインはバッチ式であるから、最初に充填する希薄溶液の量の加減あるいは運転時間の長短によって、取り出す酸の濃度は自由に調節できる。実装置においては酸濃度と電気伝導度の間に直線的な関係が有るので、酸循環ライン中の酸の電気伝導度を測定し一定値以上の電気伝導度示せば、運転を停止して酸を取り出す運転方法がとられるものと考えられる。

生成酸濃度と電流効率の間には密接な関係があり、生成酸濃度を高めると電流効率は後述のように低下するが、濃度勾配による逆拡散が生じるのが、その大きな原因の一つであろう。

Run 31~33は最初に充填する希薄溶液(ここでは純水)の量によって、生成酸濃度を変えて電流効率との関係を求めたもので、結果を第3表, 第4図に示した。

表および図で生成酸濃度3.1 WN(Run 31)と2.7 WN(Run 32)の間に電流効率の急激な変化が生じていることが判る。この不連続的に電流効率が低下する点はF⁻/NO₃⁻

モル比、酸濃度、電流密度によって変わるものであるが、与えられた条件下で、この不連続的な変化を生ずる点より濃厚な酸を生成させることはさけるべきである。

日本での鉄鋼酸洗廃液は全般的な傾向として比較的高濃度の酸が使用されている。後述の実廃酸実験で使用した廃酸も6N前後の極めて高濃度であり処理にくい部類のものである。ATシステムのみでこのような高濃度の酸を再生させることは、電流効率低下から得策ではないが、場合によっては高濃度酸の再生を要求されることがあろう。濃度の限界を検討したのがRun 36である。Run 36の塩循環ライン供給液は原液がHF 4.19 N, 8.38%相当のKFのみによる液である。電流密度8 A/dm², 通電量220 AHで処理し、途中数点サンプリングして酸濃度上昇の時間変化を求めたのが第5図である。酸濃度は160 AH以後にほとんど直線的に増加しているため、運転を継続すれば5 WNは越えるものと思われる。

以上基礎実験の結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 塩循環ライン液の保持する電気伝導度について30 ms/cmと50 ms/cmの両者について比較した。前者の方が電流効率は良いが、必要電圧が0.14~0.26 Volt/Cell上昇する。低電気伝導度の方が電流効率が良いのは、塩循環ライン液組成がよりF-richになることによるものと思われる。
- 2) 原廃酸中のF⁻/NO₃⁻モル比は電流効率に関連するfactorで、同モル比が1.5以下であると生成酸が塩循環ライン中にリークし、電流効率は極端に低下する。
- 3) 生成酸濃度を高めると電流効率は低下する。例えばF⁻/NO₃⁻モル比が2の場合、生成酸が3 WNを越えると電流効率は急激に低下する。

4) フッ酸のみからなる廃酸では、高濃度の酸生成が可能である。しかし電流効率は高くない。

2. 実廃酸による実用化実験

日本の鉄鋼酸洗廃液は全般にF⁻/NO₃⁻モル比が小さく特に高価なフッ酸に比べ硝酸の方が高濃度になっている。したがってこれまでの基礎実験の結果から、ATシステム単独処理では電流効率が低く、経済性が出にくい。そこでATシステムを日本の鉄鋼市場に適用するためには、前処理行程としてFreeのHNO₃を除去するプロセスが必要である。

一方近年一般の脱塩用の電気透析膜と違って酸濃縮用電気透析膜が膜メーカーにて開発されており、この酸濃縮用ED装置にてfreeのHNO₃を前もって除去する前処理プロセスとATシステムの組合せによる日本市場向ED+AT Combinedプロセスを検討した。

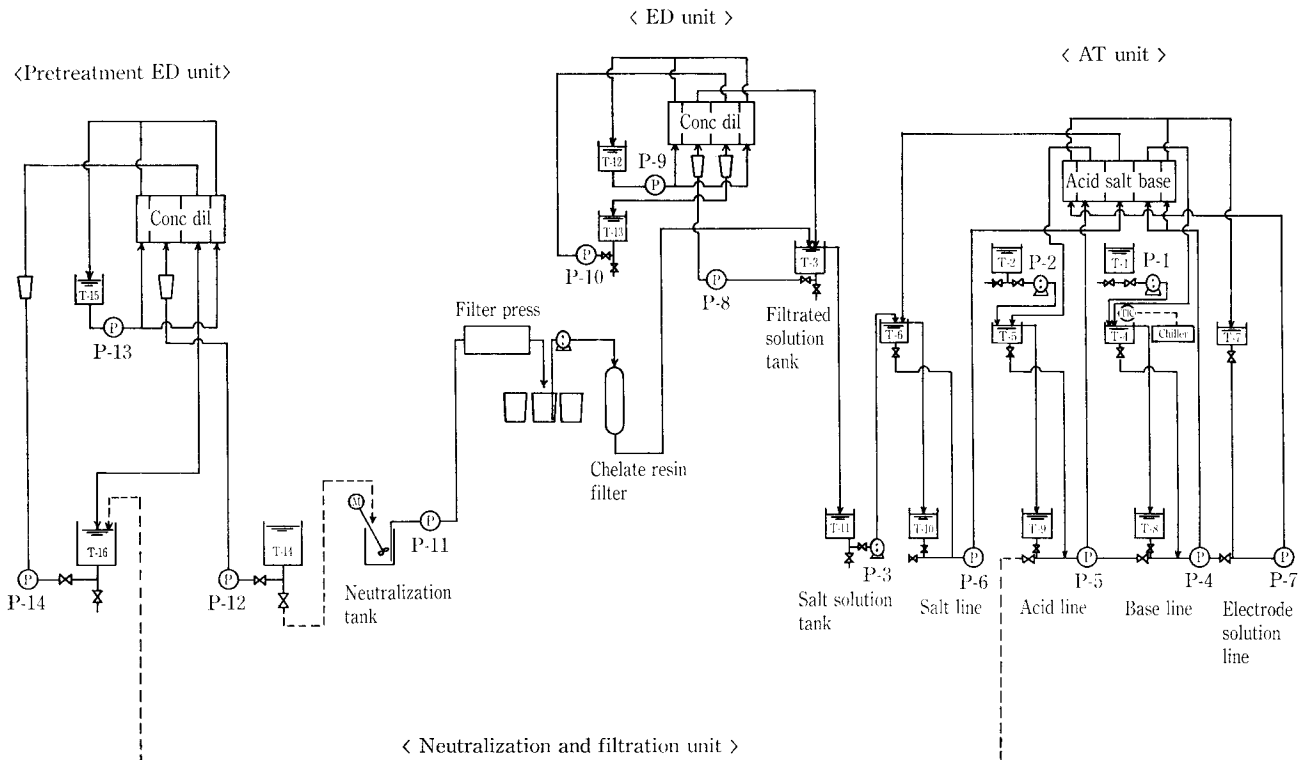
2.1 供試実廃酸

実廃酸は酸化鉄等の固形物を含むので24時間以上放置してその上澄液を使用した。化学組成は第4表に示した。

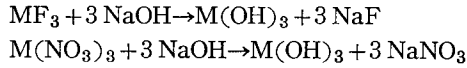
pHメータを使用して中和滴定曲線を求めた。金属イオンを多く含むのでpHの変化はシャープではないが、金属イオンを含んでいても

第4表 供試実廃酸組成(g/l)

	'86-12-26	'87-2-24	Mean value
F ⁻	54.1	62.1	58.1
NO ₃ ⁻	227.0	230.6	228.8
Fe ³⁺	53.0	45.7	49.3
Ni ²⁺	5.87	5.93	5.90
T-Cr ³⁺	11.5	11.7	11.6
Cr ⁶⁺ (mg/l)	5.8		
TOC (mg/l)	144		



第6図 ED+AT処理システム基本フローシート
Fig. 6 Flow sheet of ED+AT combined process



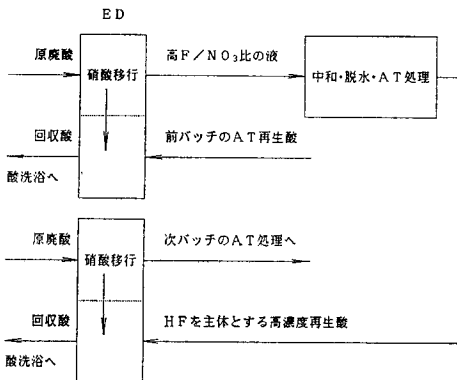
となって全アニオン規定度が求められる。この考えから中和滴定によって求めた全アニオン規定度は5.96 N(4.83 WN)であるが、第4表の化学分析値から求めたものとはかなり異なる。本報告では化学分析値を採用して供試組成は次のようにした。ただし回収酸等金属イオンの影響を受けないような場合は中和滴定法を採用した。

全アニオン	6.75 N
金属イオン	3.52 N
遊離酸	3.22 N

硝フッ酸液はガラス機器が使用できないので容量を正確に秤量できないことおよびAT処理、ED処理によって液の比重が大きく変化する事などから、実験の諸測定は重量を基礎として行った。

2.2 ED+AT Combined プロセス

電気透析あるいは拡散透析において、F⁻イオンよりもNO₃⁻イオンの方が先に膜を透過して移動することは良く知られている。この事実を利用し、前処理としてEDによりNO₃⁻イオンを優先的に透過させてその大部分を除去し、F-richな液でAT処理を行うとするものである。(F⁻/NO₃⁻モル比が高いので比較的高濃度の再生酸が得られる。)このシステムのブロックチャートは次のとおりである。



2.3 実験装置

第6図に実験装置のフローシートを示す。

1) 酸濃縮用ED装置

酸濃縮用ED装置は、通常の電気透析装置と異なりH⁺透過性の少ない、特殊なアニオン交換膜を組込んだセルスタックを使用したものである。セルスタックはアニオン交換膜とカチオン交換膜を交互に10枚ずつ配列したもので、1枚当りの有効膜面積が2 dm²で全体の有効膜面積が20 dm²のものである。

2) 中和

酸濃縮用ED装置にて脱酸された廃酸10~30 kgを、バッチ式で中和を行った。アルカリはAT処理で生成したKOH溶液を使用した。アルカリ添加の終点は、一昼夜放置後pH試験紙チモールブ

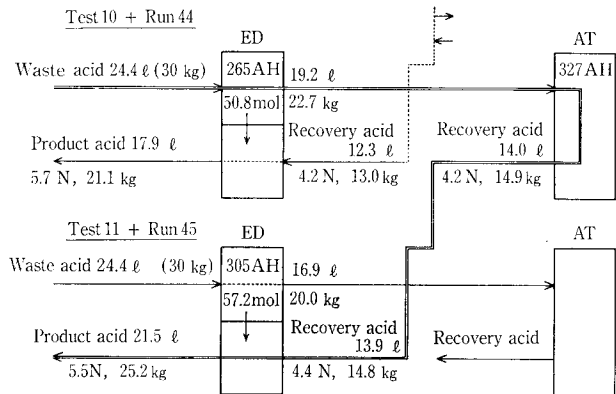
ルーで青色を呈するまでとした。(pHは10~11)

3) 脱水

300×300 mmの単式フィルタープレスを用いた。打込み圧は5~5.5 kg/cm²で圧搾はなしである。ケーキ洗浄はATシステムの塩循環ラインのオーバーフロー液を一般のED装置で脱塩した2~4 ms/cmの希薄溶液を使用した。洗浄水はその濃度に応じてAT処理ラインに戻した。

4) ATシステム

基礎実験と同様、有効膜面積1 ft²(9.29 dm²)、8セルのセルスタックを使った。



第7図 ED+ATシステム処理試験結果一覧図

Fig. 7 Test result by ED+AT combined process

第5表 ED+AT処理システム処理試験結果一覧表

Table 5 Test result by ED+AT combined process

Treatment	Item	Test 10+ Run 44	Test 11		
ED treatment	Total ampere hour	AH	265	305	
	Initial D line solution	kg	30	30	
	Product D line solution	kg	22.65	20.01	
	Initial C line solution	kg	13.00	14.80	
	Product C line solution	kg	21.07	25.21	
	Concentration of initial C line solution	WN	4.01	4.09	
	Acid concentration	WN	4.88	4.67	
	Component of product C line solution	Fe g/l	2.32	4.12	
		Ni g/l	2.75	1.05	
		T-Cr g/l	2.00	1.24	
	Moved mol	Mol	64.6	80.1	
	F ⁻ /NO ₃ ⁻ molar ratio		3.84	7.04	
AT treatment	Total ampere hour	AH	327		
	Ampere	Amp	9.3		
	Voltage	V	23.5		
	Temperature	C	32		
	Molar ratio	—	4.28		
	Acid	Recovery acid concentration	WN	4.09	
		Recovery acid weight	kg	14.91	
		Cell efficiency	%	62.6	
	Base	Recovery base concentration	WN	1.71	
		Recovery base weight	kg	41.05	
Cell efficiency		%	71.8		
Salt	Leaked acid and base	Mol	acid 5.09		

2.4 実験結果および考察

1回の実験に廃酸30 kgを使用して4回のテストを行った。その一部の実験結果は第5表、第7図に示した。第7図に示したようにAT処理によって得られた再生酸の濃度と酸濃縮用ED処理の濃縮側に入れる液の酸濃度の差を徐々に縮め、Test 10+Run 44+Test 11で当初の目標である所定の回収酸を得ることができた。この4回の実験のうち、後の2回の重量(容量)および酸濃度を第7図に、Test 10, 11によって得られた回収酸の化学組成を第6表に示す。第7図および第5表中の酸濃度は中和滴定法による重量規定度に比重を乗じて求めたものであるが、第6表は化学分析によるものである。若干の差異がある。

AT処理再生酸の濃度はED処理によってF⁻/NO₃⁻モル比を高めれば前述のように高濃度のものを得ることは可能であるが、この濃度のコントロールは運転開始時に酸循環系に充填する水量によってほぼ決まる。第5表に処理試験結果の一覧を示したが、Run 44の例でわかるように再生酸濃度を高めれば塩循環ラインへの酸のリーク量が多くなり、電流効率が若干低下することは免れないであろう。なおRun 44で通電量がやや多いのは、Run 43のAT処理で排出された液から有効成分を完全に回収したために、被処理液の濃度が高くなったことによるものである。一方NO₃⁻はTest 10では64.6モル、Test 11では80.1モル(共に希釈側の減分と濃縮側の増加分の平均)が移行している。これは原廃酸中のNO₃⁻の72~89%に相当する。

以上の結果AT処理にかけるべきED装置の希釈側液の終了時のF⁻/NO₃⁻モル比はTest 10では3.8、Test 11では7.1となりAT処理にとって極めて好ましい状態となっている。

原廃酸中のF⁻+NO₃⁻は164.2モルであるが、ED処理によってAT処理にかけるべきモル数はTest 10, 11でそれぞれ99.4モル、91.8モルになり、40%、44%減じ、その分AT処理の必要膜面積が減少する。更にモル比のアップによる電流効率の改善が加わるので、AT処理膜面積は著しく減少し、経済性の点において極めて有利になる。

またF⁻の回収酸/原廃酸の収率は脱水後の水酸化ケークに含まれ排出されるもの以外にロスはないので95%以上得られる。

水バランスは第7図の各Testのようにinputの廃酸量とほぼ同量となる。水バランスはAT及びAT処理中の脱塩用EDの運転条件によって、若干変動させることが可能である。回収酸中にリークする重金属は濃度にしてFe, Ni, Crの順に2~4 g/l, 1~3 g/l, 1~2 g/lでありInputされた廃酸中に含有されたものに対する%は同様に3~7%, 16~34%, 9~13%となり、Niは濃度が低いが除去率は非常に悪い。

回収酸濃度はTest 10, Test 11において5.35 N, 6.03 Nとなり満足される濃度となっているが、本来は電極液循環ラインからのK⁺の移行がなければさらに高濃度酸が得られることになるのである。本実験で使用したラボ用スタックは10セルであるため全膜面積に対する電解液(陽極室と陰極室)の接触する比率は大きく、移行するK⁺イオンの影響が大きい。実装置ではセル数が100~200セルとな

第6表

回収酸化学分析値
(g/l)

Table 6

Recovery acid
composition

	Test 10	Test 11
F ⁻	44.14	45.43
NO ₃ ⁻	244.8	287.2
Fe ³⁺	2.32	4.12
Ni ²⁺	2.75	1.05
Cr ³⁺	2.00	1.24
K ⁺	27.31	26.01
Free acid	5.35N	6.03N

ればこの影響が小さくなり所定の高濃度酸が回収されることになる。

しかし現地地点で大きな問題が1つ残されている。それは酸濃縮用ED装置の膜の寿命である。本装置に使用されている膜は最近開発された膜でありその実績もない。膜寿命の問題に関して膜メーカーも研究中であり、われわれの実験と並行して各種テストを続行中である。現在のところ約8ヶ月間のテストでは異常はないという好結果が得られているが、今後の継続テストの好性能に期待したいものである。一方われわれも膜寿命に悪影響を与えない最適運転条件を膜間抵抗値の上昇と希釈側液の組成すなわち脱酸量、濃縮側液への重金属イオンのリーク量等との関連で総合的に求める必要がある。つまりED装置運転において、これらの因子が問題になる運転の終点条件を明確に把握する必要がある。

以上、鉄鋼の酸洗廃液処理にATシステムを適用するに当りED+AT Combined プロセスについて報告したが結論としてまとめると次のとおりである。

- 1) 原廃酸中のF⁻/NO₃⁻モル比が低い時にAT単独処理は、電流効率および回収酸濃度が低く、経済性、実用性を欠く。
- 2) AT単独処理によって再生された酸を酸濃縮用EDで濃縮して回収酸濃度を高めることも考えられるが、EDの電流効率が低く水の移動量が多いため目的を達成することができない。
- 3) ED+ATをCombineしたプロセスは、AT被処理液中のF⁻/NO₃⁻モル比を高めて電流効率を向上させ、またAT処理に対する負荷を減らすことができるので、極めて経済的な処理プロセスである。
- 4) ED+AT Combined プロセスの総合的な水バランスは問題ない。
- 5) ED+AT Combined プロセスの実用化は、ED膜の寿命、EDの最適運転条件に若干課題は残されているものの今後の引続きの実験にてその実用化の実現を確実にできるものである。

むすび

このような優れた性能をもつBipolar膜を利用した膜分離技術は、鉄鋼の酸洗廃液の処理のみならず、最近の窒素規制に関係した電池工業分野からの硝酸ソーダ廃液への適用、あるいは半導体工業からの硝酸フッ酸への適用など脱窒技術としても有望である。さらに将来的にはバイオ分野での有機物の回収にも本技術を発展展開できる高純度膜分離技術として期待できるものである。

モデルテスト用攪拌実験装置システムの新設

Newly Set up System of Experimental Equipment for Model Tests of Agitation

(化)技術部 製品開発課
岡本幸道
Yukimichi Okamoto

Recently, a new system of experimental equipment was completed for the purpose of various model tests of agitation by Shinko-Pfaudler. The system is constituted by two sets of transparent mixing vessels of 80 liter volume with variable speed drives of 3-600 rpm, two remote control boards for manual operations, and a microcomputer system for auto-monitoring and auto-operations. This system is expected to serve many customers who have such problems on mixing operations as to be solved through appropriate model tests or comparative view tests in which the two sets of mixing vessels are operated simultaneously under the conditions to be compared.

In this paper, the experimental equipment system is outlined about its constitution and functions. It has been ready for the utilization in the technical services.

まえがき

攪拌仕様に対するユーザ各位の要求が高度化する今日机上の検討のみでは確信のある解答を得ることが困難な攪拌上の問題が増えつつある。そのような問題への対応として、当該の現象をモデル実験で再現し問題の本質を把握した上で講じる対策の有効性を確認する方法がとられる。

当社では従来からこの種の技術サービスを提供してきている。このたび、このサービス体制をさらに強化する目的で攪拌モデルテスト専用の実験装置を完成した。

以下に本実験装置の概要を説明する。

1. 全系の構成と接続

装置の外観を写真1に示す。

実験装置系は、同じ仕様の攪拌実験機2機、それぞれの手動運転のための遠隔制御盤、そして自動計測記録および自動運転のためのマイクロ・コンピュータ・システム1式から成る。遠隔制御盤とコンピュータ系は2機の攪拌実験機に直面する制御室に格納されている。

2機の攪拌実験機はいずれもアクリル製の円筒槽に3~600 rpmの可変速ドライブを装備したもので、槽をパワーシリンダで昇降させることで翼、パッフルなどの取換えを容易にしている。2機並列設置の理由は、条件の異なる二つの攪拌状態を直接比較するためである。

遠隔制御盤には、制御および操作を移転させる回路、ドライブとパワーシリンダの指示計および制御回路、そして各種のインターロック回路が組み込まれている。制御盤は各攪拌機につき1面ずつあり、各攪拌機の手動設定による運転操作を受け持つ。その操作機能の一部は、攪拌機に付属する現場操作盤に移すことができる。また、遠隔制御盤の全ての操作機能を後述のコンピュータ系に移すこともできる。これは、多種多様な攪拌実験への対応を制御盤の手動設定で行い、同じ手順の実験の単純な繰り返しや試行錯誤による設定に対しては、コンピュータプログラムによる自動運転で対応する方針をとったためである。

コンピュータ系は本体、ハードディスク装備のファ

イル増設ユニット、拡張I/Oボード、キーボード、カラーディスプレイ、プリンターから成る。攪拌機および制御盤との接続は2面のリレーボックスを介して行われる。入出力機器を除くコンピュータ系は安定化電源付きの防塵ラックに格納されている。コンピュータ系の主な機能は実験記録の作成、操作設定モニター、回転数とトルクの計測とデータ処理、さらに自動運転プログラムの実施である。記録、計測、データ処理機能は手動運転時にも利用できる。各プログラムは、コンピュータ知識の少ない人が扱えるようディスプレイとの会話選択方式で進行し、また不適切な入力を受け付けられないよう誤動作を防止する対策が講じられている。以上に説明した装置全系のブロック接続図を第1図に示す。

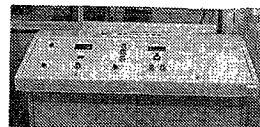
2. 各機器の概要

2.1 攪拌実験機

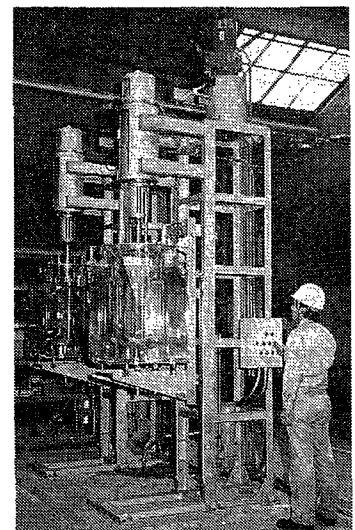
モデル実験では現象の観察が重要な役割をはたす。これを考慮して攪拌槽はアクリル製とし、さらに円筒槽のみでは側方から見た形状に光学的な歪みが出るため、円筒槽の



Computer system



Control board



Mixing vessels

写真1 攪拌実験装置

Photo.1 Experimental equipment of agitation

トにアクリル製角形槽を設け、水を満たしてこの歪みを防止する。円筒槽は内径 400 mm 直径部 700 mm で半円の下鏡を持つ。

駆動装置はモータ、機械式変速機、減速機、2組の電磁クラッチから成る。2組のクラッチは攪拌軸を変速機直結および減速機経由に瞬時に切り換えるために使用される。変速域と出力トルクは次のとおりである。

変速機直結 30~600 rpm 4~2 kgf·m
減速機経由 3~60 rpm 20 kgf·m

回転数の検出を変速機で行うため、変速機は電磁クラッチ間の回転伝動をシンクロベルトで行っている。また、トルク測定は歪みゲージによる。

攪拌翼、パッフル、コイルなどの交換は、槽にパワーシリンダで昇降させて行う。最大ストロークは 800 mm で槽高に等しい。パワーシリンダにはストロークの上限、下限を任意に設定できるリミッターが付けられている。

2 遠隔制御盤

制御盤の主機能は、第1図に見られるように攪拌機を構成する各機器の手動設定による操作・運転状態の表示である。可動部の操作はランプボタンで指令し、その作動はランプの点灯で確認できる。また、回転数と昇降位置の設定はバーニヤダイヤルおよびデジタル設定器で行い、その検出結果はデジタル表示計で確認する。ボタン、設定器、表示器の配列は、左から右、上から下に順番に操作すれば攪拌機が間違えず立ち上る配列になっている。また、誰も扱えるという観点から、入念に保護回路とインターロック回路を組み込んでいる。

操作機能のうちクラッチとパワーシリンダの操作ボタンは現場操作盤にも設けられている。翼やパッフルの交換あるいはパワーシリンダのリミッター設定を考慮したものである。

攪拌機の機器の作動は制御盤、コンピュータ系そして現場操作盤の3箇所から指令されるが、その指令箇所を選択する機能は制御盤のみに与えられている。

3 コンピュータ系

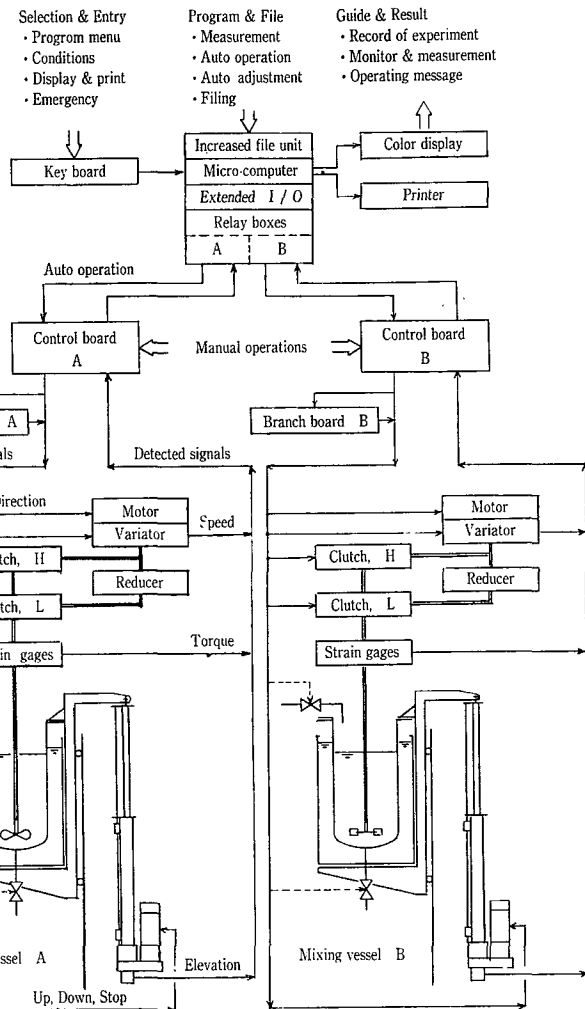
今回、コンピュータ系を設けた狙いの一つは、実験記録・動力測定結果を攪拌実験の立会にこられたユーザの担当の方に即時に提供する点にある。また、その装備により可能になった動力制御による攪拌機2機の連動運転の比較は攪拌機形状の影響を観察する際に効果を発揮する。

コンピュータ系の構成についてはすでに説明した。ここではそのプログラムについて説明する。現時点では次の4種のメニューが用意されている。

- (1) 計測実行処理……………実験時に使用
- (2) 計測結果参照……………実験記録の印刷
- (3) トルク計調整運転……空転トルクの補正
- (4) 信号テスト……………入出力信号の確認調整

計測実行処理プログラムの機能は次のとおりである。

- (1) 実験条件表作成



第1図 実験装置系のブロック接続図

Fig. 1 Block diagram of the experimental equipment system

(2) 実行計測モード

- a) 回転数トルク測定 (手動運転)
- b) 回転数指定のトルク測定 (自動運転)
複数個の回転数を順次自動設定後測定
- c) 動力指定の回転数トルク測定 (自動運転)
2機連動時に動力を自動設定

実行計測モードでは、上記 a, b, c の各モードから選択して回転数とトルクを連続測定する。各サンプリング間隔は 0.01 秒以上で設定でき、サンプル数は 1000 個である。結果はグラフで表示され、同時に平均動力、動力数なども表示される。得られた全てのデータは最低 1 ヶ月間ハードディスクのファイルに記憶され、随時呼び出して印刷することが可能である。

むすび

実際の攪拌機の基本設計では、目的とする操作を実現するのに、どのような形状の装置をどのような条件で運転するのが最適であるかという問題を把握することは重要である。

先に紹介した攪拌実験装置システムは、このような問題への対応にもその効果を発揮することが期待される。ユーザ各位の今後の利用を通じて、より機能性の高い攪拌機の提供に役立たせたいと願っている。

6-1型WFE薄膜蒸留実験装置

Type 6-1 Wiped Film Evaporator Pilot Plant

(化)技術部 技術第3課
三木 洋 二
Yoji Miki

This article introduces a pilot unit for lease, "Type 6-1 WFE (Wiped Film Evaporator)." This unit is available for test operation using a real feed material at customer's factory or laboratory, enabling evaluation of treated material and evaporation capacity. The unit consists of a Type 6-1 WFE and all other piping necessary for complete unit. The adoption of control panel system allows easy operation and data collection.

まえがき

蒸発分離操作は基本的な単位操作として、化学工業をはじめ食品工業、医薬品工業などの発展に寄与しており、この技術的向上と用途拡大がさらに求められている。

最近のファインケミカル分野では高品質化の要求がますます顕著であり、開発段階の品質評価のため、ユーザからの実験の希望も多くなっている。

当社では種々の実験装置を設備し、エンジニアリングサービスを行っているが、ここではリース用パイロット実験設備“6-1型WFE薄膜蒸留実験装置”について紹介し、特長などについて説明する。

1. 実験装置の概要

6-1型WFE薄膜蒸留実験装置は6-1型WFE (Wiped Film Evaporator) を主機とするユニットであり、制御盤および真空排気装置が別置付属する。写真1に6-1型WFEユニットおよび制御盤を示す。

- 1) 主機6-1型WFEは内径φ150、加熱伝熱面積0.1 m²であり標準処理量は5~50 lt/hである。
- 2) パネル集中監視システムにより、操作およびデータ採取が容易である。
- 3) ユニット内のユーティリティ配管は、ヘッダーに集

させ、ユーザの必要な工事範囲が少ない。

- 4) 各機器および配管にワンタッチ式クランプを使用し、洗浄時の分解、組立が容易である。
- 5) 各機器の外套設計圧力は15 kg/cm²とし、200 °C飽和スチームまで使用可能である。
- 6) ユニット全体をコンパクトにし、機器および配管を分解せずに輸送が可能である。
- 7) 6-1型WFEユニットと制御盤を別置とし、実験場所のレイアウトおよび操作性を考慮した配置が可能である。

2. 実験装置のフロー

6-1型WFE薄膜蒸留実験装置フローシートを第1図に、WFEユニットの配置図を第2図に示す。

原料貯槽 (FT) に仕込まれた処理液は、原料供給ポンプ (FP) により6-1型WFEへ定量フィードされる。

WFEへフィードされた処理液は蒸発成分と非蒸発成分に分離され、非蒸発成分は残留液受器 (RT-01, RT-02) へ、蒸発成分はWFE内蔵コンデンサーおよびコールドトラップ (CT) により凝縮され、留出液受器 (DT-01, DT-02) へ送られる。

真空排気装置は別置タイプで、操作真空度により適切な

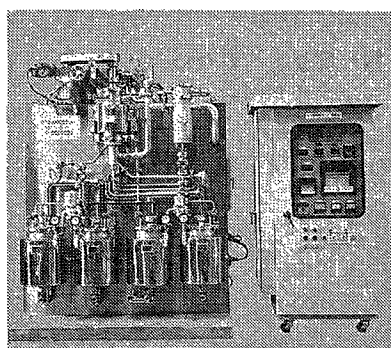
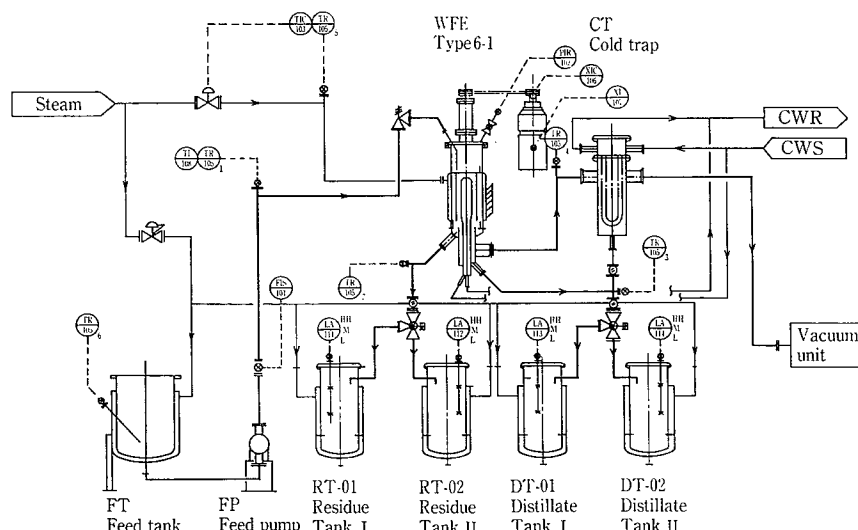


写真1 6-1型WFEユニットと制御盤

Photo.1 Type 6-1 WFE unit and control panel



第1図 6-1型WFE薄膜蒸留実験装置フローシート
Fig. 1 Flow diagram of type 6-1WFE pilot plant

6-1型WFE薄膜蒸留実験装置

Type 6-1 Wiped Film Evaporator Pilot Plant

(化)技術部 技術第3課
三 木 洋 二
Yoji Miki

This article introduces a pilot unit for lease, "Type 6-1 WFE (Wiped Film Evaporator)." This unit is available for test operation using a real feed material at customer's factory or laboratory, enabling evaluation of treated material and evaporation capacity. The unit consists of a Type 6-1 WFE and all other piping necessary for complete unit. The adoption of control panel system allows easy operation and data collection.

ま え が き

蒸発分離操作は基本的な単位操作として、化学工業をはじめ食品工業、医薬品工業などの発展に寄与しており、この技術的向上と用途拡大がさらに求められている。

最近のファインケミカル分野では高品質化の要求がますます顕著であり、開発段階の品質評価のため、ユーザからの実験の希望も多くなっている。

当社では種々の実験装置を設備し、エンジニアリングサービスを行っているが、ここではリース用パイロット実験設備“6-1型WFE薄膜蒸留実験装置”について紹介し、特長などについて説明する。

1. 実験装置の概要

6-1型WFE薄膜蒸留実験装置は6-1型WFE (Wiped Film Evaporator) を主機とするユニットであり、制御盤および真空排気装置が別置付属する。写真1に6-1型WFEユニットおよび制御盤を示す。

- 1) 主機6-1型WFEは内径φ150、加熱伝熱面積0.1 m²であり標準処理量は5~50 lt/hである。
- 2) パネル集中監視システムにより、操作およびデータ採取が容易である。
- 3) ユニット内のユーティリティ配管は、ヘッダーに集合

させ、ユーザの必要な工事範囲が少ない。

- 4) 各機器および配管にワンタッチ式クランプを使用し、洗浄時の分解、組立が容易である。
- 5) 各機器の外套設計圧力は15 kg/cm²とし、200 °C飽和スチームまで使用可能である。
- 6) ユニット全体をコンパクトにし、機器および配管を分解せずに輸送が可能である。
- 7) 6-1型WFEユニットと制御盤を別置とし、実験場所のレイアウトおよび操作性を考慮した配置が可能である。

2. 実験装置のフロー

6-1型WFE薄膜蒸留実験装置フローシートを第1図に、WFEユニットの配置図を第2図に示す。

原料貯槽 (FT) に仕込まれた処理液は、原料供給ポンプ (FP) により6-1型WFEへ定量フィードされる。

WFEへフィードされた処理液は蒸発成分と非蒸発成分に分離され、非蒸発成分は残留液受器 (RT-01, RT-02) へ、蒸発成分はWFE内蔵コンデンサーおよびコールドトラップ (CT) により凝縮され、留出液受器 (DT-01, DT-02) へ送られる。

真空排気装置は別置タイプで、操作真空度により適切な

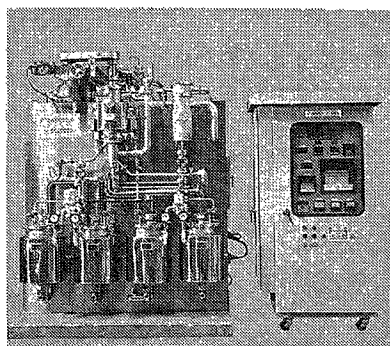
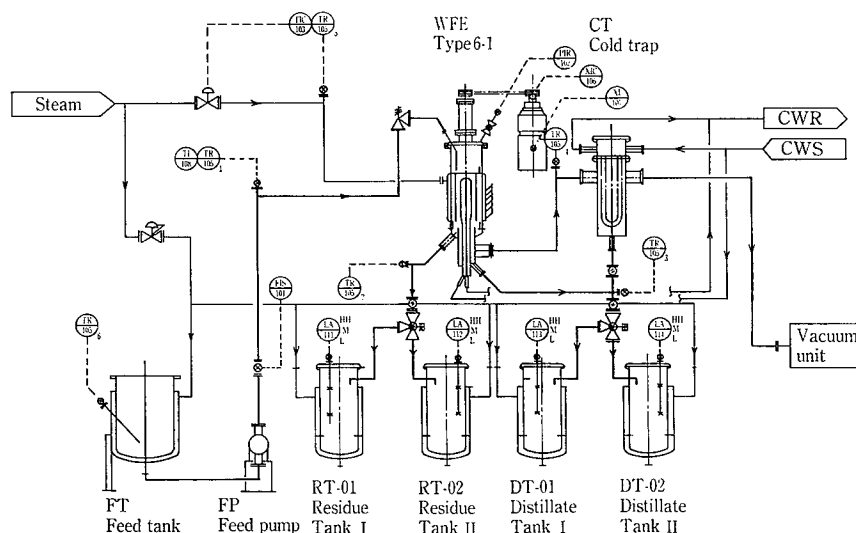
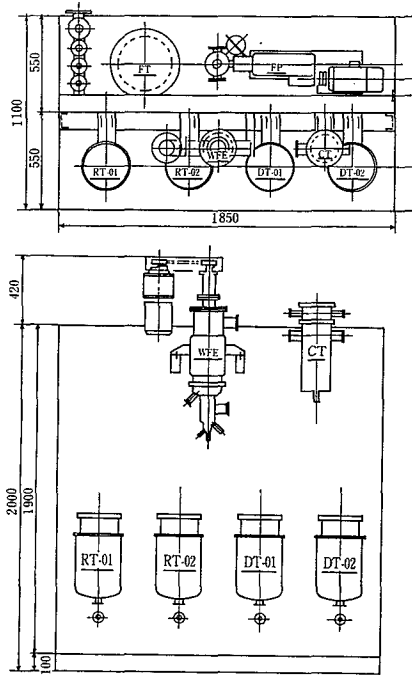


写真1 6-1型WFEユニットと制御盤

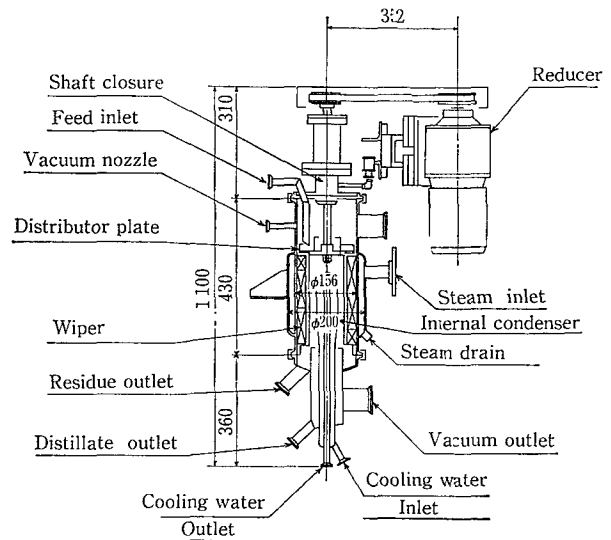
Photo.1 Type 6-1 WFE unit and control panel



第1図 6-1型WFE薄膜蒸留実験装置フローシート
Fig. 1 Flow diagram of type 6-1WFE pilot plant



第2図 6-1型WFEユニット配置図
Fig. 2 Layout of type 6-1 W.F.E unit



第3図 6-1型 WFE外形図
Fig. 3 Outline of type 6-1 WFE

機種を選定する。

3. 機器仕様

6-1型WFEの外形図を第3図に示す。

1) 6-1型WFE (WFE)

伝熱面積: 0.1 m²

材質: 本体 SUS316, 外套 SUS304

設計圧力: 本体 -1 kg/cm², 外套 15 kg/cm²

設計温度: 本体 200 °C, 外套 200 °C

2) 原料供給ポンプ (FP)

型式: ダイアフラム式

流量: 5~50 lt/h

材質: 本体 SUS316, 外套 SS41

設計圧力: 本体 3 kg/cm², 外套 5 kg/cm²

設計温度: 本体 150 °C, 外套 150 °C

3) 20 lt 原料貯槽 (FT)

材質: 本体 SUS316, 外套 SS41

設計圧力: 本体 大気圧, 外套 15 kg/cm²

設計温度: 本体 200 °C, 外套 200 °C

4) 10 lt 残留液受器 (RT-01, RT-02)

材質: 本体 SUS316, 外套 SS41

設計圧力: 本体 -1 kg/cm², 外套 15 kg/cm²

設計温度: 本体 200 °C, 外套 200 °C

5) 10 lt 留出液受器 (DT-01, DT-02)

材質: 本体 SUS316, 外套 SS41

設計圧力: 本体 -1 kg/cm², 外套 15 kg/cm²

設計温度: 本体 200 °C, 外套 200 °C

6) 0.3 m² コールドトラップ (CT)

材質: 本体 SUS316, 外套 SUS304

設計圧力: 本体 -1 kg/cm², 外套 5 kg/cm²

設計温度: 本体 100 °C, 外套 100 °C

4. 計装品仕様

1) 流量指示積算計 (FIS-101)

原料供給ラインに設置し、瞬時流量と積算流量が表示さ

れる。原料供給量は制御盤内の原料供給ポンプの回転数設定器により調節する。

2) 絶対圧力真空計 (PIR-102)

WFE本体上部に設置し、ユニット内の操作真空度を表示する。

3) 温度指示調節計 (TIC-103)

WFE外套スチームラインに設置し、WFE外套を所定の温度に調節する。

4) 回転数指示調節計 (XIC-106), 動力指示記録計 (XIR-107)

WFEローターの回転数の設定およびそのときのモータ消費動力の指示、記録を行う。

5) 液面警報器 (LA-111, LA-112, LA-113, LA-114)

残留液受器および留出液受器に、それぞれ液面警報器 (L, H, H・H) を3点設け、各受器の液位監視を制御盤面で行うことができる。

6) 温度指示記録計 (TR-105)

各ラインに熱電対を設け、各流体温度の指示・記録を行う。

7) シリンダ式三方ボール弁

定常状態と不定常状態の切り替えのため、残留液ラインと留出液ラインにそれぞれシリンダ式三方ボール弁が設けられ、制御盤内のスイッチにより同時に切り替えることができる。原料供給ラインの流量積算計は2カ所設けており、弁の切り替えと同時にそれぞれの積算計が作動する。

むすび

以上6-1型WFE薄膜蒸留実験装置の概要および設備仕様について紹介したが、最近のテスト条件は、高温度、高真空度、高粘度、高融点および精密蒸留等、千差万別であり、すべての処理条件に対応することは非常に難しい。

今後、WFEの幅広い適用のため、本6-1型WFE薄膜蒸留実験装置についても、付属品等の充当によりテスト能力を充実させていく所存である。

カーペンター 20Cb-3 の溶接技術

Welding Technology of Carpenter 20Cb-3

化工機事業部 技術部
 宮崎 公 志
 Koshi Miyazaki
 (化)第1製造部 播磨工場
 渡辺 和 義
 Kazuyoshi Watanabe

Carpenter 20Cb-3 is useful for chemical industries, because of their excellent corrosion resistance. We studied susceptibility to hot cracking of Carpenter 20Cb-3, using method of Circular groove test, vareststraint test and overlay test by large ring specimen.

Then we found that full austenitic structure, low Nb Content and multi layer are responsible to the hot cracking. Welding rod having low Nb content is to be selected for welding Carpenter 20Cb-3's successfully, and special alloy should be used for first layer to build up defectless overlays.

This paper described the technology recently completed for the welding of carpenter 20Cb-3 as well as its characteristics of metallurgical and corrosion resistance.

まえがき

カーペンター 20Cb-3 は、その耐食性、耐熱性を利用して各種化学装置（無機化学、有機化学、石油精製など）に用いられている。本合金は鉄鋼におけるオーステナイトと同様な結晶構造（面心立方構造、FCC）を示し、溶接金属は高温われを発生しやすく、溶接性の悪い材質とみられる。このため溶接に際しては溶接条件はもとより、溶接材料、溶接方法などを十分検討して選ぶ必要がある。次にカーペンター 20Cb-3 の性質、特長を簡単に述べ、さらにその溶接、問題点とその対策についてふれてみたい。

1. カーペンター 20Cb-3 の性質と特長

よく用いられる高耐食材料を第1表¹⁾に示す。これらのうちカーペンター 20Cb-3 は高Ni オーステナイト系ステンレス鋼の一種で、本合金のマイクロ組織がフェライト相をほとんど含まないことから、完全オーステナイト系ステンレス鋼として他のステンレス鋼と区別されることがある。（第1図²⁾）特長として30%のNiを含んでいるため耐酸性

（耐硫酸、耐塩酸など）に極めて優れ、塩化物やほとんどの環境中において高い応力腐食割れ抵抗を示す。（第2図³⁾）第3図⁴⁾はしばしば材料選定のために使用されるビショップ・スターンチャートを示したが、カーペンター 20Cb-3 は塩化物を含まない酸化性酸に対して優れていることがわかる。しかし一般にステンレス鋼中のNi含有量が增大すると炭化物生成傾向が大きくなり、特に溶接部の耐粒界腐食性を低下させる。この点を改善するため本合金にはNbが添加され、耐粒界腐食性の劣化を最小限にとどめている。塩化物などによる耐孔食性は、他の完全オーステナイト系ステンレス鋼と比較し、Cr、Moの添加量あまり多くないこともありSUS316Lより若干良い程度である。（第4図⁵⁾）本合金は硫酸工業などでかなりの使用実績がある。

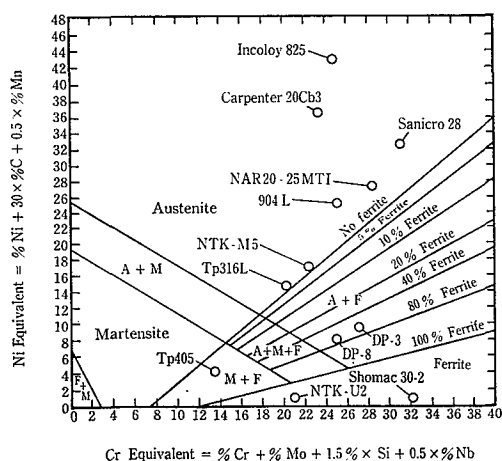
2. カーペンター 20Cb-3 の溶接

2.1 溶接方法

一般に鋼の溶接に使われている溶接方法のほとんどがカーペンター 20Cb-3 にも適用される。しかしながら高温わ

第1表 高耐食材料

Table 1 High corrosion resistant material



第1図 シェフラー状態図

Fig. 1 Schaeffler diagram

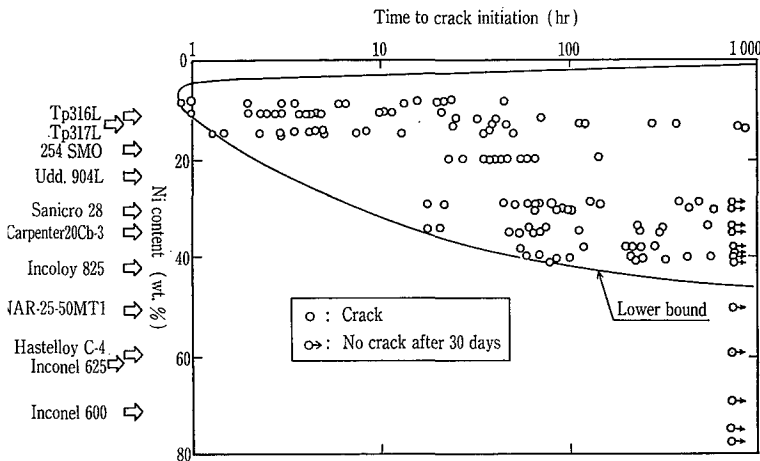
	Alloy	Trademark	Code			
			JIS	ASTM		
(1)	19Cr-2Mo	Shomac 30-2	NTKU-2, NAR192	SUS444	A240 S44400	
	30Cr-2Mo			SUS447J1	A240 S44700	
(2)	25Cr-5Ni-Mo	(Duplex)		SUS329J1	A240 S32900	
	22Cr-5Ni-Mo-N			SUS329J2L	A240 S31803	
(3)	18Cr-16Ni-Mo	Avesta 254SM0	NTKM-5, NAS144MLK	SUS317J1		
	20Cr-18Ni-Mo-Cu					A240 S31254
	20Cr-22Ni-Mo-Cu				NTK22A	
	20Cr-25Ni-Mo				MAR-A (20-25MTi)	B620 N08320
	20Cr-25Ni-Mo-Cu				NAR20-25LMCU	B625 N08904
	25Cr-30Ni-Cu					
	20Cr-30Ni-Mo-Cu-Nb				NAS305X, NAR20, MA20Cb	
	20Cr-35Ni-Mo-Cu-Nb				NAR20-3, MA20Cb3	B463 N08020
	25Cr-25NiMo				NAS204X	
	21Cr-33Ni-Ti				NASHV30, NAR800, MA800	NCF800H
21Cr-42Ni-Mo-Cu-Ti	Incoloy 800	Incoloy 825	NCF825	B424 N08825		
27Cr-31Ni-Mo-Cu	Incoloy 825	Sanicro 28		B709 N08028		
(4)	50Ni-25Cr-Mo-Cu-Ti	Inconel 600	NAR-B (25-50MTi)	NCF600	B528 N06975	
	72Ni-15Cr-Fe				NAR600, MA600	B168 N06600
	61Ni-21Cr-Mo-Nb				NAR625, MA625	B443 N06625
	Ni-16Cr-16Mo-6Fe				Hastelloy C-276	B575 N10276
	Ni-16Cr-15Ni-Ti	Hastelloy C-4		B575 N06455		

(1) Super ferritic stainless steel

(2) Duplex stainless steel

(3) Austenitic stainless steel

(4) Nickel based alloy



第2図 オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ試験結果
(沸騰42% MgCl₂)
Fig. 2 Stress corrosion cracking test result of austenitic stainless steels.
(Boiled in 42% MgCl₂)

れを防ぐために極力溶接入熱を低く抑え、予熱は行わず急冷することが多い。比較的好くもちられる溶接方法は次のとおりである。

1) 不活性ガスアーク溶接

TIGおよびMIG溶接はシールドガスとして純Ar(またはAr+He)を用いるため、ワイヤ成分がそのまま溶接金属となる。とくにAl, Tiなど酸素と結合しやすい元素の多く含まれるものには、この方法(とくにTIG溶接)がよく用いられる。溶接性、溶接部性能とも、もっとも安定し良好である。

2) 被覆アーク溶接

手軽なので比較的好く行われる方法であるが、酸素と結合しやすい元素が多く含まれる場合はその消耗が激しく不向きである。

3) サブマージアーク溶接(バンドアーク溶接を含む)

カーペンター20Cb-3は比較的高温割れを生じやすい。したがって入熱の高いサブマージアーク溶接を行う場合には入熱を抑え、予熱、パス間温度も低く抑えることが必要でありカーペンター20Cb-3には不向きである。

2.2 溶接材料

カーペンター20Cb-3溶接材料規格としては一般につきのようなものが利用されている。

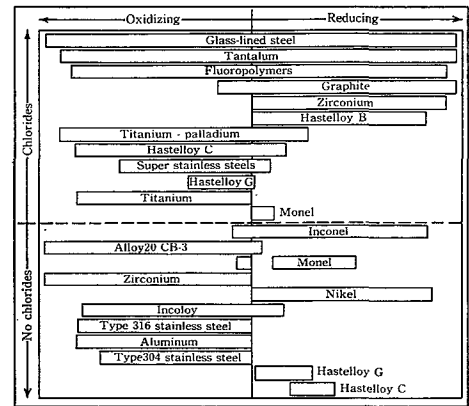
1) 被覆アーク溶接棒:

ASME SFA-5.4 "Specification for covered corrosion-resisting chromium and chromium-nickel steel welding electrodes"

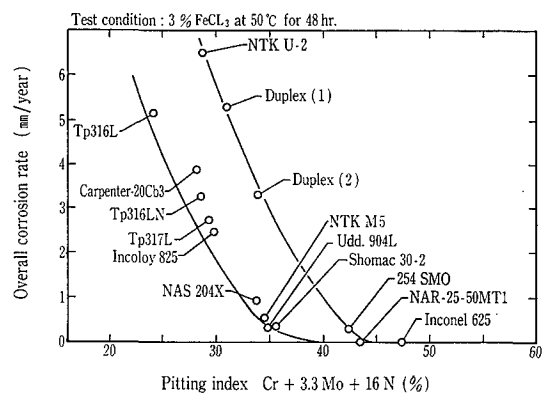
2) TIGおよびMIG溶接用ワイヤ:

ASME SFA-5.9 "Specification for corrosion resisting chromium and chromium nickel steel bare and composite metal cored and stranded welding electrodes and welding rods"

このうちでカーペンター20Cb-3に用いられる溶接材料は規格中のER 320およびER 320 LRである。ER 320: 通常の化学成分は20% Cr, 34% Ni, 2.5% Moおよび3.5% Cuに耐粒界腐食性を与えるためにNbが添加されている。この溶接材は硫酸および亜硫酸やそれらの塩を含んでいる厳しい環境にさらされる母材の溶接に使用さ



第3図 ビショップ・スターンの耐食表
Fig. 3 The bishop-stern chart



第4図 孔食と孔食指数の関係
Fig. 4 Relationship between pitting corrosion rate and pitting index.

れる。また鋳物と鋼板もPWHTなしに溶接できる。Nbを含まない場合は溶接後固溶化熱処理が必要となる。

ER 320 LR: この合金の基本組成はER 320と同様であるが、C, Si, PとSは最低のレベルに抑えCbとMnは狭い範囲にコントロールしている。これらの変化はしばしば完全オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属が遭遇する溶接金属の高温割れやマイクロ割れを減少させる。

2.3 溶接における問題点

カーペンター20Cb-3の高温割れ感受性が高いことはすでに述べたが、おもな原因は凝固組織が相変態のないオーステナイト鋼に近いものであることによる。高温割れの発生原因としてもっともよく知られているのは、凝固時に微量の低融点化合物あるいは低融点金属が液状フィルムとして粒界部に最後まで残り、収縮応力によって開口するものである。とくにSやPとの共晶物が低融点を示し高温割れを助長している。⁶⁾ またAl, Ti, NbがNiと共晶して粒界部にr'相(Ni₃AlまたはNi(Al, Ti, Nb))を析出し、この析出相がある温度域で急激に延性低下することによる場合もある。⁷⁾

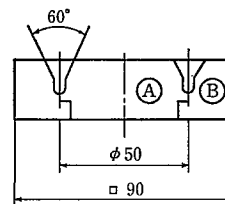
3. カーペンター20Cb-3の溶接施工試験

カーペンター20Cb-3は、完全オーステナイト系ステン

第 2 表 溶接材料の化学成分

Table 2 Chemical composition of welding materials

No.	Trademark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb Cb
20	Chromenar 320	0.016	0.23	0.35	0.016	0.002	3.17	33.09	19.55	2.18	0.50
5X	Weltig 305X	0.03	0.46	1.72	0.012	0.003	3.45	29.78	20.64	2.16	0.76
X3	Weltig 305X-3	0.02	0.39	2.00	0.009	0.004	3.64	34.01	20.21	2.49	0.40
LR	Weltig 320LR	0.012	0.09	1.59	0.001	0.002	3.34	33.97	20.51	2.46	0.13
30	TG-30	0.016	0.55	2.71	0.007	0.004	3.50	29.73	20.41	2.49	—
82	Inconel F.M. 82	0.02	0.07	2.91	0.002	0.061	0.03	73.17	20.38	—	2.53
25	Inconel F.M. 625	0.02	0.11	0.06	0.006	0.001	0.15	61.91	21.76	3.96	3.51
B2	Hasteloy B-2	<0.01	0.05	0.2	<0.01	<0.01	—	bal	0.5	26.7	—



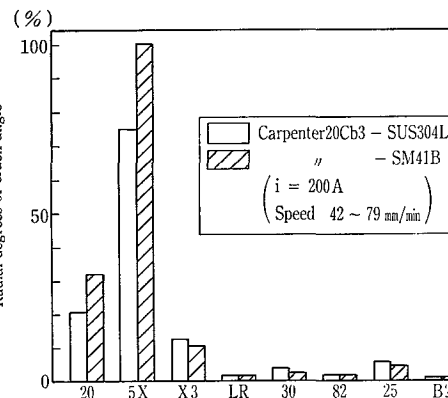
A : Carpenter 20Cb-3
B : SUS304L, SM41B

第 5 図 円周溝溶接試験片
Fig. 5 Circular groove test specimen dimensions

第 3 表 供試溶材の化学成分

Table 3 Chemical composition of filler metal

Trademark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo O	Nb N	Cb N
SANDVIK SANICRO28	0.017	0.036	1.66	0.015	<0.002	0.91	30.82	26.55	3.26 0.0067	0.008 0.037	
ARCOS 320LR	0.015	0.073	1.70	0.009	<0.002	3.17	33.20	20.13	2.17 0.0024	0.30 0.015	
WEL 320LR	0.018	0.42	2.02	0.007	0.002	3.47	34.37	19.88	2.43 0.0072	0.38 0.015	
WEL 305X	0.024	0.49	1.76	0.012	0.003	3.33	30.29	20.66	2.18 0.0065	0.76 0.037	
WEL 305X-3	0.031	0.40	2.03	0.009	0.003	3.16	34.34	19.88	2.30 0.0037	0.44 0.029	
TG-30	0.016	0.55	2.71	0.007	0.004	3.50	29.73	20.41	2.49 0.0078	<0.005 0.039	



第 6 図 円周溝溶接試験結果
Fig. 6 Circular groove test results

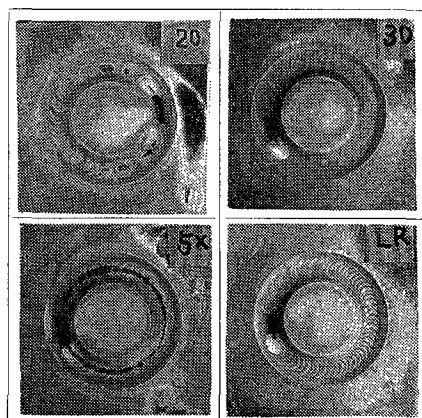
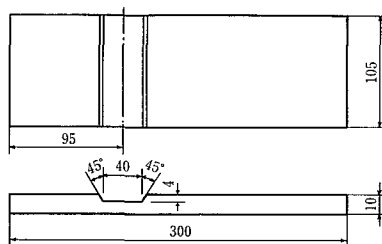


写真 1
円周溝溶接試験後の PT 結果
Photo. 1
Dye penetrant test results of circular groove

レス鋼であり、かつ溶接高温割れ感受性を増す Nb を含有するため、通常のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて、高温割れ感受性が大きい。実作業においてもカーペンター 20Cb 製ドラフトチューブの溶接割れは、苦い経験の一つに上げられている。しかしながら、最近では前述のとおり ASME, AWS など不純物元素 C, Si, P, S を低くし、Nb と Mn を狭い範囲に規制して高温割れ対策がとられている溶接材料が見られるようになり、国内メーカーからも市販されるようになった。ここではカーペンター 20Cb-3 の市販溶接材料の各種性能確認試験について紹介する。^{8),9)}

3. 1 円周溝溶接試験 (サーキュラーグループテスト)

溶接材料として共金を用いた際、および異種金属の場合の溶接割れ感受性に及ぼす影響を調査するため、第 5 図



第 7 図 バレストレイン試験片素材形状
Fig. 7 V-restraint test specimen dimensions

に示した形状および寸法の円周溝試験片を機械加工し、第 2 表に示した溶接材料を用いて各溶接条件により TIG 溝溶接を実施した。溶接後ビード部について、PT 試験を行い評価した試験結果を第 6 図および写真 1 に示す。Cb を含むカーペンター材はいずれも溶接金属には著しい割れの発生がみられ、Cb が少量あるいは含有されていない場合、および高 Ni 合金ではクレータ以外に割れの発生は認められない。

3. 2 バレストレイン試験


カーペンター 20Cb-3 を対象とした各種 TIG 溶接材料の高温割れ感受性を比較するため、溶着金属の感受性についてはトランスバレストレイン、溶着金属の HAZ の感受性については、スポットバレストレイン試験により調査した。

3. 2. 1 試験内容

- 1) 供試材
供試材はカーペンター 20Cb-3 母材および第 3 表に示す成分の TIG 棒をもちいた。
- 2) バレストレイン試験片の製作
母材を第 7 図に示す形状に切断、溝加工を施したうえで

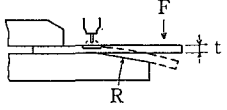
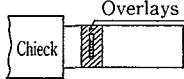
第 4 表 TIG 積層溶接条件

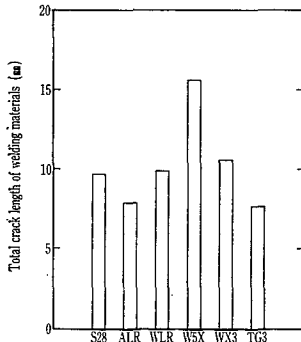
Table 4 Welding condition for varestreint test specimns

Welding current	150 A	NO. of layers 
Welding voltage	15~13V	
Welding velocity	8~10 cm/min	
Welding material	φ 3.2 mm	
Preheat temp.	No	
Interpass temp.	<20°C	

第 5 表 トランスバレストレイン試験条件

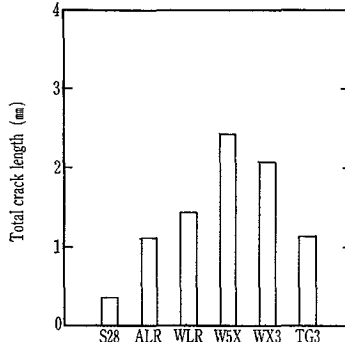
Table 5 Trans varestreint test condition

TIG welding condition	Welding current	200A	
	Welding voltage	17V	
	Welding velocity	10 cm/min	
	Welding materials	φ 3.2 mm	
Strain addition	Radius bending	400 mm	
	Strain	1.25 %	
	Strain rate	300 mm/s	
	Strain addition time	After are start 20 sec	



第 8 図 トランスバレストレインにおける溶接材料と合計割れ長さの関連

Fig. 8 Relation between welding materials and total crack length by trans varestreint test



第 9 図 スポットバレストレインにおける溶接材料と合計割れ長さの関連

Fig. 9 Relation between welding materials and total crack length by spot varestreint test

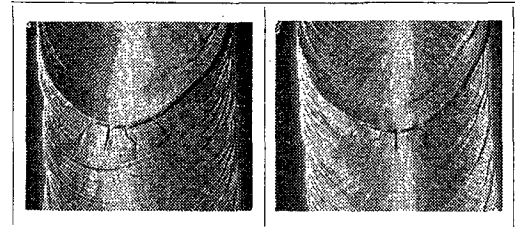


写真 2 トランスバレストレインにおける割れの外観

Photo. 2 Results of trans varestreint test

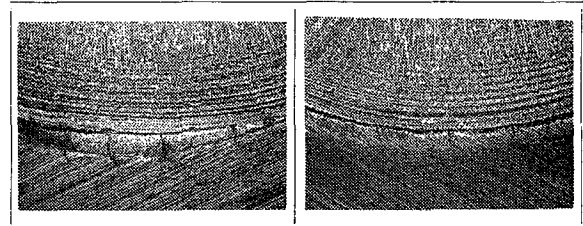


写真 3 スポットバレストレインにおける割れの外観

Photo. 3 Results of spot varestreint test

各溶接を用いて、開先部をTIG溶接で積層溶接した。溶接条件を第4表に示す。なお溶接に際し試験板の裏側を拘束した。TIG溶接終了後余盛部を研削加工し平滑にした。またトランスバレストレイン用としてはそのままのサイズで、スポットバレストレイン用としては、50 mm幅に分割してそれぞれ試験に供した。

3) バレストレイン試験方法

TIG溶接部の表面を平滑に研削した試験片に対し、トランスバレストレイン試験ならびにスポットバレストレイン試験を行った。トランスバレストレイン試験は、試験片におけるTIG溶接部を板幅方向にTIGアークによりメルトラン溶接する途上、溶接線直角方向に急激に曲げ歪を付加する方法であり、溶着金属の高温割れ性を評価するものである。一方スポットバレストレイン試験は、試験片におけるTIG溶接部をTIGアークで点溶融させておき、アークを消弧させる寸前に急激に所定の曲げ歪を付加する方法であり、HAZ(本試験では溶着金属HAZ)の高温割れ性を評価するものである。トランスバレストレイン試験条件を第5表に示す。

3. 2. 2 試験結果

1) トランスバレストレイン試験結果

第8図に溶接材料と溶接金属の合計割れ長さの関連を示す。

W5X(WEL 305 X)は最大割れ長さ、合計割れ長さともに、もっとも高い値となっており、S28(SANICRO 28)は最大割れ長さにおいて、もっとも低い値となっている。

ALR(ARCOS 320 LR)は相方の割れ長さとも比較的低いレベルである。またWLR(WEL 320 LR)はALRに比べて若干高いレベルとなった。WX3(WEL305X-3)はW5Xよりは割れ長さが小さいものの、かなり高いレベルである。TG3(タセットTG-30)は最大割れ長さはとくに短くないが、合計割れ長さにおいて、もっとも低い値を示した。写真2にトランスバレストレイン試験における割れの外観を示す。

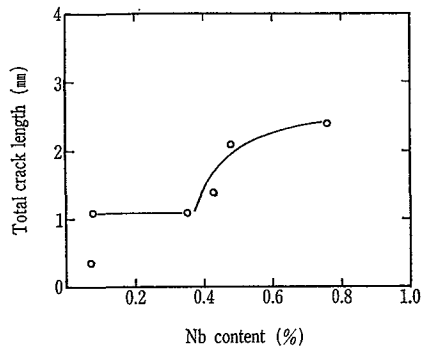
2) スポットバレストレイン試験結果

第9図に溶接材料を合計割れ長さの関連を示す。合計割れ長さがもっとも高いのはW5X(WEL 305X)であり次いでWX3(WEL 305 X-3)が高くなっている。S28(SANICRO 28)はもっとも低い値となった。ALR(ARCOS 320LR)とTG3(タセットTG30)は同等であり、S28の次に低い値となっている。写真3にスポットバレストレインにおける割れの外観を示す。

3) 割れ長さと溶接金属成分の関連

この種の材料の高温割れにとくに影響するといわれているNbについて、その含有量と割れとの関連を調べた。

第10図はスポットバレストレインにおける合計割れ長さ



第10図 スポットバレストレインにおける合計割れ長さとのNb含有量の関連
Fig. 10 Relation between total crack length and Nb content by spot varestrait test

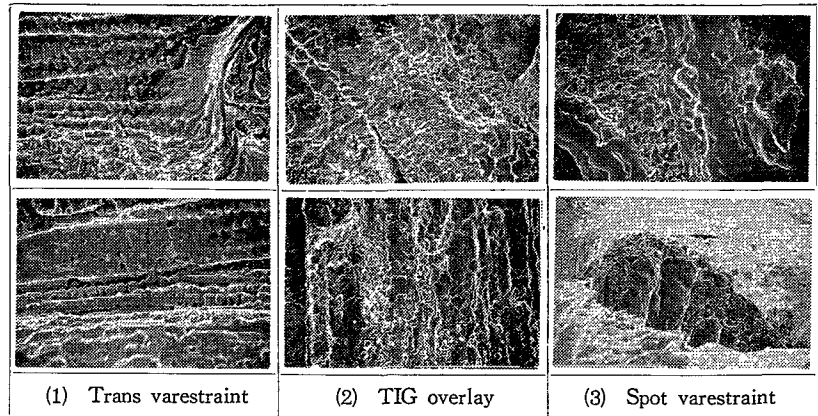
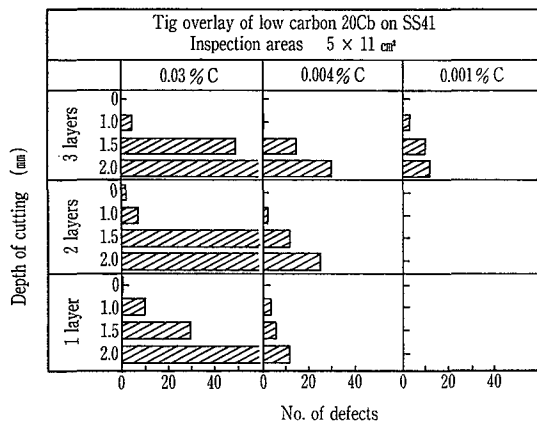
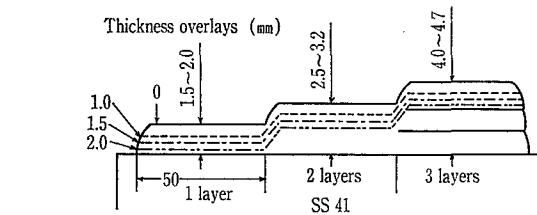


写真4 われ破面のSEM観察結果
Photo. 4 Experimental results of SEM fractograph($\times 500$)



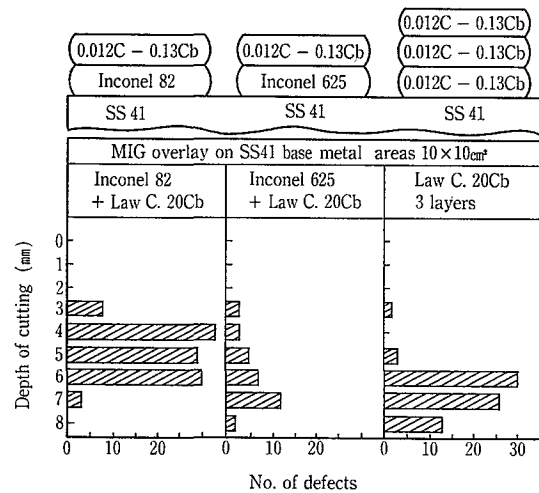
第11図 溶接欠陥に及ぼすカーペンター 20Cb 溶加棒の炭素層の影響
Fig. 11 Effect of carbon content in carpenter 20Cb filler metals on welding defects

と溶接金属の Nb 含有量の関連を示すものである。溶接金属の HAZ 割れについても Nb 含有量が 0.4% を越えると急激に割れ長が増加する傾向がみられる。割れに影響を及ぼす成分として、C, Si など考えられるが、本試験の範囲においては Nb がかなりの度合いで影響しているようである。

4) 割れ破面の様相

写真4(1)にトランスバレストレインにおける溶着金属の高温割れ破面の SEM 写真を示す。プールに近い側では二次晶の突起がみられ、プールからはなれるにつれて、突起部の間隙が埋められたような様相を示しており、形態としては完全オーステナイト材料の凝固割れとなっている。写真4(2)は TIG 肉盛り部にみられた割れ破面の SEM 写真を示すものである。破面の様相はどちらかといえば、スポットバレストレインによるものに似ているところから、溶接金属 HAZ の液化割れが主体ではないかと考えられる。写

Carpenter-20Cb Mig overlay (Base metal SS41)



第12図 初層肉盛りの材質を変えてその上に低炭素 20Cb(0.01%) を肉盛りした時の欠陥発生状況

Fig. 12 Number of defects when low carbon 20Cb was welded on the layer of another welding materials

真4(3)はスポットバレストレインにおける HAZ の割れ破面の SEM 写真を示すものである。破面は比較的滑らかな表面状態であり、一見、二次晶のようなものにみえるが、先に示した凝固割れ破面と異なり、粒界破面状であることから液化割れと判断できる。

4. カーペンター 20Cb-3 の溶接施工

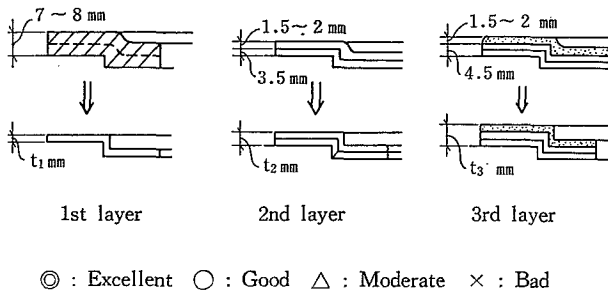
4.1 共金溶接

溶接材料は、一般に母材と同様の成分系のものを選ぶ。特に耐食材料として用いられる場合には、溶接材料の選定が悪いと、溶接部が選択的に腐食することも考えられるので、異なる成分のものを用いる場合は、溶接金属が、母材に対してアノードとならないように考慮する必要がある。共金溶接では ER 320 LR で十分な性能が得られている。

4.2 異種金属の溶接

異種金属の溶接には、カーペンター 20Cb-3 とステンレス鋼あるいは炭素鋼との組合せがある。ステンレス鋼と炭素鋼との異材溶接に、しばしばインコネル系の溶接材料が用いられることはよく知られている。これはインコネル溶接金属の組織が、通常の溶け込みでは面心立方格子のま

第6表 試作実験結果
Table 6 Trial test results



No.	1st layer			2nd layer	3rd layer	Repair
	t ₁ = 6 mm	t ₁ = 4.5 mm	t ₁ = 3.5 mm	t ₂ = 4.5 mm	t ₃ = 5.5 mm	
1	△	△	△	◎	◎	
2	△	△	△	△	◎	
3	△	△	△	◎	TIG ◎ MIG △	TIG × MIG ×
4	△	△	△	×	—	TIG × MIG ×
5	○	○	◎	△	—	
6	△	△	△	×	—	
7	◎	△	△	○	—	TIG △ MIG △
8	◎	◎	◎	◎	—	TIG ◎ MIG ◎

まで安定しており、比較的溶接性が良いことのほか、特に次のような特長があることによる。

- 1) ニッケル合金は炭素の固溶度が低く、炭素移動が生じにくいいため、長時間高温にさらされても浸炭現象が起きにくい。
- 2) インコネルの熱膨張係数は、オーステナイト系ステンレス鋼と炭素鋼の中間にあり、繰返し加熱に対して強い。したがって、比較的高温で用いられる場合や、加熱、冷却の繰り返される機器ではインコネルを溶接材料としている。異種金属の溶接でも ER320LR で十分な性能が得られている。

3 クラッド鋼の溶接

耐食面をカーペンター 20Cb-3 として、強度部材を主として炭素鋼としたクラッド鋼がしばしば用いられる。クラッド鋼の溶接は、一般に炭素鋼側を行った後に合せ材側を行う。クラッド鋼の合せ材は2~4 mm 程度と一般に薄い。合せ材側の溶接を行う場合、炭素鋼の希釈による合せ材表面での耐食性を防ぐためにも、溶け込みを浅くし、またできるかぎり多層で仕上げる必要がある。したがって、溶接方法としては希釈率を低く抑え、一層あたりの溶接金属の厚みを薄くすることが可能な TIG 溶接が最も適している。また溶接材料は ER320LR を用い十分な性能が得られている。

4 肉盛溶接

肉盛溶接後、溶接部を切削加工すると小さな欠陥が発生する。第11図¹⁰⁾は S S 41 母材上にカーペンター 20Cb-3 の炭素量の異なる溶接棒で1~3層肉盛りした後、表面を切削していったときの欠陥発生状況を示す。極低炭素は欠陥がかなり少ない、第12図¹⁰⁾は S S 41 母材にインコネルをまず肉盛りし、その上にカーペンター 20Cb-3 を肉盛りした後、表面から1 mm 段階で切削した時の欠陥発生状況を示す。いずれも欠陥は表面から3 mm 以上削った部分にみられ、中でもインコネル 625 を使った方が良好である。前述したバレストレイン試験片の TIG 積層溶接部の段階削り試験で、各段階における PT での割れ状欠陥数を調査した。また溶接まま、すなわち余盛付の段階では、いずれの溶接材

料および母材の HAZ とも割れ状の欠陥はみられない。次に余盛を母材面まで削除した段階および母材表面から2 mm 削り込んだ段階で PT を行った。その結果 W 5 X (WEL 305 X) の溶接金属において、きわめて多数の割れ状欠陥がみられた。また WLR (WEL 320 LR) および WX3 (WEL 305 X-3) もかなりの欠陥数が検出された。これに比べて S 28, T G 3, A L R は比較的欠陥数は少なく、とくに T G 3 (タセット T G-30) は欠陥が少なかった。これらの結果はバレストレイン試験結果とよく対応しているようである。

すなわちカーペンター 20Cb-3 の肉盛溶接には極低炭素で Nb の少ない溶接棒を使えば、切削仕上げ面の欠陥発生を阻止できる。またインコネル 625 およびカーペンター 20 (Nb なし) 材を初層に用いると良い。カーペンター 20Cb-3 の溶接ではこの再熱割れが問題で、再熱割れは溶融線近傍のオーステナイト粒界に沿って発生したマイクロ割れで、この再熱割れの機構については現在冶金学的に解明されつつある。そこで実物実体に近い大型リング状テストピースによる肉盛性能試験を実施し、第6表に示すような欠陥の発生しない肉盛溶接施工方法を確立した。¹¹⁾

むすび

筆者らはカーペンター 20Cb-3 の溶接上の問題点を究明するため、今までの習得技術と本文中で述べた基礎試験の結果を適用して、適切な溶接技術を確立しカーペンター 20Cb-3 による圧力容器の製作に対し十分な確信を得ることができた。

【参考文献】

- 1) 神鋼ファウドラ・ニュース Vol. 30 No. 2 (1986) p. 15
- 2) Avesta: Stainless and heat resisting steels.
- 3) (株)日本製鋼所: 技術資料
- 4) C.R. Bishop, M. Stern: Trans. of the ASM, Vol. 52, 1960, p. 249.
- 5) カーペンター社カタログ
- 6) 新 成夫: 溶接技術, 1972年8月, p. 29.
- 7) 井川 博: 溶接学会誌, Vol. 38, No.9 (1969), p. 979.
- 8) 神鋼ファウドラ(株): 技術資料
- 9) (株)神戸製鋼所: 技術資料
- 10) 今川, 小林, 高津, 鬼束: 化学工業協会第52年会, N302
- 11) 宮崎, 渡辺: 神鋼ファウドラ(株)研究開発報告書1987年6月

電 解 研 磨 の 新 展 開

New Aspects of Electropolishing

(化)技術部 製品開発課
山 添 勝 巳

Recently "clean" surface in process equipment is required for high purity products. Our Electropolishing (EP) method gives more smooth and chemically stable surface than electro/mechanical polishing. The surface conditions or properties of EP surface such as scratch, roughness and corrosion resistance can be detected by using various new surface analyzers. It has been applied not only to the equipment of petero-chemical industries but also to the equipment of nuclear, semiconductor, food, medical and paper manufacturing industries.

ま え が き

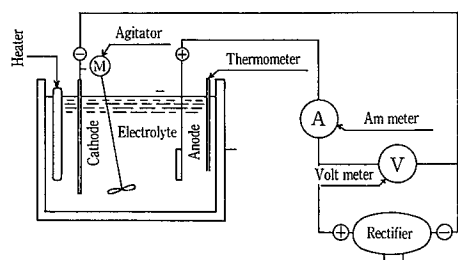
当社では過去十数年にわたって、主要製品のひとつである大型反応機などステンレス鋼製機器内面に付着防止の目的から電解研磨を施工してきた。最近、製品の高純度化の傾向から、クリーンな表面を有する機器が要求されるようになり、電解研磨が目的に合致しているということで注目され始めた。事実、化学工業以外にも原子力、半導体、薬品、食品等の業界にかなりのニーズが出てきている。

従来より、金属表面への電解研磨の特長として、その光沢のある外観より、付着防止、洗浄性の向上、耐食性の向上などが言われてきたが、近年表面のマイクロ分析技術が進歩し、すぐれた性質を持つことが確認された。

ここでは、電解研磨面の表面特性を最近の分析技術の成果をふまえて説明するとともに、電解研磨技術の新しい用途例を紹介する。

1. クリーンな表面とは

最近、話題になっているクリーンな表面とはいかなるものか。大気中にあるステンレス鋼のような金属表面は通常内部の組成と異なり、酸化層および有機、無機の汚染層より構成されている。クリーンな表面とは厳密な意味では、酸化層、汚染層も存在しない純粋金属表面を言うが、これは高真空中のみで可能な状態で、実用機器では種々雰囲気に接するため、このような状態にすることは不可能に近い。実用機器では雰囲気によっては腐食などの表面反応が起り、時々刻々、状態が変化していくこともある。ここでクリーンな表面とは、プロセス流体に接する前も汚染が少く、接してから不純物の吸着、付着、腐食の起らない化学的に安定な面を言う。通常、ステンレス鋼製の容器はバフなどの機械研磨が施工されている。当社の電解研磨は機械研磨に比べ、クリーンな表面であることを次に紹介する。



第1図 電解研磨の電気回路
Fig. 1 Circuit of electropolishing

2. 電解研磨の機構

当社の電解研磨は電気化学的反応に基づき、外部電流によって金属表面を平滑および光沢化させる方法である。その基本概念図を第1図に示す。

被研磨物を直流電源の陽極に接続し、それを電解液中で陰極と相対させ、所定の外部電流を流すことにより、被研磨物の表面の微小凹凸を除去し、光沢化させる。

電解液は被研磨金属の種類により異なるが、当社では、オーステナイト系ステンレス鋼材を対象に強酸系のものを使用している。

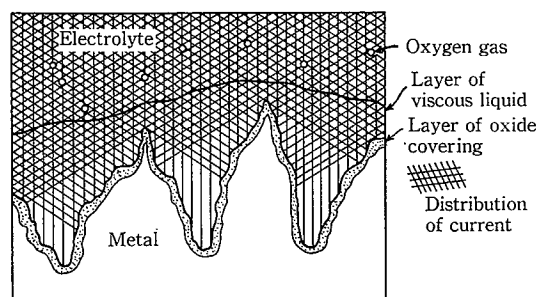
電解研磨の機構は現在のところ次のように考えられている。

2. 1 マクロ的平滑化

第2図に示されるように陽極面(被研磨面)は、電解開始直後溶解した金属イオンを多量に含む粘性の大きな液層でおおわれる。金属表面の凹部は凸部に比べて溶出金属イオンの粘性液から電解液中への拡散速度が遅くなり、流れる電流も小さい。そのため凹部より凸部の溶解速度が速くなり、次第に金属面は平滑化する。粘性層は、数~数10 μ の厚さであり、1 μ 以下のうねりを除去することは困難である。

2. 2 ミクロ的平滑化

電解研磨面にいわゆる光沢が出る理由がこのマイクロ平滑化である。0.01 μ 以下の微小凹凸の平滑化は電解研磨時に生成と溶解を繰り返す酸化皮膜によるものと考えられている。この酸化皮膜は100 \AA 程度の厚さで多孔質であると言われており、この穴を通して金属の溶出が行われるため、金属組織や組成偏析等に基づく不均一溶解を抑制し、ミクロ的均一な表面を得るために重要な役割を果しているといえる。この酸化皮膜の生成によるミクロ的平滑化、均一化が



第2図 電解研磨の機構
Fig. 2 Mechanism of electropolishing

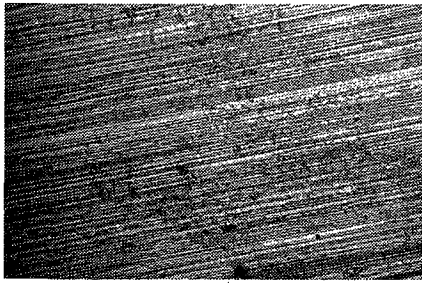


写真1 #320機械研磨面
Photo.1 #320 Mechanical polished surface
(×400)

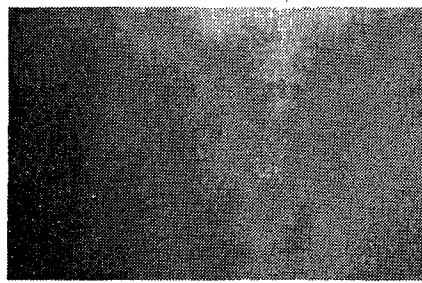


写真2 電解研磨面 (EP-3)
Photo.2 Electropolished surface (EP-3)
(×400)

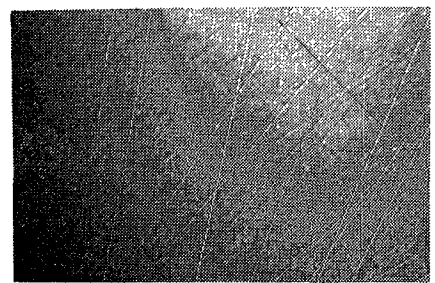


写真3 ME法 (#1500) による研磨面
Photo.3 Surface of ME method (#1500)
(×400)

最近のクリーンな表面の創成に非常に注目されている点である。この酸化皮膜の生成は、特有の電解液、電解条件においてのみ起る。

3. 電解研磨面の形態観察

3.1 目視観察の問題点

電解研磨面は独特の光沢を有する。ここで光沢の物理的な意味を考察してみる。光沢を有する面は光をよく反射する。光を全反射する表面の条件は、表面に 0.2μ 以上の凹凸が存在しないことである。これは可視光線の波長 ($0.4 \sim 0.8 \mu$) の4分の1の凹凸では乱反射ににくいという理由による。逆に細かい砥粒で磨いた面は、見かけ上鏡面であっても、 0.2μ 以下の微小凹凸が多数存在する。当社の電解研磨面のように、 1μ 程度のうねりがある面は 100% 鏡面とはならないが、微小凹凸が除去され光沢が出ている。電解研磨面と鏡面に磨いた機械研磨面とどちらがクリーンな表面であるかは、表面の物性に関する問題であり、目視では判断できないことを次節にて考察する。

3.2 微分干渉顕微鏡写真

微分干渉顕微鏡は干渉光を用いて、分解能以下の微小凹凸 (0.01μ 程度) を観察できる顕微鏡である。写真1に電解研磨前の #320 バフ研磨したもの、写真2に写真1のものを電解研磨したもの (当社のグレードで EP-3) の微分干渉顕微鏡写真を示す。#320 バフ研磨は、砥粒の条こん、細かい金属粉が見える。電解研磨後のものは、ほとんど平滑である。この平滑面は前述の酸化皮膜の生成により生じるもので当社電解研磨の特長である。

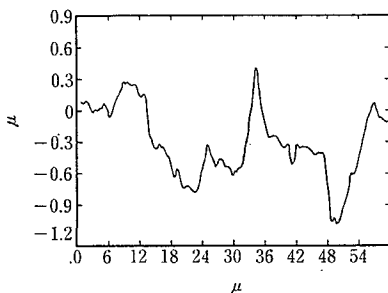
電解研磨には硝酸ソーダ等の中性液を用いて、砥粒研磨と電解を同時に行う研磨方法 (以後ME法と称する) がある。写真3に #1500 程度の砥粒を用いてME法で施工した表面を示す。目視上は鏡面に近く、細かい金属粉は除去さ

れているが、砥粒の条こんが多数見られる。当社の電解研磨のようなミクロ的平滑面を得るためには、酸化皮膜の生成にある程度の時間と特定の電解液が必要であり、ME法では、砥粒の擦過作用の方が勝り、酸化皮膜の生成も不十分であるため、条こんを除去するだけの条件が満足されていないと思われる。

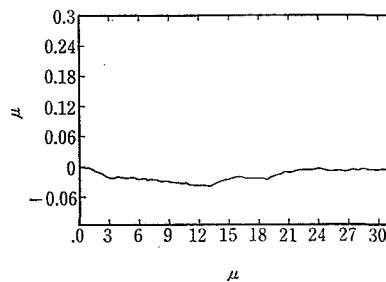
3.3 表面粗さ

表面の凹凸を測定する場合、通常触針式の粗さ計を用いる。実用機器の測定に使用される携帯用のものでは最大粗さ表示で 0.1μ 程度が検出限界である。従ってこのような粗さ計を用いても電解研磨と機械研磨の表面形状の相違は区別しにくい。両研磨の大きな相違は表面粗さ曲線の高周波成分 (微小凹凸) と低周波成分 (うねり) にある。上記の粗さ計ではうねり成分のみ強調されるため、必ずしも表面物性を比較する上で適当でないように思われる。最近、表面粗さに対してもオンゲストローム単位の精度が要求されるようになり、各種分析機器が開発されている。ここでは走査型電子顕微鏡の原理を応用した表面粗さ装置 (エリオニクス社製 EMM-3000) のデータを紹介する。縦倍率を20万倍、横倍率を5000倍程度に拡大できるもので、表面のオンゲストローム単位の微小凹凸を測定できる。第3図に #320 バフ研磨のもの、第4図に #320 バフを電解研磨したもの (EP-3)、第5図に #1500 砥粒を用いてME法で研磨したものを示す。これらは3.2節の写真の断面形状を数 10μ 幅で表示したものである。電解研磨面は 0.01μ 以下の凹凸しかないことが確認された。第5図のものは目視上鏡面であるが、百分の数 μ 程度の凹凸があることがわかる。

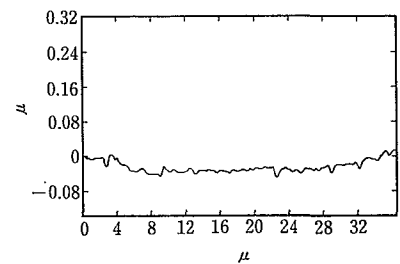
写真および表面粗さより、電解研磨面の実表面積の小さいことがわかる。第1表にエタンの単分子吸着法による各種研磨面の粗度因子の違いを示す。ここでいう粗度因子は



第3図 #320 バフ面の表面粗さ
Fig. 3 Surface roughness of #320 buff



第4図 電解研磨面の表面粗さ (EP-3)
Fig. 4 Surface roughness of electropolishing (EP-3)



第5図 ME法 (#1500) の表面粗さ
Fig. 5 Surface roughness of ME method (#1500)

表面積と幾何的見かけ表面積の比を示すものである。電解研磨面はガラスに匹敵するほどに表面積は小さい。また#320バフ面、酸洗い面の表面積が大きいのは、微小凹凸、金属粉等の影響が大きいためである。表面積の大小は、付着、吸着、イオン溶出等に密接に関連するものであり、クリーンな表面創成のためには表面積の小さいことが必要条件となる。

4. 表面層の元素分析

最近の分析技術の発達により、表面の数原子層の元素分析が可能になった。オージェ電子分光分析装置(AES)は表面に電子線を照射することによりたたき出される元素固有のオージェ電子を検出することにより上記分析を可能にしたものである。第6図に#320バフ研磨とそれを電解研磨したもの(EP-3)のAESによる分析結果を示す。縦軸に金属3元素の原子%, 横軸にアルゴンによるスパッタリング時間を示す。電解研磨面とバフ研磨面との相違は、ごく表層部にあり、前者は後者に比べかなりCrリッチになっている。このことは電解研磨面が化学的安定な方向に表面改質されていることを示すものである。ME法により鏡面に仕上げた表面は#320バフと同様な傾向を示すことより、電解研磨と言うより機械研磨の特長が強く出ているように思われる。

5. 電解研磨の物性

前章の基礎分析の結果、電解研磨面はバフ研磨など機械研磨に比べて化学的に安定であることが推定される。次にこれを確認するための実験を行ったので報告する。

5.1 表面層の発錆性

ステンレス鋼は通常発錆しないが、高温で酸化し、表面を鉄リッチにすると錆易くなる。また発錆するためには、起点となるMnSなどの介在物の存在が必要である。SUS304材を用いて各種表面処理をしたものを高温酸化し、室温に放置して発錆の状態を調査した。電解研磨したもの以外は、通常のパフ研磨、鏡面摩き、酸洗い、ME施工のものはすべて発錆した。写真4に#1500程度に鏡面に磨いた

面の発錆部の顕微鏡写真を示す。条こんに沿って発錆していることより、この部分に発錆を促進する成分が集中していることがうかがえる。電解研磨面はその後1年以上にわたって発錆しないことが確認されている。電解研磨することにより表面がクロムリッチになること、MnSなどの介在物が除去されることを考えれば当然の結果と言える。

5.2 鉄イオン溶出性

高純度製品には金属イオンの溶出を嫌うプロセスが多い。そこで各種研磨面について鉄イオン溶出性を調査した。表面の数原子層の化学的特性を比較するため、pH5程度のごく薄い酸に各種研磨したサンプルを全浸漬し、オルトフェナントロリン法により、液中に溶出した微量鉄分を比色分析した。第7図にSUS304、第8図にSUS316の結果を示す。縦軸1目盛が約1原子層程度の溶出であるため、テスト前後の表面は不変であった。機械研磨面のグレードの違いによる鉄イオン溶出量の違いは、おそらく実表面積の差であろうと推定される。電解研磨面の鉄溶出性の少いのは、砥粒の条こんにないため表面積が小さく、化学的安定な方向に表面改質が行われているためであろう。機械研磨は、バフグレードにより大きく変化する。条こんの形状、大きさ、金属バリの多少が、表面積、化学的安定性に大きく影響するためである。これに比べ、電解研磨面はグレード(電解研磨前のバフの番手の差)により変化しない。これは、電解研磨されることにより、下地処理の如何にかかわらず、化学的不安定な微小凹凸が除去されていることが主要因であろう。化学的物性は、目視では判断で

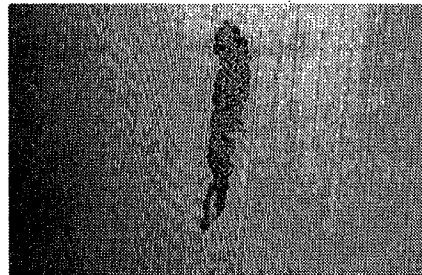
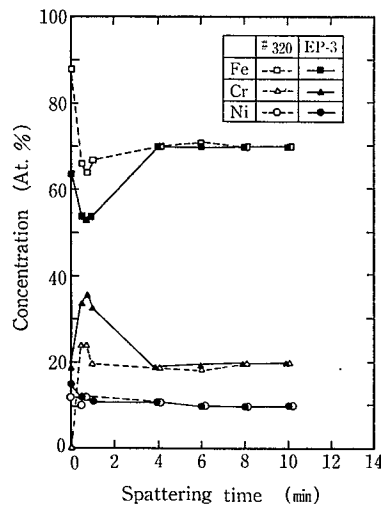


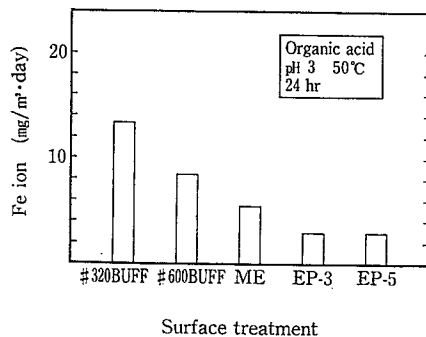
写真4
鏡面機械研磨上に生じた錆
Photo. 4
Rust on mirror mechanical polished surface



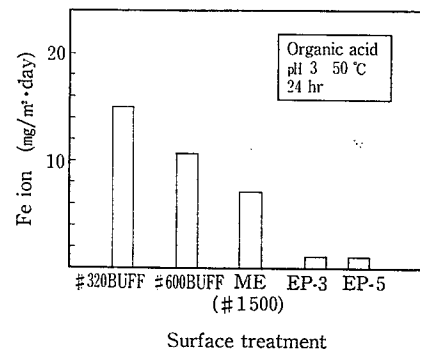
第6図 AESによるSUS 316の不動態皮膜の組成分析
Fig. 6 Results of surface analysis of SUS316 by AES

第1表
種々表面の粗度因子⁴⁾
Table 1
Roughness factor of various surfaces

Surface treatment	Roughness factor
SUS pickling	4
SUS #320 buff	3
SUS electropolishing	1.1
Glass	1.05



第7図 SUS 304の鉄溶出量
Fig. 7 Dissolved Fe ion of SUS304



第8図 SUS 316の鉄溶出量
Fig. 8 Dissolved Fe ion of SUS316

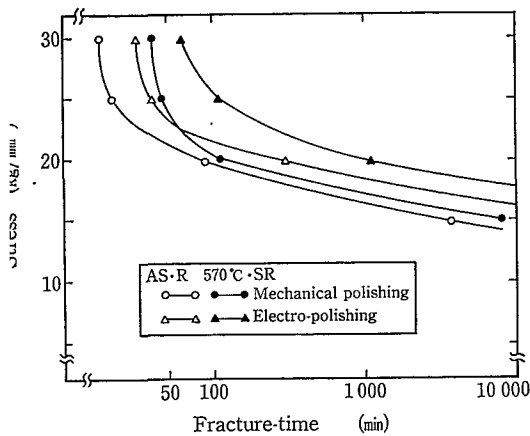


図9 SUS 304材における負荷応力-破断時間曲線 (測定値は3~5点の平均)

fig. 9 Curve of stress-fracture time

ないミクロの領域で決定されるといえる。

3 表面の残留応力

バフ研磨などの機械研磨方法は、表面に塑性変形を加えることによって初期の目的を達成するものであるため、どうしても表面に残留応力が発生する。それは材料の疲れ強さ、摩耗あるいは応力腐食割れに影響を与える重要な因子となる。

そこでオーステナイト系ステンレス鋼に対し、X線応力測定法により種々の表面処理を行った表面の残留応力を調べた。X線応力測定法の原理は、Braggの回折条件に基づくもので、X線回折により結晶面間隔を測定し、それが応力状態よりどの程度変化しているかにより表面に存在する応力(表面から10 μ 程度の深さまでに存在する応力の平均値)を求めるものである。測定結果を第2表に示す。

#150および#300バフの場合、バフ目に平行な方向で引張の残留応力を示し、バフ砥粒が小さくなるにつれ、その量は小さくなる傾向を示す。

またバフ研磨したものを、更に酸洗い、あるいは電解研磨すれば、表面層を無応力状態で除去するために残留応力が減少する。特に電解研磨は表面層を厚く除去するため、表面層はすべて圧縮応力になっている。

以上のことから、表面を電解研磨すれば、耐応力腐食割れ性の改善が期待できる。

ここで、42%塩化マグネシウム溶液154 $^{\circ}$ C沸騰条件下で応力腐食割れ試験をした結果を第9図に示す。SUS 304において電解研磨した試験片の破断までの時間は機械研磨試料の約2~3倍に及んでいる。

電解研磨の用途

電解研磨することにより、機械研磨などでは得られない材質、平滑、化学的安定な表面が得られることがわかった。電解研磨の特長を要約すると次のとおりとなる。

- 1) 電解研磨することにより、機械研磨後の最終工程では容易に除去できないごみ、金属粉、油脂分、塩素イオン、アルカリイオンなどを除去できる。
- 2) 表面の微小凹凸が除去できるため、ミクロの平滑であるから、実表面積が小さく、内容物からのコンタミ、

第2表 X線による残留応力測定

Table 2 Results of measured residual stress by X ray

Surface treatment	Residual stress (kg/mm ²)	
	Parallel in line with buffing	At 90 $^{\circ}$ to buffing
#150	29.6	-40.6
#150+AC ¹⁾	9.6	-43.7
#150+EP ²⁾ (EP-1)	-10.5	-19.5
#320	11.8	-39.1
#320+AC	-6.8	-63.5
#320+EP(EP-3)	-7.5	-22.5

[Notes] 1) Pickling 2) Electro polishing

付着、吸着の確率が小さい。また鋭い凸部が無いため、上記原因となる起点が少い。

3) 電解による表面改質により化学的安定な表面になっている。当社のように強酸の電解液を使用していると、酸洗いの効果も相乗される。

これらの特長を生かして、次に述べるような用途に電解研磨が利用されている。

6. 1 重合機内面の付着防止

重合機におけるポリマーの付着は品質、製品純度の低下を招くので、付着の進行しない間に運転停止をし、洗浄しなければならない。従って洗浄のため、稼働率低下により製品のコスト高になる。

付着防止は重要な問題である。付着の機構についてはいまだに不明確で、現象に基づいた仮説の領域を脱していないのが現状である。すなわち、極く表層部の物性、ポリマーの性質、分散剤の種類などにより付着し易さは異なり、また付着後の状態は缶体の構造、伝熱、流れの状態で大幅に異なってくる。しかし、本質的に付着防止には付着の起点を無くすることが重要である。容器内面に問題を絞ると、付着の起点を少なくするには、実表面積が小さいこと、内容物に対して化学的安定な面であることが必要である。

重合機のような大型機器類はステンレス鋼製が一般的であり、付着防止の表面処理として、電解研磨が採用されているのは以上の理由からである。当社の数多くの実績から、塩化ビニール系では特に鏡面機械研磨よりも付着しにくいことが実証されている。これも、電解研磨面のすぐれた表面物性によるものであろう。

6. 2 原子力工業

原子炉における点検作業者の放射線被爆増大の主な原因は、一次系構造材料から冷却水に放出した極く微量の腐食生成物が放射化されて、生成した⁶⁰Co, ⁵⁸Co, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Feなどの核種であると考えられている。この放射性腐食生成物の発生量の低減は、原子力工業での重要な課題の一つである。ここでも、電解研磨面の水中での化学的な安定性が評価され、利用されている。当社でも一次冷却水配管系に数多くの実績を有している。

6. 3 半導体工業

半導体の集積度が増すにつれて、ICチップの線幅がサブミクロンのオーダーになり、有害物質のコンタミが電気特性を阻害し、製造時の歩留りの低下の大きな要因となってきている。これらのコンタミは容器内面からも起り得るので、クリーンな機器、配管が要求されてきている。特

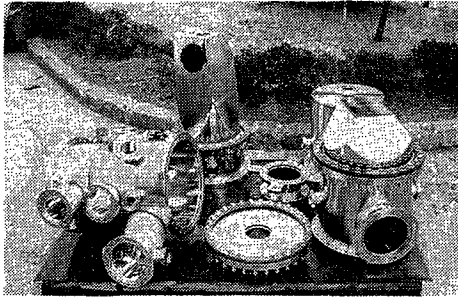


写真 5 高真空蒸着装置
Photo.5 The high vacuum evaporation equipment

に、高純度ガス供給系の配管ラインは、耐食性、強度、ガスに対する安定度などにより、ステンレス材が使用されているが、従来の機械研磨管、酸洗い管に代って電解研磨管が注目されるようになった。電解研磨面のミクロの平滑性、化学的安定性が評価され始めたためであろう。

配管系のみならず、高純度ガスプロセス全体が対象となるため、液化タンク、ポンプ、バルブ類も電解研磨する必要がある。

更に最近有機系材料が主として用いられている超純水プロセスにも、微生物コロニーを作らない突き合せ溶接や、熱殺菌の可能な、イオン溶出の少ないステンレス製電解研磨管が検討され始めている。

半導体の製造には高真空の蒸着装置が使用されている。高性能のものを得るためには、 10^{-10} Torr 以下の超高真空が必要であるが、このような高真空の場合、容器内面に吸着された微量ガスでも、所定到達真空に達する時間にかかなり影響を及ぼす。真空容器内面を電解研磨すれば、表面積が小さくなり、表面の凸部のガス吸着起点も少いため、到達真空排気時間が短くなると予想される。また容器内面に付着した蒸着物質の洗浄を容易にすることも可能となる。写真 5 に真空蒸着装置の電解研磨施工例を示す。

6.4 食品工業

食品工業では、微量の金属イオンの溶出が製品に悪影響を与えることがよくある。例として清酒では微量の鉄イオンが酒と反応して錯塩を作り、変色、味が劣化する。当社で開発した生酒限外ろ過装置には、電解研磨を応用した特殊処理が施工されており、容器、配管内面よりの鉄イオンを極小に抑えている。写真 6 に生酒限外ろ過装置を示す。

6.5 その他

以上のほかにも、製紙工業では、高品質の紙を製造する

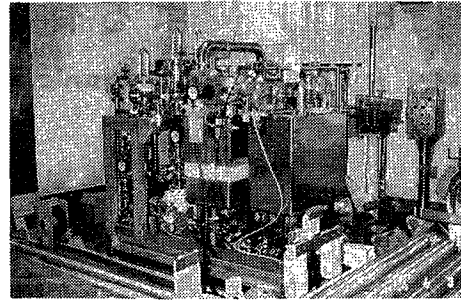


写真 6 生酒製造用限外ろ過装置
Photo.6 The ultrafiltration equipment for production of non pasteurized SAKE

ために、コンタミの少ない平滑な内面を有する機械が必要である。医薬品製造プロセスでも、機械研磨のパフ粉、金属粉は嫌われる。更に、乾燥機の棚板などにも乾燥物の離型性を良くするために採用されている。

当社では、 150 m^3 の大型容器から小ネジに到るまで、大小、種々形状の物を電解研磨した実績がある。

電解研磨はその光沢故に目視で検査されることが多いが、施工目的は化学的な用途が主である。実用材料では、表面に非金属介在物などの不純物が含まれており、電解研磨後、溶出した跡が目立ったり、ガスによる条こんなどにより、部分的に光沢が落ちることもあるが、機械研磨面が十分除去されていれば、化学的に安定と考えられる。従って電解研磨面は鏡面仕上げの機械研磨面とは本質的に異なることに留意する必要がある。

むすび

以上、当社の電解研磨について、ミクロ的な見地からの物性調査を行い、化学的な特性が機械研磨などに比べて優れていることを紹介した。種々の業界でクリーンな表面のニーズが出てきたのはごく最近のことで、目的もさまざままで、効果が確認されるにはまだ時間を要するものもあると思われる。当社では、今後さらに、顧客のニーズに合致した、よりグレードの高い表面処理技術の開発に努める所存である。

〔参考文献〕

- 1) 神鋼フアードラー技報 Vol. 29. No. 1
- 2) 神鋼フアードラー・ニュース Vol. 24. No. 2
- 3) 藤原ほか：防食技術 Vol. 36 (1987)
- 4) 高分子学会：接着理論と応用、丸善

BCFによる有機性廃水の高度処理

Advanced Treatment of Organic Wastewater by Bio Contact Filter(BCF)

(環)技術部 技術課
野 中 信 一
Shinichi Nonaka
佐 藤 栄 祐
Eisuke Sato

Organic wastewater is generally treated by biological treatment system. And from the viewpoint of the purpose, this system is classified into four groups, discharge 1) to sewer, 2) to river or sea, 3) to closed water region or 4) reuse.

BCF is found to have availability to these various purpose of watertreatment, under maintained suitable operating condition on account of remarkable characteristic points.....greater biomass concentration on the porous media, higher oxygen dissolving efficiency by its counter contact of air and water in the media filled reactor and having no sedimentation trouble. This paper reports BCF application to advanced watertreatment for discharging to closed water region or reuse which is required to degrade severely BOD to 5~10 mg/l. The outline of domestic wastewater facility and test results of advanced treatment of other wastewater are described.

ま え が き

従来、有機性廃水の処理は主に生物学的処理法により行われており、これを処理目的ごとにわけると

- 1) 下水道放流
- 2) 一般河川または海域への放流
- 3) 閉鎖性水域への放流
- 4) 処理水の再利用

の4つに大別される。

生物処理装置のうち、BCFのような生物膜 汚過装置は、反応槽内に高濃度の微生物を保持していることや、汚層内での気液の向流接触による酸素溶解効率が高いこと、固液分離障害がないことなどの特性をもち、運転操作条件を適切に維持してやることにより、多様な処理目的に対応した処理を可能にすることができるとわかってきた。

上記4つの処理目的に対して水質別に区別し、BCFの適用を考えると次のようになる。

- 1) 下水道放流は、下水処理場での活性汚泥処理の前処理といった性格をもち、処理水のBODを200~300 mg/lにすることが必要である。BCFによる処理では、除去率を低く設定し、4~8 kg/m³・dの高いBOD負荷で効率のよい処理を行うことができる。このような目的に対するBCF適用例として、前報“生物膜汚過(BCF)による研摩排水処理”¹⁾で紹介した。
- 2) 一般河川または海域への放流の場合は、処理水BOD 20 mg/l以下程度を目標とするいわゆる2次処理であるが、BCFによる処理では、BOD負荷2~3 kg/m³・dと活性汚泥法の2~3倍の負荷とし、最終沈殿池が不要で汚泥管理の必要がないことなどが、BCF導入のメリットとなる。このことに関しては、前々報“生物膜汚過装置「バイオ・コンタクト・フィルター」(BCF)について”²⁾で述べた。
- 3) 閉鎖性水域への放流や処理水の再利用を目的とする、いわゆる高度処理の場合、処理水BODとして5~10 mg/l以下の厳しい水質が要求されるほか、BODではなくCODによる処理目標値を課せられることもある。従来は、活性汚泥処理の後に、接触酸化法や回転円板法な

どの生物処理装置に加えて、凝集沈殿や砂汚過装置や、さらには活性炭吸着装置が必要とされていた。

BCFによる処理では、3~5 m/hと比較的速い通水速度でBODとSSが同時に除去できるため、BCF単独でも厳しい処理水質に対応できる可能性がある。

最近、BCFによる生活廃水の高度処理装置が稼働を始めたので、その概要を紹介するとともに、これまで高度処理を目的として各種廃水を対象に実験を行い得られた知見を次に報告する。

1. 高度処理適用におけるBCFの特性

BCFの適用分野は処理水質別にわけると

- (1) 前処理
- (2) 2次処理
- (3) 高度処理

に大別することができるが、ここで高度処理とは、活性汚泥などにより二次処理した後に、さらに処理する三次処理の場合と、低濃度廃水(BOD 50 mg/l以下程度)を直接高度に処理する場合、およびアンモニア性窒素を硝酸化、亜硝酸化する場合をいうものとする。

BCFの適用に際しては、処理プロセス、装置構造および運転方法の面に、適用分野ごとにそれぞれ特性があるが、高度処理へ適用する場合についての特性を次に示す。

1.1 処理プロセス、装置構造特性

1) 処理プロセス

各適用分野に対するBCF処理プロセス例を第1図に示す。第1図に示すように高度処理では、SS分離などの前段処理や逆洗排水の処分に関する設備が不要、あるいは共用となり、処理プロセスが簡素なものとなる。

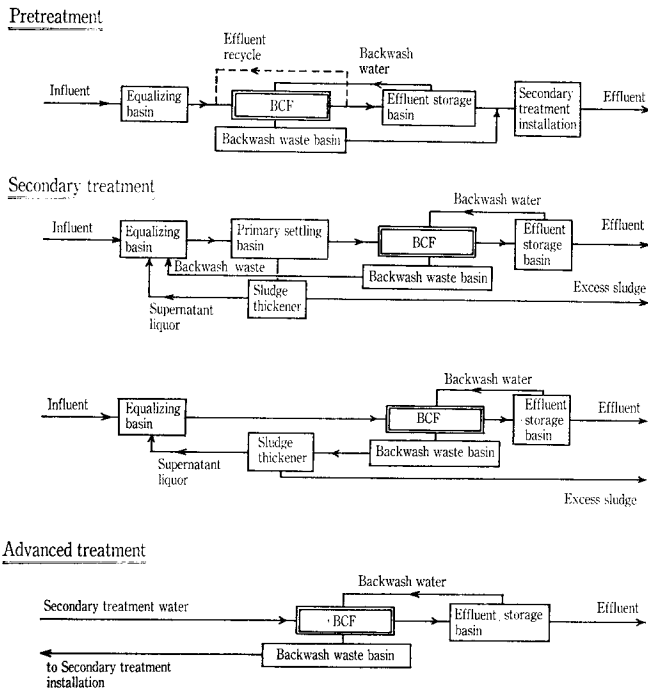
2) 装置構造

第2図に、前処理や二次処理に適用する場合のBCFの構造概念図を示すが、高度処理の場合、流入水のBOD、SS濃度が低く汚層の閉塞が少ないため、上部洗浄管が不要となる。

1.2 運転操作特性

1) 設計条件

二次処理や前処理ではBCFの設計条件は、BODや



第1図 適用分野別BCF処理プロセス例
Fig. 1 Typical BCF treatment process for various application

CODの有機物負荷とするが、高度処理の場合、通水速度(LV)とすることが多い。

$$\text{BOD負荷 (kg/m}^3 \cdot \text{d)} = \frac{Q_i \cdot L_i \cdot 10^{-3}}{V_M} \quad (1)$$

$$\text{LV (m/h)} = \frac{Q_i}{S} \cdot \frac{1}{24} \quad (2)$$

- Q_i : BCF流入水量 (m³/d)
- L_i : 流入水BOD濃度(mg/l)
- V_M : 沓材容量 (m³)
- S : BCF水平断面積(m²)

2) 散気空気量

二次処理、前処理では、除去BOD量に必要な酸素量に見合った量の空気を散気するが、高度処理の場合は必要酸素量が少いため、むしろ空気の均等分散の面から散気量が決定されることがある。

3) 逆洗方法

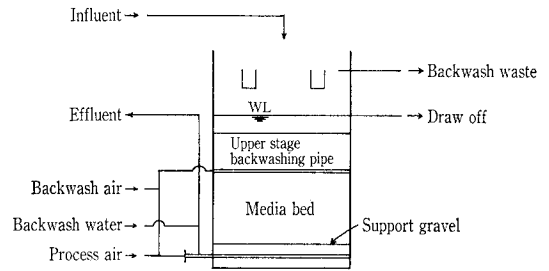
高度処理では流入水のSS濃度が低く、増殖微生物量も少いため、沓層の閉塞が起りにくいので逆洗頻度は2~5日に1回程度となる。また、空気および水の逆洗速度も二次処理や前処理の場合に比べて小さくすむ。

2. 生活廃水活性汚泥処理水の高度処理実験

団地下水を標準活性汚泥法で処理している神戸市内のY処理場にて、パイロット実験を実施した。活性汚泥処理水のBOD濃度は一般的に10~20 mg/lであるが、BCF処理により5 mg/l以下にするのを目標とした。

2.1 実験装置

第3図に実験装置の概略図を示す。BCF本体は透明塩化ビニール製の円筒形であり、直径300 mm、高さ1800 mmの槽内に4~7 mmの多孔質沓材(グラセミック-N)を1000 mm高さまで充填している。槽の下部は有孔ブロック式の集配水機構としており、これにより均一な空気の分散と水の分散を図っている。



第2図 BCF概念図
Fig. 2 Schematic diagram of the BCF

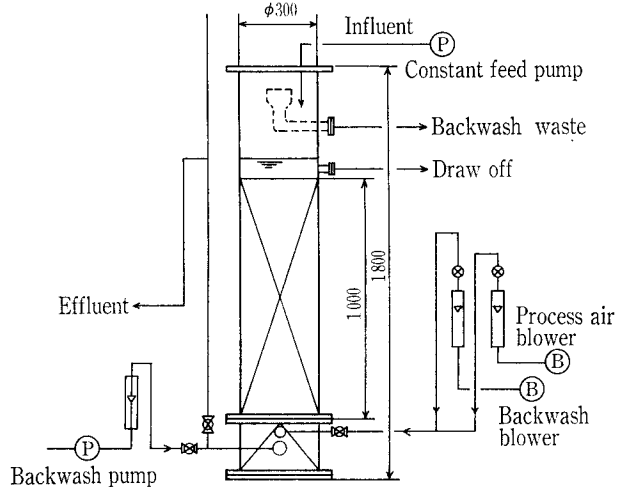
2.2 実験条件と方法

実験は第1表に示すように、Run 1~8までの8条件であり、Run 1~5では水温24.5~28.0℃の高水温のときLVを1~6 m/hの範囲で変えて行い、LVの影響について調査した。Run 6~8では水温13.5~19.5℃の比較的低温のとき、LVを1, 3, 4 m/hとして行い、Run 1~5との比較で水温の影響について検討した。一つの条件の実験期間は2週間を原則とした。逆洗は1週間に2回手動で行い、逆洗工程は、水抜き→空気逆洗→空気・水逆洗→水逆洗→捨水の順として、1回の工程を10~15分で行った。

2.3 実験結果と考察

1) 処理成績

第1表に各実験の条件とあわせて処理結果の一例を示す。BCF流入水の水質は実験期間を通して良好であり、BOD 5.8~20.2 mg/l, COD 12.7~16.2 mg/l, SS 2~12.4 mg/lと低かったため、処理水の水質も非常に低い値が得られており、高水温時のRun 1~5ではBOD 1.4~4.2 mg/l, COD 9.9~13.7 mg/l, SS 0.1~3.2 mg/lの処理水質が得られ、低水温時のRun 6~8ではBOD 3.36~5.2 mg/l, COD 11.7~13.6 mg/l, SS 0.5~2.5



第3図 実験装置概略図
Fig. 3 Schematic diagram of the pilot scale test plant

mg/l の処理水質が得られ、特にBODとSSの除去が良好であった。CODの除去が除去率として10~30%と低い、これは生物難分解性の有機物によるもので、生物処理では処理水CODとして10 mg/l が限界といえる。

2) 水温の影響

LV 2 m/h の Run 2 と Run 6, および LV 3 m/h の Run 3 と Run 7 との処理結果を比較して水温の影響を検討した。第1表から処理水のBOD濃度およびBOD除去率はそれぞれ LV 2 m/h のとき Run 2 では 2.08 mg/l, 73.6%, Run 6 で 3.36 mg/l, 68.0% であり, LV 3 m/h のとき Run 3 では 2.84 mg/l, 81.9%, Run 7 では 3.68 mg/l, 65.0% となっており水温の高い方が除去率は5~15%ほど高くなり, かつ処理水濃度も低くなった。

3) BOD除去性能

第4図にLVと処理水BOD濃度の関係を示し, 第5図にLVとBOD除去率の関係を示す。第4図からLVが大きくなるほど処理水BOD濃度が高くなり, 流入水BOD濃度が平均11.1 mg/l のときLVを4.5 m/h以下にすることによってBOD 5 mg/l 以下の処理水を得ることができる。また, 第5図からLVが大きくなるほどBOD除去率が低下し, 流入BOD濃度が20 mg/l のとき, LVを2 m/h とすることによって75%のBOD除去率が得られ, BOD 5 mg/l 以下の処理水を得ることができる。

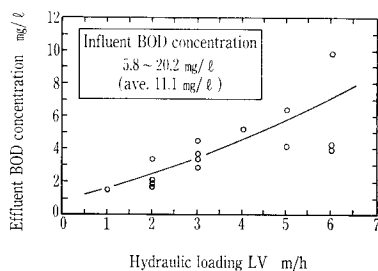
LVが大きくなると滞留時間(汙材接触時間)についても考慮する必要が生じる。滞留時間はLVが一定の場合, 汙層高さによって異ってくるが, 本実験では汉層高さは

1 m であるので, LV 2 m/h のとき30分, LV 6m/h のとき10分となる。第5図をみると, LV 6m/h すなわち滞留時間10分という短い時間でBOD除去率約50%という高い除去率が得られているが, これはSSに起因するBODの除去量が大きかったためと推測される。このことは, 次項に示すように, SS除去率が高いことからもうかがえる。

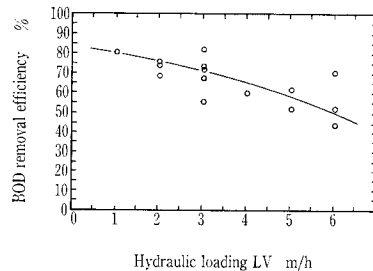
BOD除去をLVとの関係で表した場合, 通水量だけで除去率が決まり, 流入水のBOD濃度は全く無関係となる。BOD濃度を考慮するためには, BOD負荷とBOD除去率の関係で表すことが必要である。第6図にBOD負荷とBOD除去率の関係を示すが, BOD負荷が大きくなるほどBOD除去率が低下する。BCFの設計計画にあたっては, LVを基準とするが, BOD負荷についても配慮する必要がある。

4) SS除去性能

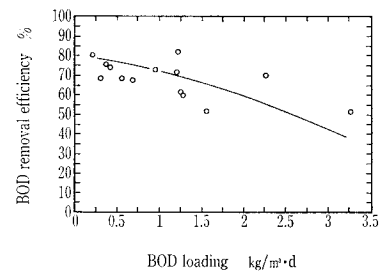
SSの除去については, 実験期間を通しての流入水のSS濃度が2.0~12.4 mg/l(平均5.7 mg/l)と低かったこともあるが, 処理水のSS濃度は0.1~3.2 mg/l(平均1.3 mg/l)と非常に良好な水質が安定して得られた。第7図にLVと処理水SS濃度の関係を示し, 第8図にLVとSS除去率の関係を示す。第7図では, 同一LVにおけるデータのばらつきはあるが, LVが大きくなるほど処理水SS濃度が高くなる傾向を示している。また第8図ではLVが大きくなるほどSS除去率は低下しており, LV 3 m/h で90%の除去率が得られ, LV 6 m/h で70%の除去率が得られる。



第4図 LVと処理水BOD濃度の関係
Fig. 4 Hydraulic loading vs. effluent BOD concentration



第5図 LVとBOD除去率の関係
Fig. 5 Hydraulic loading vs. BOD removal efficiency



第6図 BOD負荷とBOD除去率の関係
Fig. 6 BOD loading vs. BOD removal efficiency

第1表 生活排水処理実験結果

Table 1 Test results of domestic waste water

	BOD loading kg/m ³ ·d	Hydraulic loading LV m/h	Temperature °C	pH		BOD			COD			SS		
				Influent	Effluent	Influent mg/l	Effluent mg/l	% Removal	Influent mg/l	Effluent mg/l	% Removal	Influent mg/l	Effluent mg/l	% Removal
Run 1	0.5	1.0	28.0	7.17	6.87	7.54	1.50	80.1	15.4	10.6	31.2	2.0	0.1	95.0
Run 2	1.0	2.0	27.7	6.56	6.42	7.88	2.08	73.6	13.2	9.9	25.0	5.0	2.0	60.0
Run 3	1.5	3.0	27.0	7.02	7.05	15.70	2.84	81.9	14.4	12.0	16.7	3.2	0.1	96.9
Run 4	2.5	5.0	24.5	6.95	7.00	10.60	4.14	60.9	12.7	10.8	15.0	6.4	0.8	87.5
Run 5	3.0	6.0	24.7	7.00	7.07	13.90	4.20	69.8	16.2	13.7	15.4	10.8	3.2	70.4
Run 6	1.0	2.0	13.5	7.11	7.42	10.50	3.36	68.0	15.6	12.2	21.8	2.3	1.3	43.5
Run 7	1.5	3.0	19.5	7.28	7.27	10.50	3.68	65.0	13.9	11.7	15.8	4.5	0.5	88.9
Run 8	2.0	4.0	13.5	7.00	7.20	12.80	5.20	59.4	15.2	13.6	10.5	4.8	2.5	47.9

5) 損失水頭の上昇傾向

BCFではSSの捕捉および微生物の増殖によって汚層の閉塞が進行し、これに伴って損失水頭 Δh が上昇していく。高度処理の場合は、低いBOD負荷で運転されるため微生物の増殖量は少く、 Δh の上昇はほとんどSSの捕捉によるものといえる。第9図にLVと24時間通水後の Δh との関係を示すが、LVが大きくなるほど Δh は大きくなっており、LV 2 m/hでは Δh は15 mmH₂Oとなり、LV 6 m/hでは Δh は120 mmH₂Oとなる。また、SS収支から捕捉SS量を求め、捕捉SS量と24時間通水後の Δh の関係で表した結果を第10図に示す。SS捕捉量の増加とともに Δh は増大していくが、SS捕捉量が0.8 kg/m³・d以上になると Δh の上昇率も大きくなっていることがわかる。

3. 化学廃水の高度処理実験

D社では化学系廃水の処理を活性汚泥法で行っているが、冬季に処理水の水質が悪化する傾向にあり、活性汚泥

処理の後に高度処理設備を設置することが検討された。

このときの計画目標水質は次のとおりである。

	BOD	COD	SS
原水(活性汚泥処理水)	60 mg/ℓ	30 mg/ℓ	55 mg/ℓ
処理水(BCF処理水)	30 " 以下	20 " 以下	30 " 以下

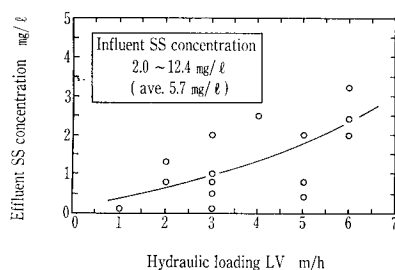
3.1 実験装置および実験方法

実験装置は、第3図に示した装置と同一構造のものを使用した。実験に供する原水として、当初は活性汚泥処理水を予定していたが、CODなどの水質が低すぎたため、一部活性汚泥流入原水を活性汚泥処理水に混合することによって濃度を調整し、これを実験原水とした。

実験は3条件で行い、原水濃度およびCOD負荷の影響について検討した。逆洗は損失水頭の上昇度に応じて、1日に1回もしくは2日に1回の頻度で行った。

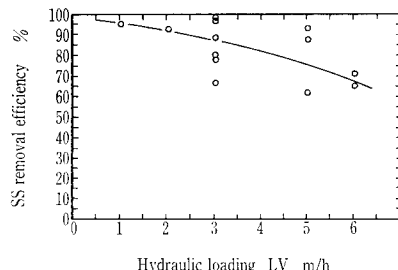
3.2 実験結果と考察

1) 処理成績



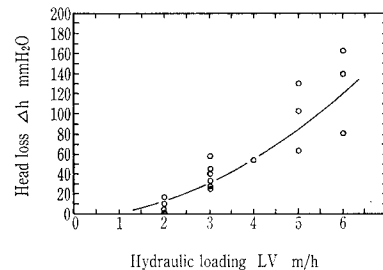
第7図 LVと処理水SS濃度の関係

Fig. 7 Hydraulic loading vs. effluent SS concentration



第8図 LVとSS除去率の関係

Fig. 8 Hydraulic loading vs. SS removal efficiency



第9図 LVと損失水頭の関係

Fig. 9 Hydraulic loading vs. head loss

第2表 化学廃水の実験結果

Table 2 Test results of chemical waste water

		Run 1			Run 2			Run 3		
Flow rate	m ³ /d	1.75			2.33			1.32		
Hydraulic loading(LV)	m/h	1.0			1.4			0.8		
Target COD loading	kg/m ³ ・d	0.75			2.5			1.0		
		Min.	Max.	Average	Min.	Max.	Average	Min.	Max.	Average
Real COD loading	kg/m ³ ・d	0.51~ 1.06			1.76~ 4.17			0.87~ 1.23		
Influent	pH	6.9 ~ 7.3			6.9 ~ 7.1			6.7 ~ 7.3		
	COD mg/ℓ	20.3 ~ 42.4			52.8 ~ 125			46.1 ~ 65.4		
	SS mg/ℓ	2.3 ~ 45			59.8			23.7 ~ 30.0		
	BOD mg/ℓ	15.8			109			65.0		
Effluent	pH	6.7 ~ 7.6			6.6 ~ 7.1			7.0 ~ 7.2		
	COD mg/ℓ	8.7 ~ 24.4			19.1 ~ 62.2			16.5 ~ 19.7		
	SS mg/ℓ	1.5 ~ 4.0			7.0			1.6 ~ 3.6		
	BOD mg/ℓ	1.1			19.7			6.2		
% Removal	COD	39.5 ~ 66.1			42.3 ~ 63.8			62.7 ~ 72.6		
	SS	77.1 ~ 90.5			88.3			85.7 ~ 94.7		
	BOD	92.6			81.9			90.4		

第2表に実験条件と結果を示す。各実験における設定原水COD濃度と設定COD負荷はそれぞれ、Run 1で30 mg/l, 0.75 kg/m³・dとし、Run 2で75 mg/l, 2.5 kg/m³・d, Run 3では53 mg/l, 1 kg/m³・dとしたが、実際の原水COD濃度およびCOD負荷は第2表に示すとおりである。COD除去についてそれぞれ平均値でみると、Run 1ではCOD負荷0.81 kg/m³・dのとき原水COD 32.4 mg/lに対し、処理水CODは15.1 mg/lであり除去率は51.6%となっている。Run 2では原水CODは86.5 mg/l, COD負荷2.88 kg/m³・dでありRun 1に比べるとそれぞれ2.7倍、3.5倍高くなっているが、このとき処理水は42.5 mg/lとなり、除去率は50.9%でRun 1とほぼ同じとなっている。Run 3では、原水COD濃度はRun 1とRun 2の中間の54.7 mg/lであり、COD負荷はRun 1と同程度の1.03 kg/m³・dであるが、このとき処理水CODは17.8 mg/l, 除去率67.5%となっている。Run 1と比較すると除去率はRun 2の方が高くなっているが、処理水CODはRun 1の方が低い値となっている。本廃水ではCODの生物学的除去限界値は10~15 mg/lと考えられるが、Run 1, Run 3のように限界近くまで処理する場合は原水COD濃度の高い方が除去率は高くなる。

BODについては、各Runにおいて1点だけの測定値であるが、原水および処理水のBODとBOD除去率はそれぞれ、Run 1で15.8 mg/l, 1.1 mg/l, 92.6%, Run 2で109 mg/l, 19.7 mg/l, 81.9%, そしてRun 3では65 mg/l, 6.2 mg/l, 90.4%となっており、いずれもCOD除去に比べると高い除去率が得られている。

また、SSについても各Runともに高い除去率が安定して得られており、原水および処理水SS濃度とSS除去率の平均値はそれぞれ、Run 1で18.6 mg/l, 2.6 mg/l, 84.6%, Run 2で59.8 mg/l, 2.6 mg/l, 88.3%, そしてRun 3で26.8 mg/l, 2.6 mg/l, 90.3%となっている。

2) COD除去性能

第11図にCOD負荷とCOD除去率の関係を示すが、COD負荷1.3 kg/m³・d以下ではCOD負荷が高くなるほどCOD除去率は高くなっており、1.3 kg/m³・d以上では負荷が高いほど除去率は低くなっている。これは前述

したように、負荷が低く、生物による処理限界近くまで除去される場合、原水濃度が高いほど高い除去率が得られるためである。原水濃度に影響されることなく除去性能をみるために、COD負荷とCOD除去速度の関係で表したものが第12図である。

ここでCOD除去速度は次の式で求められ、流入負荷量に対する除去量を表すものである。

$$\text{COD除去速度 (kg/m}^3\cdot\text{d)} = \frac{Q_i \cdot (\text{COD}_i - \text{COD}_e) \cdot 10^{-3}}{V_M} \quad (3)$$

COD_i, COD_e: 原水および処理水 COD 濃度 (mg/l)

第12図では、COD負荷1.5 kg/m³・dを境として、直線の傾きが変化しており、この点を境として除去性能が低下している。第12図にはBODのデータを併記しているが、BOD負荷3.6 kg/m³・dまでは直線となっており、性能の低下はみられない。このように、BODとCODで除去性能が異なることがあるため処理にあたっては流入廃水の性状に注意する必要がある。

4. リゾートホテル廃水処理施設への適用

このたび、大和ハウス工業(株)が新しく建設したリゾートホテル、伊勢志摩ロイヤルホテルの汚水処理施設に、高度処理設備の一環としてBCFを設置した。本施設は1987年7月より運転が開始されている。ここではBCFを中心とした設備の概要を紹介する。

4.1 計画条件

1) 基本計画

計画処理人口: 2950人

計画汚水量: 日平均650 m³/d

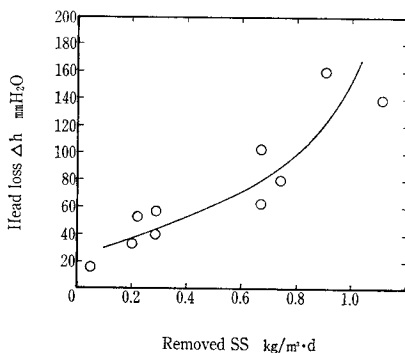
処理方式: 2次処理……長時間曝気方式

(リフォーナイトシステム※1) 運転)

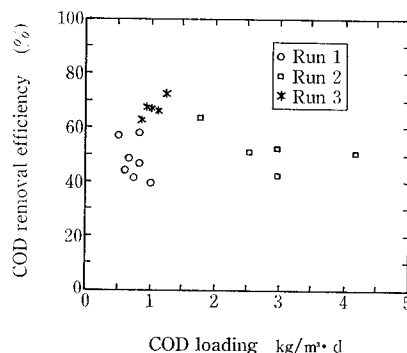
※1) 窒素・リン同時除去システム

高度処理……BCF + 活性炭吸着

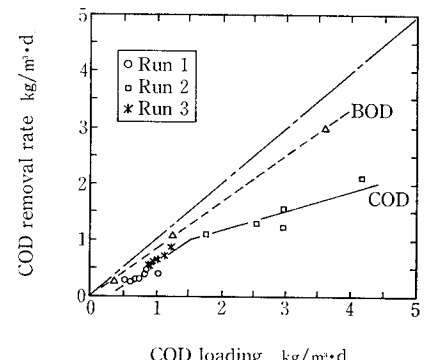
水質:	流入水	2次処理水	放流水
BOD mg/l	230	20	5
COD mg/l	90~120	30	3
SS mg/l	250	50	5
NH ₄ -N mg/l	20~30	10	1



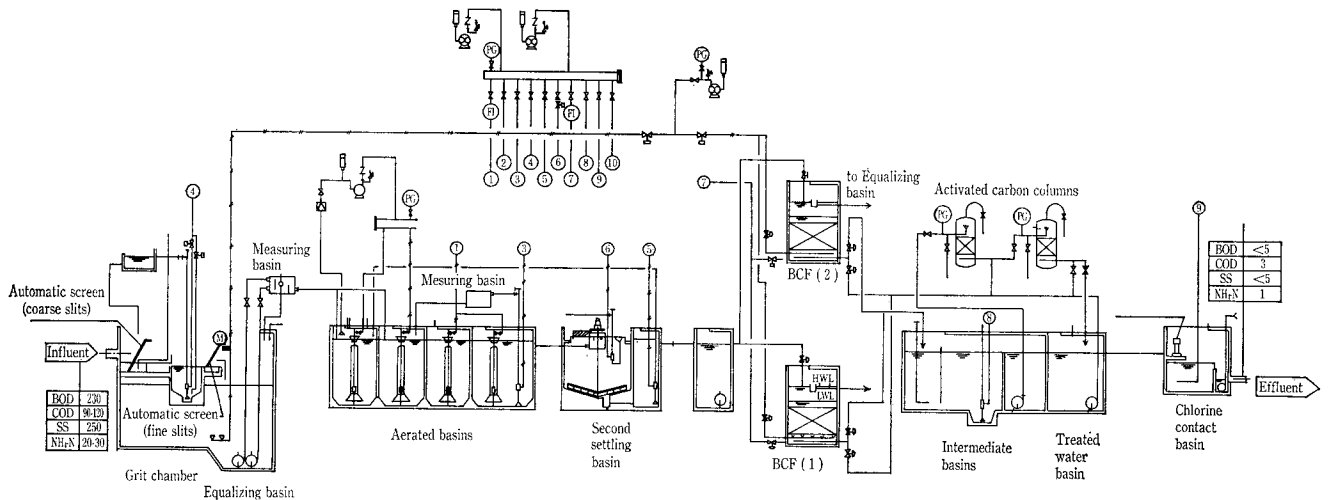
第10図 SS捕捉量と損失水頭の関係
Fig. 10 Removed SS vs. Head loss



第11図 COD負荷とCOD除去率の関係
Fig. 11 COD loading vs. COD removal efficiency



第12図 COD負荷とCOD除去速度の関係
Fig. 12 COD loading vs. COD removal rate



第13図 汚水処理施設フローシート

Fig. 13 Flow sheet of the domestic wastewater treatment facilities

注) 数値はいずれも平均値CODはアルカリ性法による分析値

2) BCF設計諸元

流入水量: 650 m³/d

通水速度: 5 m/h 以下

BOD負荷: 2 kg/m³・d 以下

寸法: 幅 2.0 m × 長さ 2.0 m × 水深 3.7 m × 2槽

戸材容量: 16.0 m³ (グラセミック-N)

4. 2 施設の概要

第13図に本施設の処理フローシートを示す。

本施設の処理水は伊勢湾に放流するため、上記に示すように厳しい規制値が課せられており、BOD、COD以外にNH₄-Nの除去が必要である。このため、二次処理をリフォーナイトシステム(生物学的窒素・リン除去システム)として窒素リンを除去するとともに、高度処理の最終段階に活性炭吸着設備を設置して、生物学的に除去の困難なCOD成分を除去している。BCFでは、二次処理水中

に残留したBODやSSをほぼ完全に除去することによって、活性炭吸着の負荷を軽減する。本施設は運転が開始されたばかりであるため、詳細な水質測定結果を紹介できないが、BCF処理水の透視度として100 cmが得られている。

むすび

BCFの納入実績は、ここに紹介した施設を含めて6件に達しており、適用分野も生活廃水の高度処理以外に、食品廃水や研磨廃水、製薬廃水の二次処理など多岐にわたっている。BCFはBODと同時にSSが除去できるため、処理水の再利用も可能であり、特に高度処理に適した装置であるといえる。今後高度処理分野でますますBCFが活躍するものと期待される。

〔参考文献〕

- 1) 神鋼ファウドラ-技報 Vol. 31, No. 1 (1987) p. 40
- 2) 神鋼ファウドラ-技報 Vol. 29, No. 3 (1985) p. 29

上水の高度処理

Advanced Treatment in Drinking Water System

(環)技術部 技術課
西尾 弘 伸
Hironobu Nishio

(環)神戸環境装置第1課
山本 勝年
Katsutoshi Yamamoto

Diversification of the environment in the head has caused taste and odor problems of service water in recent years. We have carried out experiments on biocontact-filtration, Ozone and Granular Activated Carbon (GAC) for the purpose of removal of ammonia nitrogen, earthy-musty taste and odor.

As results,

- 1) Biocontact-filtration system has high-rate ammonia removal.
- 2) Good results were respectively obtained in order to remove odor with combination treatment by Ozone and Granular Activated Carbon.

まえがき

近年水道原水において、河川、湖沼の富栄養化や汚濁による異臭味、アンモニア性窒素の増加、微量の有機塩素化合物による汚染が問題になっている。当社においてもこれらに対処するために生物処理、オゾン・活性炭処理の実験を行っているのでその概要をここに報告する。

1. 上水の高度処理の背景

まず高度処理でよく使われる用語、問題点について説明する。

1.1 富栄養化¹⁾

湖の表層では絶えず藻類(植物性プランクトン)が、光合成作用で繁殖し、動物性プランクトン、魚類、底棲生物を養い、死体となって沈積し、細菌による分解を受けて無機化(栄養塩類などに)し、再び植物性プランクトンの栄養となる、といった生物生産を繰り返している。ゆっくりとした上下の水流循環が保たれている入れ代りの少ない貯水池では、このような循環過程で河川から補給される微量の栄養成分が順次蓄積されて、生物活動が段々と盛んになってくる。このようにして中程度以下の水深で流入・流出量に比して貯留量の大きな湖では、順次栄養塩とそれを保持する生物の濃度が増大し有機化し、ついにはプランクトンなどの大発生をうみ、利用上の障害を生ずる。さまざまな溶解塩類(栄養塩)のうちで、藻類生産量の制御因子となっ

ているのは一般に窒素化合物とリンであるから、この両者の蓄積が藻類の大増殖の原因となることが多い。下に栄養塩類濃度による日本の湖沼の分類例を示す。富栄養化した湖を水源として利用する場合、第一に問題になるのは藻類の増殖により水に臭い・味などがつくことによる生物障害である。また、水に臭いがつく程度ならまだしも、藻類の中の一般的なもの(例えば *Anabaena*, *Microcystis*)でも大量に発生すると毒性が問題となるものが少なくないと言われている。

1.2 微量有機塩素化合物²⁾

現在、問題となっている有機塩素化合物は、トリハロメタン(以下THMと略)である。THMは、最も簡単な炭化水素であるメタン(CH₄)の水素の3個が塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲン原子で置換されたもので理論的には10種類存在するがヨウ素系トリハロメタンは、分析上の問題から議論の対象外となっている。したがって今後言及するTHMは、第1図に示す4種類であり、これらの濃度の和をもって評価する。THMが現在のように水道水の安全性にとって大きな問題として論じられるようになった理由の一つは、THMの生成が現行の主たる処理である急速汙過池の保持のために3/4世紀にわたり用い続けられてきた塩素消毒と、その除去対象の主成分の一つである色度成分の組合せで進行し、しかも急速汙過では除去しえない程度の全有機

特 長	貧 栄 養 湖	富 栄 養 湖
湖 盆 形 態	深くて、湖棚の幅は狭い。 深水層は表水層に比べて容量が大きい。	浅くて、湖棚の幅は広い。 深水層は表水層に比べて容量が小さい。
水の光学的性質 水 色 透 明 度	藍色または緑色 大きい(5 m以上)	緑色ないし黄色、水の華のためときに著しく着色することがある。 小さい。(5 m以下)
水 質 反 応 栄養塩類(mg/ℓ) 懸濁物質 溶 存 酸 素	中性付近 少量(N<0.15, P<0.02) 少 量 全層を通じて飽和に近い。 やや富栄養化した湖では底成層を形成する。	中性または弱アルカリ性 夏季表層はときに強アルカリ性になる。 多量(N>0.15, P>0.02) プランクトンおよびその残滓による懸濁物質が多量 表水層は飽和または過飽和 変水層はときとして著しく過飽和になる。深水層または変水層では常に著しく減少する。 消耗は主にプランクトン遺骸の酸化に基づく。
例	阿寒湖、支笏湖、十和田湖、田沢湖、中禅寺湖、琵琶湖(主湖盆)など。	霞ヶ浦、印幡沼、諏訪湖、琵琶湖の南湖盆など。

炭素 (TOC) 濃度で、制御目標値 $\text{THM} \leq 0.1 \text{ mg/l}$ に達する。

では、THMは人体にどのような影響を及ぼすのであろうか。クロロホルム(CHCl_3)は、経口で体内に入った場合、体内の酵素と反応してホスゲン(COCl_2)に分解される。このホスゲンは、第一次世界大戦に毒ガス兵器として使われていたもので、血液中のCO濃度を上昇させ、さらにタンパクと結合することにより毒性を発現するとされている。世界保健機構(WHO)では、ある水を一生飲用した時に癌で死亡する確率が、10万分の1となる濃度を動物実験結果をもとに、統計的に推計して求めた値(CHCl_3 で $30 \mu\text{g/l}$)を示している。日本においては、厚生省が1981年3月水道水中のTHMの当面の制御目標値として、年間平均値で 0.10 mg/l を決め、各都道府県に通知した。

1.3 かび臭物質³⁾

先の1.1で述べたように河川、湖沼の富栄養化により藻類が増殖し、それにより水に臭い(かび臭)がつく。その臭いの物質は、水中微生物が産生するかび臭で確認されており、水道水にとって諸外国を含め一番問題となっているのがかび臭物質のジオスミン(以下Geと略)と、2-メチルイソボルネオール(以下2MIBと略)である。これらの構造式を第2図に示す。日本で一番広く分布し、各地でかび臭問題を起こしているのが、*Phormidium tenue*(写真1)であり、その産生するかび臭は2MIBである。最近琵琶湖でGeを産生する *Anabaena* が出現するようになってきているが、これは *Anabaena macrospora*(写真2)で同時期に出現する *Anabaena affinis* はかび臭物質を産生しない。

それではこれらのかび臭物質の濃度が水道水にどのくらい含まれると、人間に不快感を与えるのであろうか。佐藤⁴⁾によると、かび臭は嗅覚の個人差や水温などによって幾分異なるが、一般に $0.010 \sim 0.013 \mu\text{g/l}$ というごく低濃

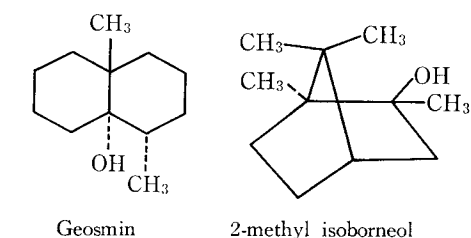
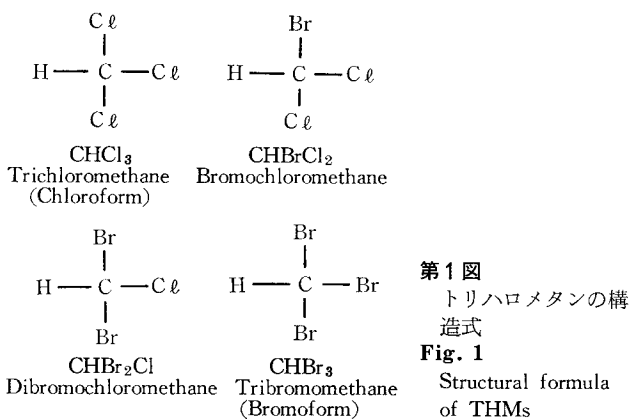
度で感じるとしている。また家庭に給水される水道水のTON(臭気強度)値、15以上になるとたいていの人はかび臭を感知し、水道局への苦情が殺到するといわれている。このTON値15に対応するかび臭濃度は、Geで0.15、2MIBで $0.1 \mu\text{g/l}$ 程度になり、2MIBの方がいくらか強いかび臭を持っている。

1.4 高度処理

高度処理とは富栄養化の緩和、THMやかび臭のように人間に不快感を与えたり毒性が懸念される物質を除去、抑制することである。これらに対処する方法として、水道事業体、水処理メーカーなどで研究および一部実用化されているものとして、富栄養化に対して間欠揚水塔などによる水質改善、THMやかび臭に対して塩素注入点変更、生物処理、オゾン・活性炭処理が上げられる。

2. 生物処理実験について

現状原水中のアンモニア性窒素(以下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と略)の除去は、塩素の不連続点処理を行って $100\% \text{NH}_4^+\text{-N}$ を除去しているが、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の日変動が激しい場合、塩素の過剰注入が起り、生成されるTHMが問題となる。そこで生物処理では、THMの除去は期待できないが生物処理を施すことにより、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ を硝化し原水を安定させることを目的とする。この水道原水の生物処理においては、ハニコムチューブ接触酸化法、回転円板法が実設備および研究の主流を占めている。しかしこれらの方法は、処理に要する滞留時間の長さ(2~5 hr)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷の低さ(通常は $50 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ 程度である)の問題がある。そこで当社においては大きな比表面積を有する多孔質濾材(グラセミック-G)に着目、また曝気装置としては従来のディフューザーではなく、急速濾過池の集配水装置として使用されて



第2図 かび臭物質の構造式
Fig. 2 Structural formula of musty materials

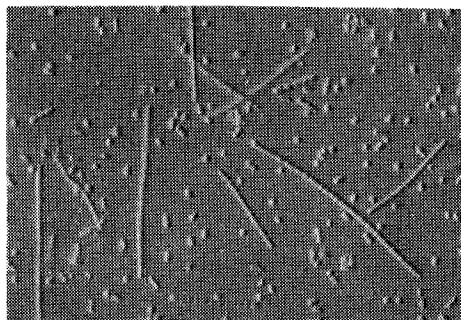


写真1 フォルミディウム テヌエ
Photo.1 *Phormidium tenue*

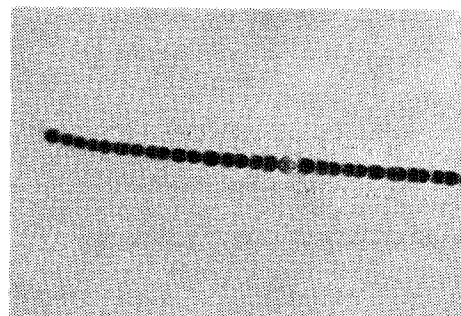


写真2 アナベナ マクロスポラ
Photo.2 *Anabaena macrospora*

いる当社の A/W 式レオポルドブロックを使用した。第 1 表にグラセミック-G の物性値を示す。第 3 図に A/W 式レオポルドブロックの汙過時、逆洗時の水と空気の流れを示す。

2. 1 実験装置および実験条件

第 4 図に実験フローを示す。生物接触汙過槽は、内径 200 mm、高さ 2600 mm の塩ビ製カラムである。この汙過槽の中に平均粒径 4 mm、比表面積 1000 m²/m³ のグラセミック-G が、1500 mm 充填してある。実験に供した水は淀川原水でありポンプ、流量計を経て所定量汙過槽に流れ、槽下部に設置してある A/W 式レオポルドブロックより常時曝気されている。気液接触は向流であり、実験条件は汙過速度 (LV) 120 m/d で一定とし、空塔接触時間 (EBCT) 18 min、空気量 1 Nℓ/min である。なお汙過槽の逆洗は空気逆洗、空気水同時逆洗、水逆洗の順番で週 1 回の頻度で行い、水逆洗には淀川原水を使用した。

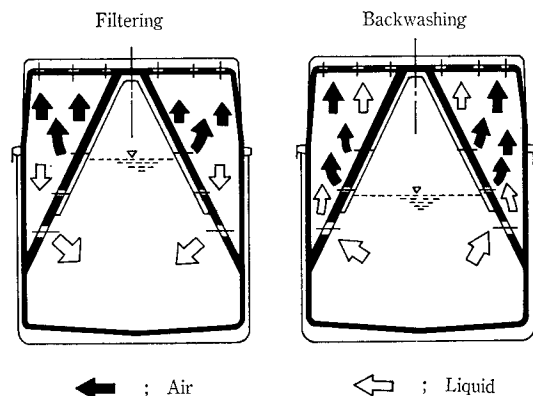
2. 2 実験結果

以下本文で述べる NH₄⁺-N 負荷、NH₄⁺-N 除去速度は次式で定義する。

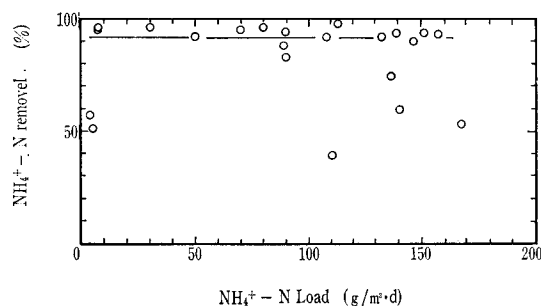
$$\text{NH}_4^+\text{-N 負荷} = \frac{Q \times \text{Lin}}{V_M} \text{ (g/m}^3\cdot\text{d)}$$

第 1 表 多孔質汙材の物性
Table 1 Property of porous filter media

Material	SiO ₂ Approx 70 %
Specific gravity	2.5 ~ 2.55
Apparent specific gravity	0.3 ~ 0.4
Void coefficient	Approx 85 %
Pore diameter	3.4 μm



第 3 図 集水散気装置 (A/W 式レオポルドブロック)
Fig. 3 Collection of water and aeration



第 5 図 NH₄⁺-N 負荷と NH₄⁺-N 除去率
Fig. 5 NH₄⁺-N load vs. NH₄⁺-N removal

$$\text{NH}_4^+\text{-N 除去速度} = \frac{Q \times (\text{Lin} - \text{Lout})}{V_M} \text{ (g/m}^3\cdot\text{d)}$$

ここに、Q : 流入原水量 (m³/d)

Lin, Lout : 原水、処理水の NH₄⁺-N 濃度 (g/m³)

V_M : 充填汙材容量 (m³)

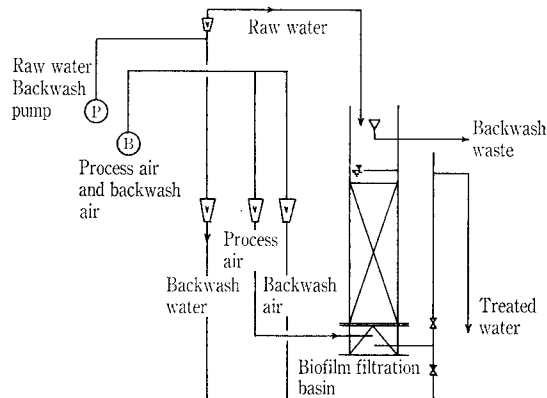
2. 2. 1 NH₄⁺-N 負荷、NH₄⁺-N 除去率、水温について

第 5、6 図に各々 NH₄⁺-N 負荷と NH₄⁺-N 除去率、水温の経日変化を示す。第 6 図より、9 月から 10 月の初めにおいて除去率が低いところがあるが、これは原水の NH₄⁺-N 濃度が 0.07、0.065 mg/ℓ と低いためである。また 1 月中旬においても除去率の低いところがある。この原因として、NH₄⁺-N 濃度が急激に変動したためであると思われる。安定した除去率を得るまでには、ある程度の時間を要することがわかる。⁵⁾ これから生物接触汙過に限らず、高効率の生物処理に関して適切な負荷制御が必要となるであろう。第 5、6 図において、原水の NH₄⁺-N 濃度が低い場合や急激に変動した場合を除き、NH₄⁺-N 負荷が 150 g/m³・d までは負荷、水温に関係なく平均の除去率で 91.3 % を得た。これは本実験で使用したグラセミック-G に硝化菌が、全面および細孔内に付着していると考えられる。⁵⁾

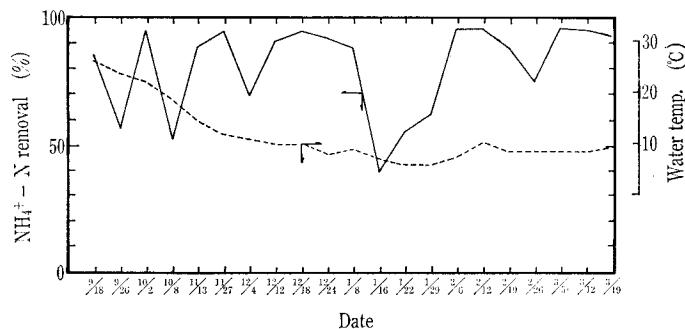
2. 2. 2 NH₄⁺-N 負荷と塩素要求量について

第 7 図に NH₄⁺-N 負荷と塩素要求量減少率を示す。これより NH₄⁺-N 負荷が、130 g/m³・d までは負荷に関係なく一定であり、平均減少率で 75.5 % を得たが、130 g/m³・d を境に減少率が低下していくことがわかる。

2. 2. 3 原水、処理水の塩素要求量について



第 4 図 生物接触汙過処理フローシート
Fig. 4 Flow sheet



第 6 図 NH₄⁺-N 除去率、水温の経日変化
Fig. 6 Variation of NH₄⁺-N removal, water temp

第8図に原水、処理水の塩素要求量を示す。原水の塩素要求量が、約10 mg/l までは処理水の塩素要求量は2~3 mg/l と安定であることがわかる。この安定な値は、ほぼNH₄⁺-Nの硝化により除去されているので、NH₄⁺-Nによるものではなく原水固有の他の安定な有機物によるものであると思われる、これ以下に処理水の塩素要求量を下げることができない。

2.2.4 生物接触汚過における THMFP^{注1)} について

第9図に原水、処理水のTHMFPを示す。これより水温に関係なく、原水と処理水との間に明確な傾向は認められず、逆に処理水の値が原水よりも増加する場合もある。これは生物が、THMを生成するような有機物(例えばフミン酸)を代謝していることによると考えられる。

2.2.5 生物接触汚過における TOX, TOXFP^{注2)} について

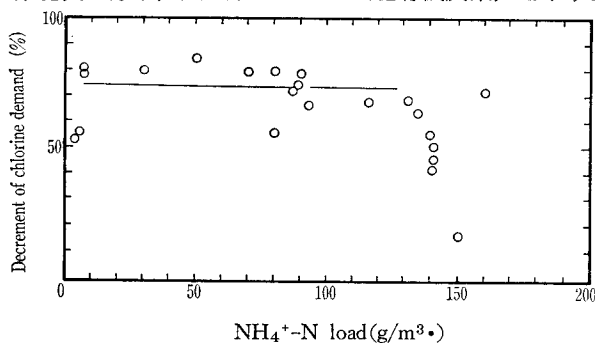
第10図に原水、処理水のTOXを示す。水温が6~15 °Cの範囲で直線性が見出されて次式を得た。

$$\text{TOX treat} = 0.25 \times \text{TOX raw} - 12.5$$

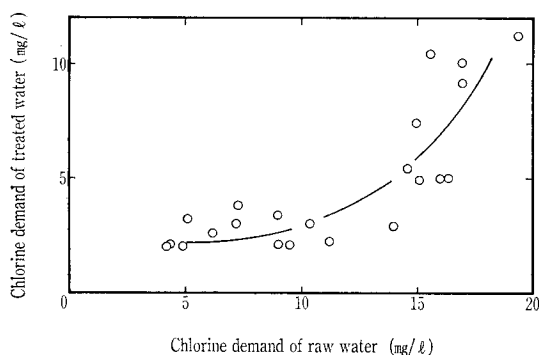
ここにTOXの添字 treat: 処理水, raw: 原水 次に第11図に原水、処理水のTOXFPを示す。これも先のTHMFPと同様に、原水と処理水との間で明確な傾向は認められなかった。

2.2.6 TOCの除去について

第12図に原水、処理水のTOC(全有機炭素)を示す。



第7図 NH₄-N 負荷と塩素要求量減少率
Fig. 7 NH₄-N Load vs. decrement of chlorine demand



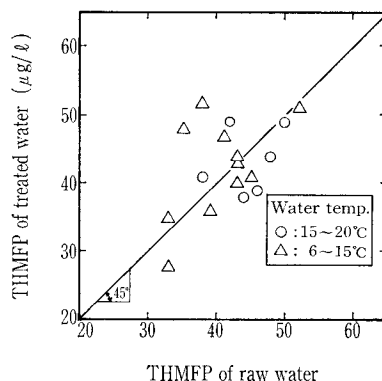
第8図 原水、処理水の塩素要求量
Fig. 8 Chlorine demand of raw water, treated water

注1) 通常河川水には塩素がなくTHMは生成されないが、塩素(浄水場で必ず使用される)と反応してTHMとなりうる物質(前駆物質)が含まれている。この物質をTHMFPとする。

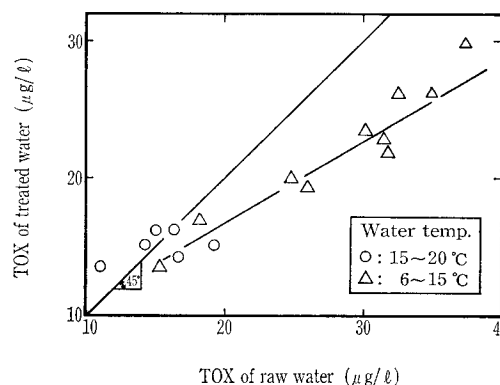
原水のTOCが、5, 12 mg/l 近傍の2つの領域に分かれているが、これは原水水質等に起因するものと思われる。これら2つの領域共に、処理水のTOC除去率は最大30%程度である。

2.2.7 濁度、金属の除去について

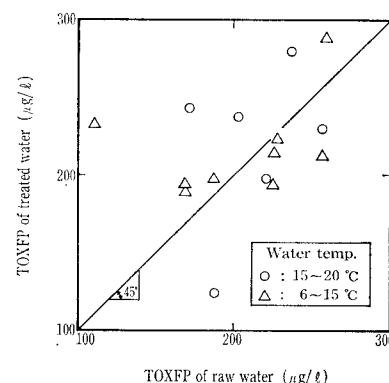
第13図に濁度、第14図にFe, Mnの原水、処理水を示す。濁度は、LVを一定にしても原水と処理水との間に明



第9図 原水、処理水のTHMFP
Fig. 9 THMFP of raw water, treated water



第10図 原水、処理水のTOX
Fig. 10 TOX of raw water, treated water



第11図 原水、処理水のTOXFP
Fig. 11 TOXFP of raw water, treated water

注2) TOX(Total Organic Halide)は、THMのような揮発性で低分子量の有機ハロゲン化合物だけでなく、高分子量の有機ハロゲン化合物をも含めた有機ハロゲン化合物の総量をハロゲン量として表わすものであり、有機化合物による水の汚染度を表わす重要な一つの指標である。またTOXFPはTOXとなりうる物質である。

確な傾向は認められなかった。これは15度前後の濁度に対して、下部のA/W式レオポルドブロックより曝気している空気が影響が大きいと考えられる。しかしながら、汙過機能は期待でき、また金属の除去については、同様な実験の散水汙床法と同程度の除去率を得ており、Feは、特異点を除けば平均35%の除去率、Mnは平均54%の除去率が得られた。

2. 2. 8 グラセミック-Gの硝化菌について

実験中の生物接触汙過槽に充填されている汙材を採取し、その硝酸菌、亜硝酸菌の定量を試みた。採取箇所、採取時の条件は、次のとおりである。

採取箇所：生物接触汙過槽中央部

採取時条件：水温9.0℃

原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 1.75 mg/l

処理水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 0.14 mg/l

分析方法としては、採取汙材に約4分間超音波処理⁶⁾を行い、レーニス培地を用いて約1ヶ月間25~30℃で培養する上水試験方法⁷⁾にもとづいて定量した。その結果を次に示す。共に汙材100g当りの菌数である。

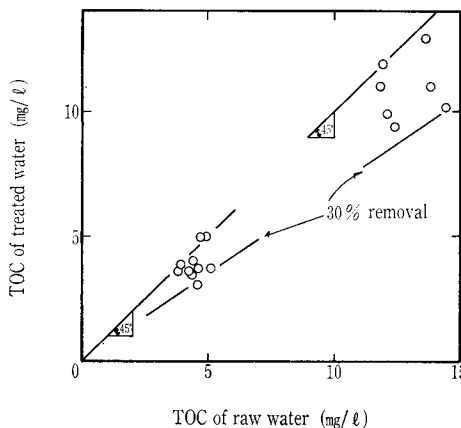
硝酸菌 1.3×10^6 (MPN算出法)

亜硝酸菌 1.1×10^6 (MPN算出法)

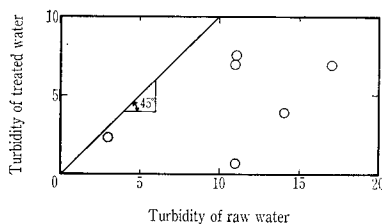
ここで、亜硝酸菌数と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の除去より、亜硝酸菌当りのみかけの $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去速度を計算すると、29.3 ng/dを得た。この値を当社の実験結果(ハニコム法)と比較すると、生物接触汙過の方が大きな除去速度を有する。

2. 2. 9 生物接触汙過とハニコム法との比較

生物接触汙過法とハニコム法との比較実験を行った。



第12図 原水、処理水のTOC
Fig. 12 TOC of raw water, treated water



第13図 原水、処理水濁度
Fig. 13 Turbidity of raw water, treated water

ハニコム法も同じ淀川原水を使用した。実験条件を次に示す。

処理水量 4m³/h 接触時間 1 hr

処理段数 2段(セルサイズ 13 mm, 8 mm)

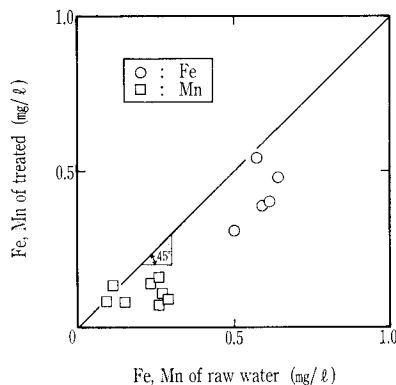
空気量 8 Nm³/h 充填材容量 4 m³

第15図に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去速度の関係を示す。水温24~30℃の間は夏期であり NH_4Cl を添加し実験を行った。

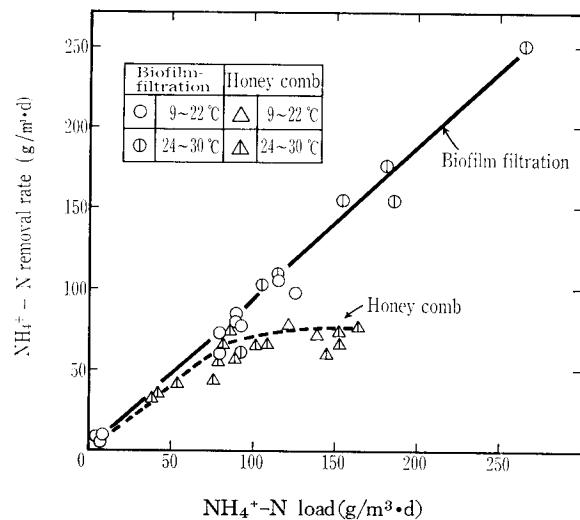
これによりハニコム法は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷が100 g/m³・dを境にして $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去率が悪くなるのがわかる。これに反して生物接触汙過法は、夏期において250 g/m³・dまで高い除去率が得られた。

2. 2. 10 生物接触汙過法によるかび臭の除去

第2表に生物接触汙過によるかび臭除去の結果を示す。かび臭物質として和光純薬製上水試験用の2MIBとGeを添加して行った。これより2MIBの場合、56%、75%除去と良い結果を得た。Geの場合、原水濃度が29 ng/lと低い時は、除去率も低い、69 ng/lでは83%除去とこれも良い結果を得た。しかし実際の藻類の発するかび臭での除去ではなく、いくつかの問題点があると思われる。



第14図 原水、処理水のFe, Mn
Fig. 14 Fe, Mn of raw water, treated water



第15図 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去速度の関係
Fig. 15 Relationship of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ load vs. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate

そこで現在では単離した *Phormidium tenue* の培養液を用いて調査を行っている。またより良い除去率を得るために、グラセミック-Gに特殊処理した汙材でも実験中である。今後実験結果を本誌にて報告したいと考えている。

2.3 生物処理実験のまとめ

グラセミック-G (多孔質汙材) を使用した生物接触汙過 (汙過速度、滞留時間を一定) 実験を行い、以下の知見を得た。

- 1) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷の急激な変動がない場合には、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷が $150 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ までは負荷、水温に関係なく平均91.3%という高い $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去率を得た。
- 2) 塩素要求量減少率に関しても、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷が $130 \text{ g/m}^3\cdot\text{d}$ までは負荷、水温に関係なく平均75.5%を得た。また生物接触汙過により塩素要求量は、原水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以外の安定な有機物により $2\sim3 \text{ mg/l}$ までしか減少させることはできない。

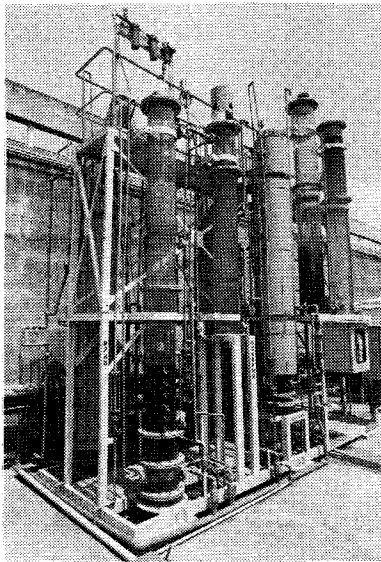


写真3 高度処理実験プラント全景
Photo.3 Pilot plant

3) 生物接触汙過により、THMFP, TOXFP の低減の傾向は認められず、逆に処理水の値が原水を上回る場合もあった。しかしTOXの場合は低水温期において直線性が見い出された。

4) グラセミック-G の硝化菌の定量を行い、亜硝酸菌当りのみかけの $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去速度は、当社実験におけるハニコム法よりも高い値を得た。

3. オゾン・活性炭処理実験について

最近、各水道事業者において、高度処理としてオゾン・活性炭処理実験を行い、一種のブームとなっている。これは、現状の浄水工程においてかび臭の除去、微量の有機塩素化合物の低減には限界があり、消費者の水道水に対する

第2表 生物接触汙過におけるかび臭除去実験

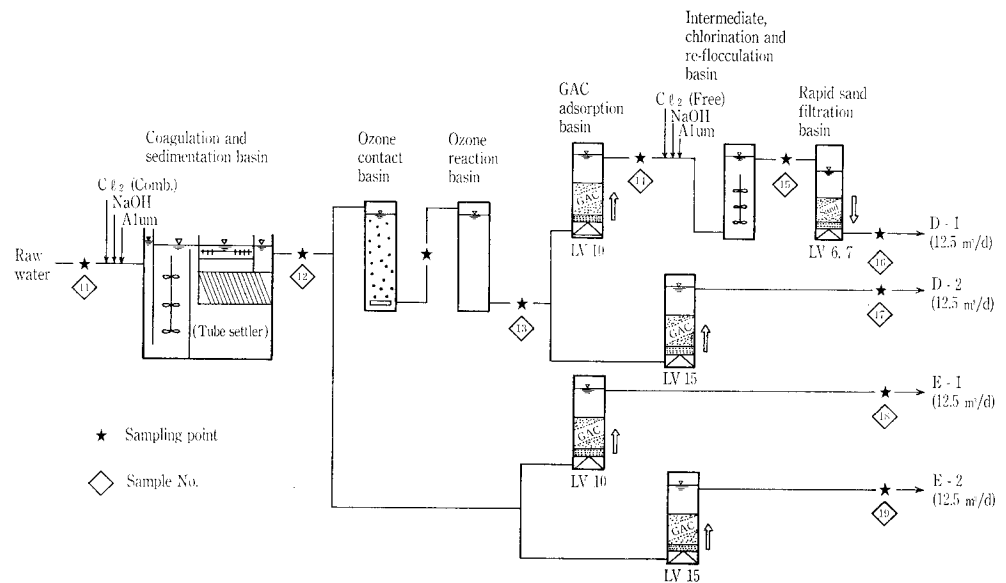
Table 2 Removal of earthy-musty taste and odor by biocontact-filtration

	RUN-1		RUN-2	
	2MIB	Ge	2MIB	Ge
Raw water	130	29	208	69
Biocontact-filtration treated water	32	19	92	12
Removal rate (%)	75	34	56	83

第3表 実験設備仕様

Table 3 Pilot plant specification

Coagulation and sedimentation basin	Retention time 60 min tube settler
Ozone contact reaction basin	$\phi 350 \text{ mm} \times 2$ Ozone generator 15 g/h
GAC adsorption basin	(Fluidized bed) $\phi 260 \text{ mm} \times 2$ $\phi 210 \text{ mm} \times 2$
Intermediate chlorination and re-flocculation basin	Retention time 20 min
Rapid sand filtration basin	Filtration rate 160 m/d
Other equipment	Ozone dosing equipment Chemical dosing equipment pH chlorine controller



第16図
高度処理実験フロー
Fig. 16
Flow sheet

第4表 高度処理プラントかび臭除去実験

Table 4 Removal earthy-musty taste and odor by advanced treatment system (Unit; ng/l)

No.	Water	O3 dose	2-MIB
11	Raw water	—	153
12	Sedimentation	—	95
13	Ozone	0.5 ppm	37
		1.0 ppm	23
		2.0 ppm	27
		3.0 ppm	7
14	O3+GAC	2.0 ppm	4
18	GAC	0.0 ppm	18

ニーズが、量から質へと転換していることに端を発していると思われる。

ではなぜオゾンが使われるのであろうか。次にオゾンの特長を述べる。⁸⁾

- (1) かび臭、色度に優れた効果を有する。
- (2) 鉄、マンガンの除去効果が大きい。
- (3) ウイルスの不活化、病原菌に対する殺菌効果がある。
- (4) 有機塩素化合物の生成量を減少させる。

THM はオゾンでは分解できないが THMFP は酸化され生成量を減少させることができる。

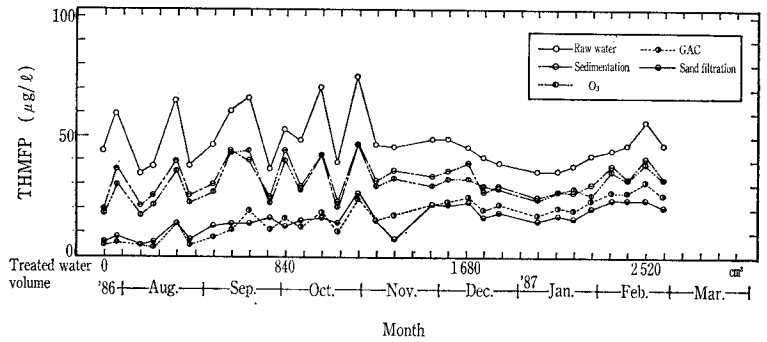
当社では、2節で述べた生物処理実験と併行してオゾン・活性炭処理実験を行っているのでその概要を示す。

3.1 実験設備概要

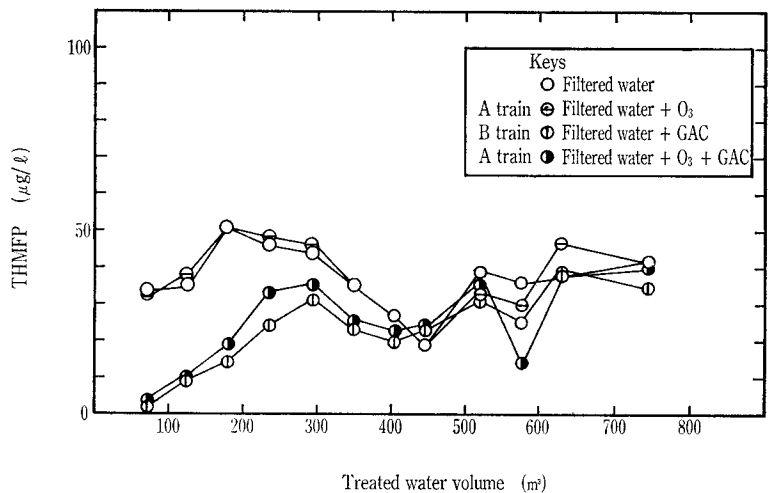
本実験設備は、淀川を水源とするI浄水場内にある。実験フローを第16図に、設備仕様を第3表に、全景を写真3に、その特長を次に示す。

- 1) 当初、除臭等に対する効果を考慮し、オゾン・活性炭を最終工程とする実験プラントを稼動し調査を行っていたが、微粉炭のリーク等の問題点が生じたために最終工程は従来通りの砂濾過とする方向で検討し直し、オゾン・活性炭処理を沈殿と急速濾過の間で行う。
- 2) 従来の前塩素処理（ブレイクポイント法）をやめ、凝集沈殿池の通水機能を維持するための必要最小限の塩素しか注入しない。（これは藻類の光合成等による沈殿スラッジの再浮上を防ぐためである。）
- 3) 活性炭吸着塔は、粒状活性炭を使用した流動層とし、抑留したSSを1日1回A/W式レオポルドブロックを用いて空気洗浄を行って排除する。
- 4) 中間塩素接触塔において中間塩素処理を行い、なおかつマイクロブロックを形成するために、再度凝集剤を注入する。
- 5) これら一連の処理は、水位差のみで行われる。

3.2 実験条件および実験結果



第17図 THMFPの経時変化
Fig. 17 Variation of THMFP



第18図 THMFPと通水量の関係
Fig. 18 Relationship with THMFP and treated water volume

次に実験条件を示す。

日処理量：4系列で50 m³

凝集沈殿：凝集剤として硫酸バンド、アルカリ剤としてNaOHを使用し、塩素注入量は沈殿水で結合型塩素をわずかに残す程度注入する。

オゾン：通常は2 ppm注入し、滞留時間を15 minとする。

活性炭吸着：LVは10, 15 m/hの2種類、空塔滞留時間は6 minである。

中間塩素：ブレイクポイント処理を行い、再度硫酸バンドを注入する。

3.2.1 かび臭除去について

本実験設備に *Phormidium tenue* 培養液を注入し、各処理工程の2 M I Bの除去を追跡したその結果を第4表に示す。これより原水の2 M I B濃度が153 ng/lの場合、オゾンで2 ppm注入することで、活性炭処理水での2 M I B濃度は4 ng/lと97.4%の除去率を得た。オゾンの注入量の増加に伴い、2 M I Bの除去率が良くなることからわかる。対象である活性炭処理のみでは、除去率が88.2%である。

3.2.2 THMFPについて

第17図に本実験のTHMFPの経日変化を示す。第18図に浄水工程の最終処理である砂濾過水にオゾン活性炭処理を行った場合のTHMFPの経日変化を示す。これらより

砂濾過水に処理を施した場合通水倍量が約20000で活性炭処理水が原水（この場合の原水は砂濾過水）を上回り破過するが、本実験の場合通水倍量の増加に伴い除去率は悪くなるが破過は認められず、またWHOガイドライン値（ CHCl_3 で $30 \mu\text{g}/\ell$ ）以下の水質を得ている。これはブレイクポイント処理を行う前で凝集沈殿、オゾン、活性炭処理を行っているためであると思われる。

3. 2. 3 Fe, Mn の除去について

第19図に Fe, 第20図に Mn の経日変化を示す。これらより Fe, Mn 共に凝集沈殿、活性炭吸着により除去されるが、オゾンによる明確な効果は認められない。滞留時間20 min の中間塩素および砂濾過により、水道水の色度成分である Fe, Mn はほぼ完全に除去できることがわかる。

2. 3 オゾン・活性炭処理実験のまとめ

- (1) かび臭（2 MIB）の除去には、オゾン・活性炭併用処理が有効である。
- (2) THMFP は通水倍量の増加に伴い除去率は悪くなっていくが、砂濾過水にオゾン・活性炭処理のように破過は認められず、制御目標値（ $0.1 \text{ mg}/\ell$ ）以下の水質を得ている。
- (3) 本実験フローにおいて Fe, Mn の色度成分は、ほぼ完全に除去できる。

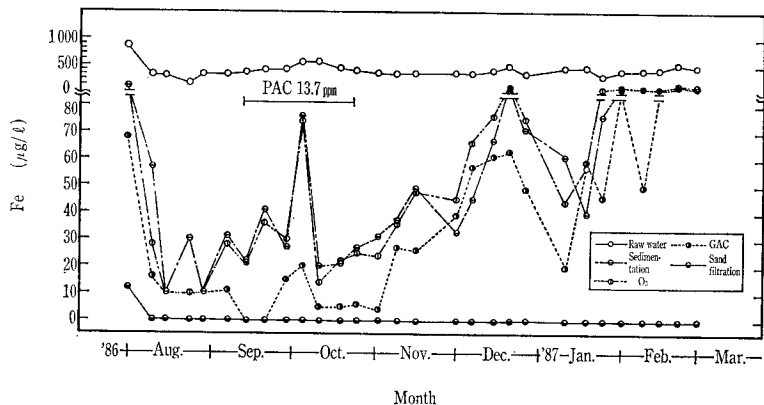
むすび

以上、上水の高度処理について概要を述べた。これからもおいしい水、安全な水に対する要求は高くなるものと思われ、この問題は水道事業者だけの問題でなく、水処理メーカーの問題でもある。当社は、今後更に研究開発を続けよりおいしく、より安全な水造りを追求したいと考えている。

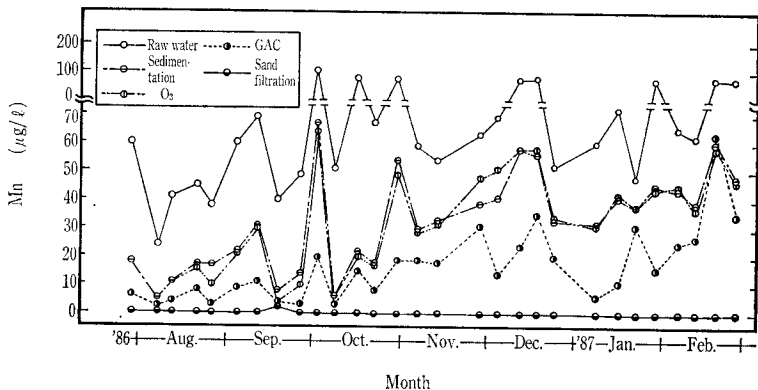
本実験を行うにあたり、多方面にわたりご指導を頂いた阪神水道企業団殿に謹んでお礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 丹保憲仁, 新体系土木工学38巻上水道, 1980, 技報堂出版 p. 83
- 2) 丹保憲仁, 水道とトリハロメタン1983, 技報堂出版 p. 4



第19図 鉄の経日変化
Fig. 19 Variation of Fe by ozone and granular activated carbon



第20図 マンガンの経日変化
Fig. 20 Variation of Mn by ozone and granular activated carbon

- 3) 八木正一, 水中の臭気物質, 水質汚濁研究, 1985, Vol. 8 No. 11, p. 16
- 4) 佐藤敦久, 水道水の臭気, 水質汚濁研究, 1985, Vol. 8 No. 11, p. 20
- 5) 武蔵等, 生物活性炭処理に関する研究, 第38回全国水道研究発表会講演集1987, p. 204
- 6) 真柄泰基監訳, USEPA 編 飲料水とトリハロメタン制御, 1985, 公害対策技術同友会, p. 246
- 7) 厚生省生活衛生局水道環境部監修, 上水試験方法1986, 日本水道協会, p. 646
- 8) 衛生常設調査委員会, オゾン処理調査報告書, 1984, 水道協会雑誌, 第53巻第11号, p. 42

工業用冷却塔

Cooling Tower for Industrial Use

(冷)生産部 技術課
吉川 洋 征
Hiroyuki Yoshikawa

Basic theory and types and history of cooling tower were described in the previous article. This paper describes tower components and some designing points to be paid attention for noise reduction, visible plume abatement and power saving etc. Some of major tower components have been replaced by plastic materials to achieve design requirements for weight-saving, high performance efficiency and long service-life. Once much effort was consumed to develop low noise cooling towers to meet governmental regulations. Now, power saving and visible plume abatement have become new concerns.

まえがき

当社が冷却塔の製造販売を開始して25年になるのを機会にこれまでの経験をまとめ最近の冷却塔の発展・現状について紹介することを企画した。

前回は冷却塔に関する基礎理論、冷却塔の種類と変遷について説明したが、今回は冷却塔の構成要素、設計上の留意事項などについて紹介する。

設計上の留意事項に関しては、冷却塔を設計あるいは購入、販売する際に必要な事項、最近の傾向を紹介することにし、個々の詳しい説明は別の機会に譲ることとした。

1. 冷却塔の構成要素と材料

冷却塔の構成要素を大別すると

- 送風装置
- 通水/散水装置
- 充填材部
- 水沫除脱装置
- 集水装置
- 躯体/外壁/ルーバ構造

となる。向流型、直交流型冷却塔とも多少形状の差はあっても、これらの要素にて構成される。(第1図)

1.1 躯体材料

材料面からまず躯体に着目すると、木材、鋼、鉄筋コンクリートが代表的なものでありプレハブ化による軽量化、短納期化のニーズの多い国内市場では木製または鋼製冷却塔となる場合が多い。

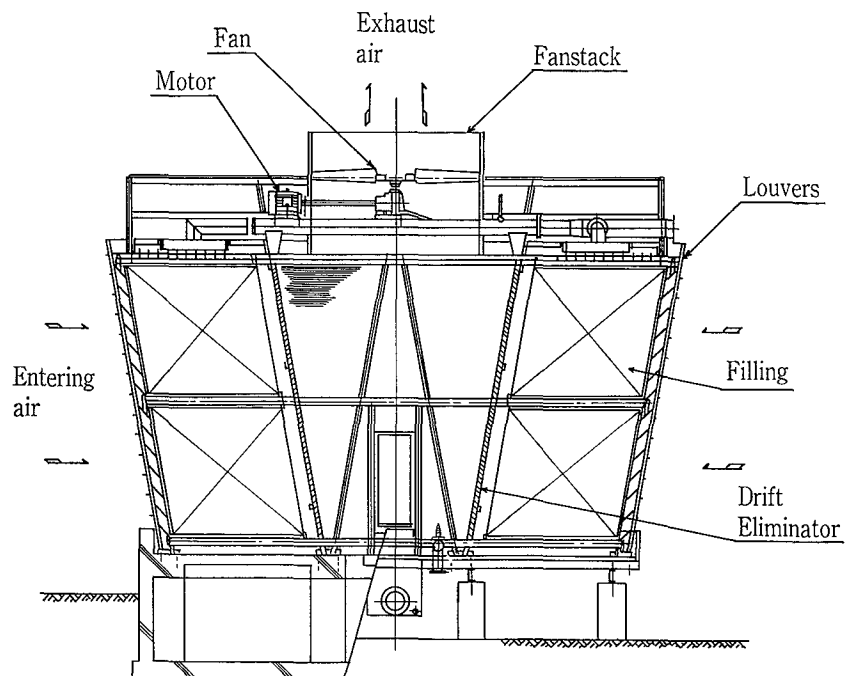
海外では現地製品使用を要望されるケースが多く、木材、鋼、鉄筋コンクリートなどのうちから現地の事情に適した材料が使用される。また冷却塔のフルセットが商品になるのではなく、特に鉄筋コンクリート製の場合は、躯体の設計図面が商品となると言ったケースも生じている。

従って当社ではこれらのいずれの要求にも対応できる技術、製品をそろえニーズに答えている。

1.2 躯体外の構成材料

躯体外の材料に関しては全般に軽量化、プラスチック化による現地組立工数の低減などの合理化の傾向にある。

例えば、ケーシング、ルーバには現在、アスベストセメ



第1図 直交流冷却塔の構造
Fig. 1 Structure and components of crossflow cooling tower

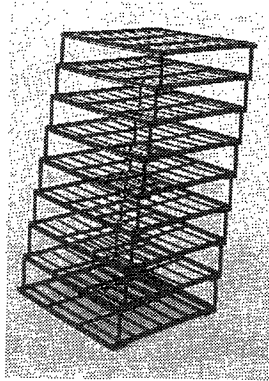


写真1 スプラッシュ型充填材
Photo.1 Splash type filling

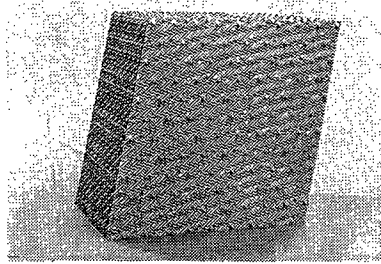


写真2 フィルム型充填材
Photo.2 Film type filling

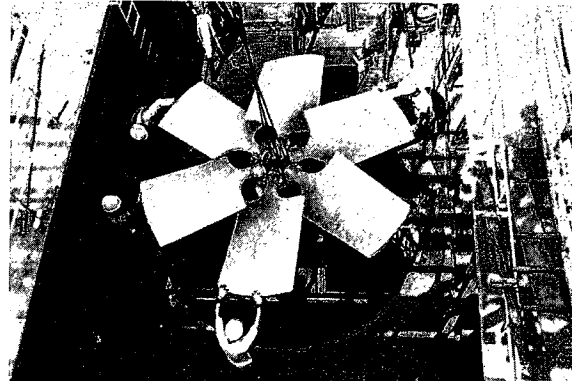


写真3 低騒音型送風機
Photo.3 Low noise fan

ント波板が多く使用されているが、小形冷却塔に使用されているPVC、FRPなどが徐々に大形冷却塔にも適用される傾向にある。

ファンスタックは鋼製かFRP製であるが、軽量化できること、効率の良いベルマウス形の形状を得やすいことなどからFRPを標準としている。

1. 3 機能面から見た構成要素

一方、機能、性能面から構成要素をみると、送風機充填材、水沫除脱装置の改良が着目される。しかしながらここでもプラスチック化による形状選択の自由度拡大の貢献が大きい。

充填材は、かつては木材によるスプラッシュ型のものが使用されていたが、現在ではプロセス循環水の水质が比較的良い場合は、薄いプラスチックシートを成形した高性能なフィルム型充填材を使用している。

水质が良くない場合はスプラッシュ型充填材を使用しているが、これも最近ではプラスチック成形品を使用している。(写真1, 2)

送風機はアルミニウム合金かFRP製が一般的であるが、当社はFRP製を標準としている。

当社の送風機は直径2m弱から10m程度のものまであり、運転停止時の手動操作による可変ピッチ形軸流送風機を標準としている。翼断面も小口径の中空タイプのものから厚肉中空の低騒音タイプまで種々のニーズに対応、選択できる体制をとっている。(写真3参照)

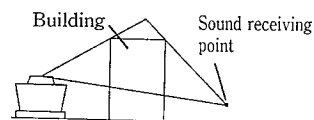
水沫除脱装置(エリミネータ)もかつては木材を使用していたが、最近では水沫の捕集効率の良いプラスチック製のものに替っている。当社のエリミネータでは水沫の飛散損失で通常0.1~0.001%程度が可能で、特別に設計したものは0.0001%が可能なものもある。したがって既設のエリミネータの取り替え要望も多い。

これら充填材、エリミネータは流体力学的検討も加え現在も改良が続けられている。

2. 設計上の留意点

冷却塔は大気により水を冷却する装置であることから、まず水と空気の性質を理解し利用することが重要である。

このことに関しては前回に説明したので今回はそのほかに冷却塔を設計、選定するにあたり留意すべき点、例えば騒音、白煙、省エネ運転などについて説明する。



第2図 建屋の遮音壁としての利用

Fig. 2 Use of building as sound barrier

2. 1 騒音対策

冷却塔が発生する騒音源として主なものは送風機音と落水音で、そのほかに減速機、電動機などがある。

これに対して騒音対策の基本として

- (1) 音源、すなわち発生音そのものを減少する。
- (2) 距離による音の減衰効果を利用する。
- (3) 音源近くか、逆に受音点近くに遮音壁を設ける。

ことが考えられる。

これらの対策の基本を騒音源と対比しながら説明する。

2. 1. 1 送風機騒音

冷却塔の最も大きな騒音源の一つである送風機騒音はよく回転数の5乗に比例するといわれる。

即ち、送風機騒音レベルを SPL_r とすると

$$SPL_r = 10 \log \left(\frac{rpm}{rpm_0} \right)^5 \text{ dB}$$

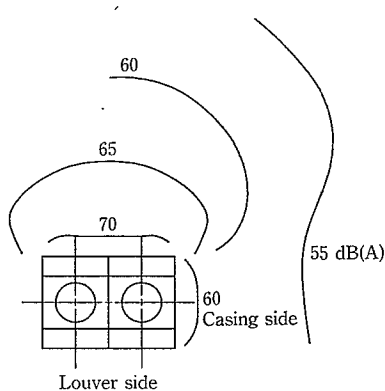
として表わされ回転数が $\frac{1}{2}$ になると15dBの減音となることを示す。しかしながら単に回転数を半減すると風量すなわち冷却能力も半減することから、これをカバーするために翼断面を幅広で厚肉のAirfoil型にする方法が採られている。これが低騒音ファンである。ちなみに普通の送風機は翼先端の周速度で60m/s前後が多く、低騒音ファンは40m/s前後が多い。

最近では低騒音ファンの開発により、他の方法、例えば距離による減衰を利用する方法と組み合わせ、冷却塔構造自身に遮音壁などの特別な工夫をしなくても騒音に対する要求をクリアできるケースが多い。(写真3)

しかしながら、ある程度の騒音はさけられないので、境界線近くに冷却塔を設ける場合は遮音壁を設けるか、遮音壁の役を代替する建屋を利用する必要がある。(第2図)

2. 1. 2 落水音

送風機音が比較的低音域の成分が大きいことに比べ落水音はホワイトノイズに近いので、簡単な遮音壁によりかなり減音される。



第3図 冷却塔騒音伝搬の指向性
Fig. 3 Directionality of sound propagation

また直交流型冷却塔では向流型冷却塔に比べ、落水音は小さいので消音マットを施工した例はないが、向流型冷却塔では小形空調用冷却塔に用いられる消音マットを施工し減音した例がある。

2. 1. 3 減速機，電動機

減速機，電動機は通常，冷却塔の騒音源としては大きなものではないが，歯車などの加工精度不良，送風装置全体の据え付け不良などがあると異常音を発生するので，これらの不良箇所を調整または取替える必要がある。

2. 1. 4 騒音伝搬の指向性

冷却塔の騒音対策としては，設置場所を考慮し，境界線よりできるだけ距離をとることが必要であるが，冷却塔の設置方向によっても騒音がかなり異なるのでこの指向性を利用することも良い方法である。（第3図）

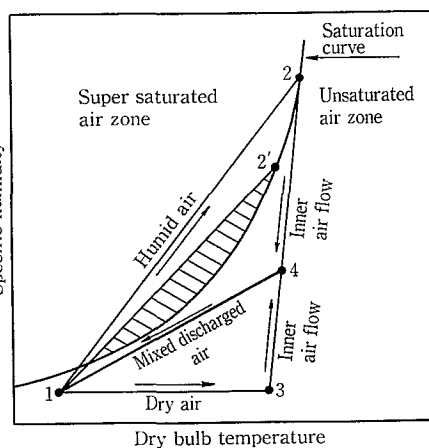
冷却塔は空気を取り入れるために開口（ルーバ面）がさけられない構造であるが，境界線方向にケーシング面を向けるとかなり減音するケースが多い。

2. 1. 5 騒音の規制

騒音に関しては騒音規制法の第三条第一項に基づく，特定工場等において発生する騒音について規制する地域として，具体的には各都市の条例によって規制されている。

冷却塔もこの条例の適用をうけることになるが条例の具体例を示すと下のようになる。

○東京都		[dB(A)]			
区域区分	時間区分	6:00 ~8:00	8:00 ~19:00	19:00 ~23:00	23:00 ~6:00
第1種区域 (住宅専用地区)		40	45	40	40
第2種区域 (住居地域)		45	50	45	45
区域区分	時間区分	6:00 ~8:00	8:00 ~20:00	20:00 ~23:00	23:00 ~6:00
第3種区域 (商業地域 準工業地域)		55	60	55	50
第4種区域 (工業地域)		60	70	60	55



第4図 乾湿併用形冷却塔の熱特性線図
Fig. 4 Psychrometric characteristic of wet dry cooling tower

2. 2 白煙対策

冷却塔から排出される可視プルーム（白煙）は，単に蒸発した水が凝縮したものであり，これが特別に問題となるケースはこれまで少なかったが，時に日照障害，視覚障害，交通障害，地面または構築物への凍結，夜間の火災との誤認などの解消や低減の要望があり，最近，白煙対策冷却塔の要望は徐々に増している。

2. 2. 1 乾湿併用形冷却塔の概要

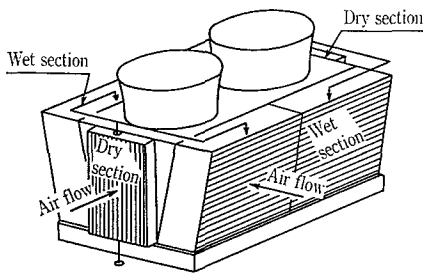
乾湿併用冷却塔は，従来の湿式冷却塔に乾式空気加熱器を組み込み，共通の送風装置で空気加熱および水冷却を行い，加熱された空気でも排出空気中の白煙を低減するものである。

本冷却塔は乾式部での空気加熱のための熱源として冷却後の戻り温水を利用し，新たな熱源を必要としない省エネルギー型の方策を採用しており，通常夏期などの可視プルームのない時期は湿式運転を行い，寒冷期または湿度の高い可視プルームの発生し易い時期に，乾湿併用運転を行うものである。

乾湿併用形冷却塔は，湿式部に組み込む乾式部の容量を適切に選定することにより単なる白煙対策としての用途のみでなく，湿式冷却塔と乾式冷却塔の持つそれぞれの有利性を利用して，外気条件に適合した乾式単独運転，乾湿併用運転を適宜行うことにより補給水の節減，さらには極寒

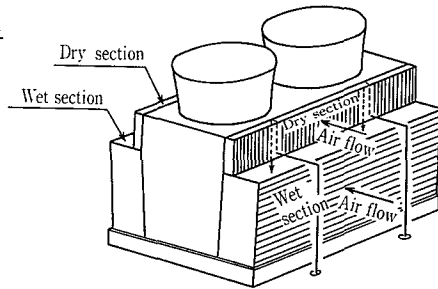
○大阪府		[dB(A)]			
区域区分	時間区分	6:00 ~8:00	8:00 ~18:00	18:00 ~21:00	21:00 ~6:00
第1種区域 (第1種住居 専用地域)		45	50	45	40
第2種区域 (用途指定の ない地域)		50	55	50	45
第3種区域 (商業地域準 工業地域)		60	65	60	55
第4種区域 (工業地域※)		60	65	60	55
第4種区域 (上記以外の 工業地域)		65	70	65	60

※既設の学校，保育所等の隣地の周囲50 m の区域



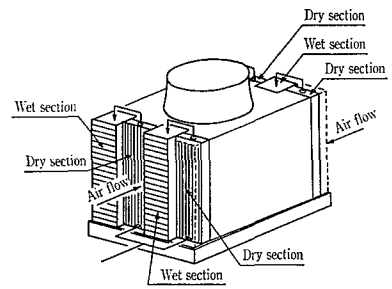
第5図 交叉流式乾湿併用形冷却塔 (C PWD)

Fig. 5 Cross path wet dry cooling tower



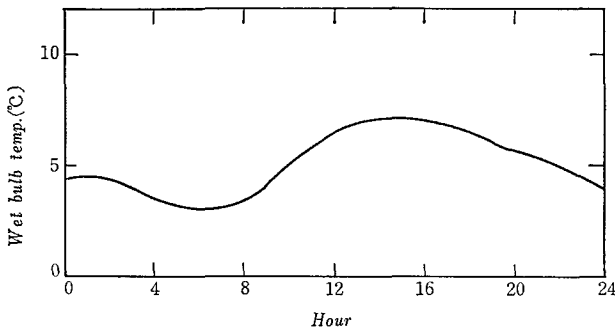
第6図 並流式乾湿併用形冷却塔 (P PWD)

Fig. 6 Parallel path wet dry cooling tower



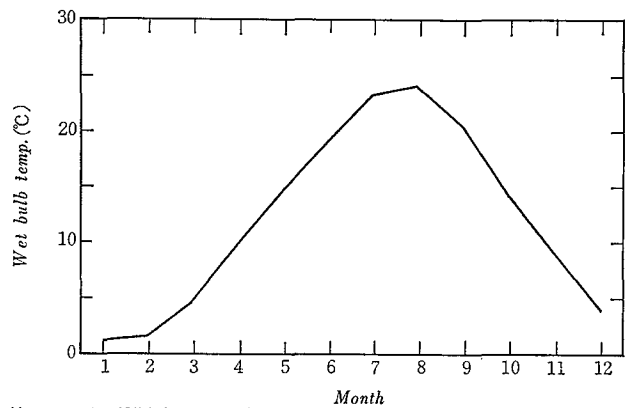
第7図 並流式乾湿併用形冷却塔 (P PWD)

Fig. 7 Parallel path wet dry cooling tower



第8図 湿球温度の日変化 (1975年3月当社実験センター)

Fig. 8 Daily change of average wet bulb temperature (observed at our proving center in March, 1975)



第9図 湿球温度の月変化

Fig. 9 Monthly change of wet bulb temperature (example)

期の凍結対策をはかることができる。

2. 2. 2 乾湿併用形冷却塔の熱特性

乾湿併用形冷却塔における可視ブルーム低減の原理は第4図の熱特性線図に示すとおりである。従来の冷却塔において送風機から排出される湿り空気の冷却、拡散過程は同図の直線2'-1であらわされ、過飽和域を横切る斜線部が蒸気の凝縮により白煙となる。

乾湿併用形冷却塔では乾式部を通過して加熱された乾き空気と湿式部を通過した湿り空気が送風機によって混合して塔上より排出されるので、その排出空気の冷却拡散過程をできる限り過飽和域を通過しないように設計することにより白煙の低減を行う。第4図において直線1-2は湿式部、直線1-3は乾式部における空気の状態変化を示し、点2の湿り空気と点3の乾き空気が混合して、点4の状態となって塔より排出される。直線4-1が飽和曲線より下側(非飽和域)にある場合は、白煙の発生がないか、あるいはごくわずかとなり飽和曲線から下方に離れるほど可視ブルームは減少する。

2. 2. 3 乾湿併用形冷却塔の型式

乾湿併用形冷却塔は湿式部と乾式部を通過する空気流の方向によって次の2種の型式に大別される。

C PWD (交叉流式乾湿併用形冷却塔)

P PWD (並流式乾湿併用形冷却塔)

これら2種の型式はそれぞれに特長があり、採用にあたっては冷却塔の運転条件および環境条件などを勘案して最適な型式の選定を行う必要がある。第5～7図に乾湿併用形冷却塔の代表的な例を示す。

第5図のC PWDは乾式部を塔高分だけ設けることができ、プレナム部を広げれば幅も広くとれるため、1塔あたりの容量の大きな形式に有利である。

第6図のP PWDは大容量の冷却塔で、しかも小容量の乾式部を設置する場合に適している。大容量の乾式部をこの型式で設けようとするとう塔高が高くなり、また湿式部の構造を補強するか、鉄筋コンクリートなどに変更する必要がある場合がある。

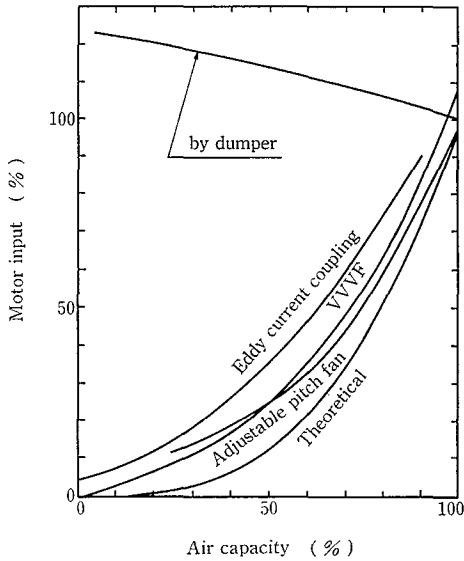
第7図のP PWDは第6図に示したP PWDよりも据え付け面積が大きくなり構造も複雑となるが、湿り空気と乾き空気の混合は良好となる。

2. 3 省エネ運転

2. 3. 1 省エネ運転の必要性

冷却塔は大気によって水を冷却するために通常、夏期の湿球温度を基準に設計されている。湿球温度には、第8、9図に示すように日変化や月変化が生じる。設計湿球温度としても通常27°Cが多く採用されるが、東京、大阪地区でも年に1%以下、26°C以上としても2%以下の発生頻度の温度を基準にしているの、省エネ装置と言われる冷却塔でも年間の大部分は過剰な能力で運転されることになる。これに対応するために、手動操作によるファンのON/OFFや、運転台数の制御、やや積極的には極数変換モータによるファンの回転数段階制御を月単位程度に実施するケースが多く現在も実施されている。

最近では、オイルショック後の電力料金の高騰をきっかけに、あらゆる設備の消費電力を削減する省エネ対策が行



第10図 制御方法による動力の比較
Fig. 10 Comparison of the required power in various methods of air capacity control

われている。ただし、その後の円高によるオイル値下げなどの影響で省エネ投資を急がない傾向も一部にはあるが、省エネ対策そのものは冷却塔設計時の重要検討事項の一つとなっている。

冷却塔ではファンの動力費を節約するために外気温の変化や負荷の変動にあわせ、ファンの運転台数や回転数を自動的に変化させることにより、冷却水温度を適正にコントロールし省エネを図ることが増加している。

2. 3. 2 風量制御の方法

冷却塔ファンの風量制御の方法には、運転台数の制御、ダンパ開度による制御、ファン回転数制御、ファンピッチ角の制御がある。次に各方法の特長を述べる。また第10図に制御方法別の部分負荷時の動力の比較を示す。

1) 運転台数の制御

複数のファンを備えた冷却塔の場合、その一部のファンをON/OFFさせることにより、冷却塔全体の風量を段階的にコントロールする方法である。ファン台数が多いほど制御段階が多くなり、きめ細かい風量制御が可能となるが、一般には他の方法と合わせて用いる場合が多い。

2) ダンパ開度の制御

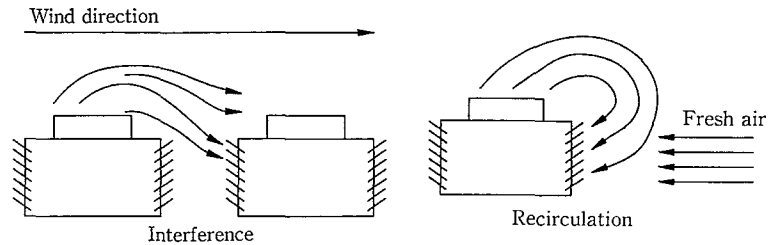
吸込ダンパ、あるいは吐出ダンパにより風量を制御することができるが、冷却塔の場合、一般に軸流ファンが使用されており、回転数一定の場合にはダンパにより風量を減らすと逆に所要動力は大きくなる傾向にあり省エネとはならない。

3) ファン回転数の制御

ファンには次に示すファン法則がある。

- (1) 風量Qは回転数Nに比例する。 $Q \propto N$
- (2) 静圧Hは回転数Nの自乗に比例する。 $H \propto N^2$
- (3) 所要動力Pは回転数Nの3乗に比例する。 $P \propto N^3$

ファン法則は、ファン回転数を低下すれば、大きな省エネとなることを示している。すなわち、回転数を $\frac{1}{2}$ にすると、所要動力は $\frac{1}{8}$ に低下する。実際にはモータの効率やフ



第11図 冷却塔排出空気の干渉と再循環
Fig. 11 Interference and recirculation of discharged air

ァン効率が低下するため理論値どおりとはならないが、それでも省エネの有効な方法の一つである。

次に可変速の方法として、極数変換モータや多段変速機による段階制御、インバータやうず電流継手による連続制御がある。

極数変換：4P/6P，4P/8Pあるいは4P/6P/8Pなどの2速または3速モータにより風量を段階的に制御するものである。

多段変速機：多段変速機をモータと減速機の間設置し、これを制御することによりファン回転数を2段または3段階に段階的に変化させるが、モータは常時100%運転である。

インバータ：誘導電動機の回転数は次式で示される。

$$N = \frac{120 \times f}{P} (1 - S)$$

ここに、

N：回転数 f：周波数
P：極数 S：すべり

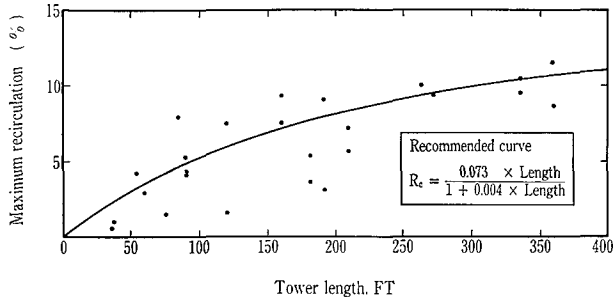
つまり回転数はf，P，Sのいずれかを変えることにより変化させることができる。このうち、周波数fを変化させ、回転数を制御する方法がインバータ(VVVF)を使用した周波数制御方法である。

最近のパワーエレクトロニクス技術の発展により大容量パワートランジスタが開発され、出力電流波形も正弦波に近くなり、トルク脈動による影響も問題にならなくなった。特に最近では容量アップとともにコストダウンもあって、冷却塔の省エネには欠かせない機器となった感が強い。

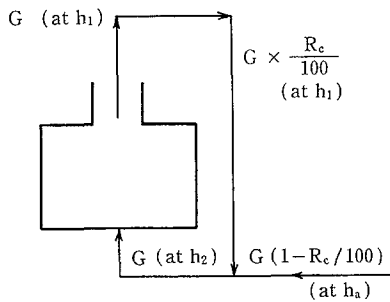
うず電流継手：かご形誘導電動機にうず電流継手をつなぎ、すべりを調整して可変速運転する方法であるが、継手ですべった分の電力は熱損失として捨てるため、効率は高くない。

4) ファンピッチ角の制御

一般的な冷却塔ファンは、停止時に手でピッチ角を変更するが、運転中でも油圧、空気圧または電気的に自動的にファンピッチ角を変更できる自動可変ピッチファンを使用するものである。インバータによる回転数制御と同様の大きな省エネ効果が期待でき、しかもインバータ使用時に考慮すべき商用電源/インバータの切り替え、塔体との共振をさけるための回転数の一部のジャンプなどの煩らわしさもない。ただピッチ角制御部とファンがセットとして販売されることからハード的にはインバータより逆に複雑で市場性も少ないことから湿式冷却塔への適用例はいまだ少ない。



第12図 塔長と再循環率 (CTIによる)
Fig. 12 Maximum percent recirculation vs. tower length.
Induced draft towers only.



$$Gh_2 = G(1 - R_c/100)h_a + G(R_c/100)h_1$$

Solving for R_c :

$$R_c = \frac{h_2 - h_a}{h_1 - h_a} \times 100$$

h_1 = Enthalpy of the discharging air
 h_2 = Enthalpy of the inlet air stream
 h_a = Enthalpy of the ambient air
 G = Circulatory air quantity

第13図 再循環率の定義と熱平衡
Fig. 13 Definition of R_c and heat balance

2.4 冷却塔据え付け位置

冷却塔を設置する場合、騒音の観点から境界線近くは望ましくないのは上述のとおりであるが、冷却性能上も排出空気の再循環、干渉防止に注意する必要がある。(第11図)

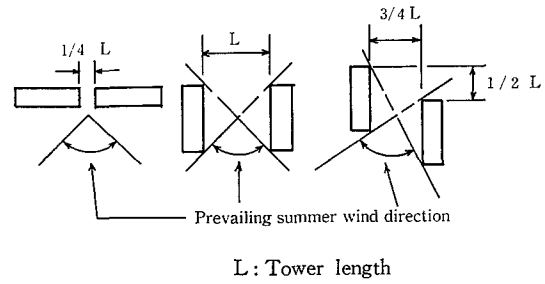
2.4.1 排出空気の再循環

冷却塔から排出された空気は無風状態では上空へ上昇し問題ないが、風がある時は塔の風下の方が圧力が低くなるので地面の方へ流されがちとなる。冷却塔が構築物の近くに設置されたり、セル数が多くなると排出空気の再循環が起りやすい。この再循環の割合を予測するのは困難であるが米国では種々の冷却塔における測定例から、冷却塔長さにより再循環率は第12図のように表わされるとしている。

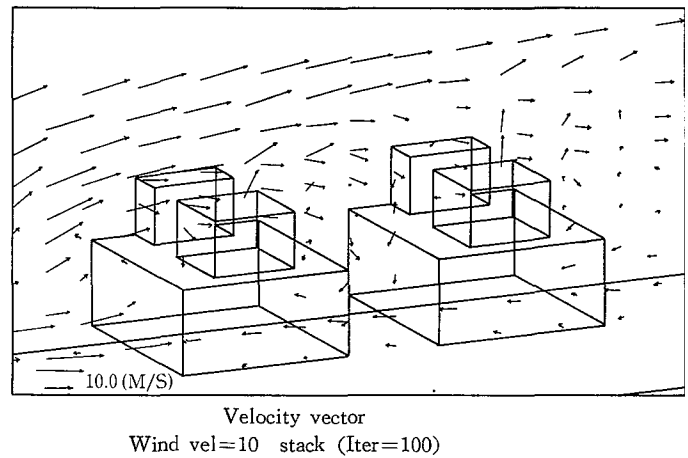
再循環率の定義、概念は第13図に示すとおりである。

2.4.2 排出空気の干渉

冷却塔の近くに他の冷却塔がある場合、風向によっては一方の冷却塔の排出空気が他の冷却塔によって吸込まれる。したがって既設塔の近くに新しく冷却塔を設ける場合は強風方向から十分ずらしてお互いに性能上の影響をさげ



第14図 冷却塔の干渉防止設置例
Fig. 14 Proper tower orientation avoiding mutual interference
(Nicholas P. Cheremisinoff, Paul N. Cheremisinoff
「Cooling towers' selection, design and practice」)



第15図 干渉シミュレーション (例)
Fig. 15 Investigation for interference (Example)

る必要がある。(第14図)しかしながら敷地上やむを得ない場合は、夏期のみ風向を考慮し、一部干渉を受けても良いように、あらかじめ湿球温度に影響を見込んで冷却塔を設計する方法もある。またこれらの影響度の予測には最近発達した電算機による流体(空気)のシミュレーションによる場合もある。(第15図)

なお、再循環もしくは干渉が起った場合、クロスフロー形冷却塔の場合、主としてルーバ上部より多湿の空気が吸い込まれ、まだ十分に冷却されていない温水と接触することから、カウンタフロー形冷却塔に比べ、再循環、干渉の影響は少ない。

2.5 冷却塔循環水の水処理

冷却塔循環水は

- (1) 金属類を腐食から守ること。
- (2) スケールの形成を防ぐこと。
- (3) 藻やスライムを調整すること。

を目的とし、薬品注入やブローダウンが行われる。

2.5.1 ブローダウン

冷却塔によって発散される熱量の大部分は循環水の一部が蒸発するための熱量であるが、蒸発によって溶解物は少しも除去されず、固形成分が濃縮される。このため循環水は腐食性またはスケール形成傾向が増してくる。

これを防ぐために循環水の一部を除去(ブローダウン)し、その水量に蒸発損失、水沫損失を見込んで新たに水を

補給しなければならない。

2. 5. 2 水沫損失（ドリフトロス）

ドリフトはごく少量の水が空気中へ水滴として運び去れることを意味し、蒸発損失と区別し水沫損失と称している。ドリフトは水滴から構成されているので溶解しやすい固形成分は水とともに除去される。水沫損失を最少に抑えるためにエリミネータが設けられるが、当社の製品における効果は既述のとおりである。

2. 5. 3 濃縮度

濃縮度は循環水中の塩類濃度が補給水中の塩類濃度の何倍になっているかを示す値で

$$\text{濃縮度 } N = \frac{C_R}{C_M} = \frac{\text{循環水中の塩類濃度}}{\text{補給水中の塩類濃度}}$$

と表わされる。

一方、補給水中の溶存塩類の流入とブロー水+水沫損失中の溶存塩類の排出が平衡し、定常運転されることから、

$$C_M \cdot \text{補給水} = C_R \cdot (\text{ブローダウン} + \text{水沫損失})$$

および、補給水=蒸発損失+水沫損失+ブローダウンより、濃縮度は次のようにも表わされる。

$$\text{濃縮度} = \frac{\text{蒸発損失} + \text{水沫損失} + \text{ブローダウン}}{\text{ブローダウン} + \text{水沫損失}}$$

通常この濃縮度を2~3に保てばスケール形成は少なくなるが、最近では薬品注入と併用しながら濃縮度を4~5程度で運転するケースが多い。

2. 5. 4 腐食、スケール、スライム

ブローダウンだけでは必ずしも循環水系での腐食やスケール形成の問題は解決できない。腐食には冷却水のpH、塩類濃度などが影響する。また大気中からの酸性ガスやアンモニアなどの影響により腐食性が急増する。このためpH調整や種々の抑制剤（燐酸塩など）を添加する方法がとられる。

スケールの形成成分は、炭酸塩、重炭酸塩としてどんな水にも存在するが、これらを硫酸で処理すれば炭酸塩より水溶性のある硫酸塩に変えることができる。時として水はスケールを形成する硫酸カルシウムを高度に含んでいるので、酸処理によって付加される硫酸塩との総量が一定の溶解度を越えると、硫酸塩が析出してスケールを形成することになる。

スライムは粘質性の物質で主体は細菌、かび、藻類である。これに砂塵、鉄サビなどが混じって泥状になっている。これが充填材に付着すると冷却性能の低下あるいは充填材の座屈などの障害を起す。このため塩素などによる殺菌、活性剤などによる付着防止などが必要となるが過度の塩素投入は金属に腐食を起すので注意を要する。

3. 冷却塔の性能評価

冷却塔の性能評価には、冷却塔の設計に必要な基礎温度条件、水量データがまず必要である。風量データに関しては必ずしも必要としないがファン馬力を測定する必要がある。

小形空調用冷却塔では工場において性能確認を実施することもできるが工業用冷却塔では、据え付け完了後に現地にて性能を確認することになる。この時、上述のデータはなるべく設計条件に近い状態で測定することが望ましい。このため通常、冷却塔の性能確認は夏期に実施される。これら性能試験の方法はD I N, A S M E, C T Iなどに定められているが、いずれもほぼ設計条件に近い状態で試験するように定めている。しかし実際は、設計条件より離れた状態でテストする場合もあり、この時はテスト結果を設計条件に換算しなおして評価することになる。

この場合の評価に便利な方法は、大気状態、負荷が変更した場合の冷却性能予想曲線をあらかじめ作成しておいて、この曲線を用いてテスト結果を補完して評価する方法である。そのほか、風量を測定して、冷却塔の設計法に基づいて評価する方法など種々あるが、どの方法を採用かは通常、仕様書で定められているかまたは、実際の運転状態にあわせて客先と協議のうえ、決定されている。

実際のテスト要領、解析手順などの詳細の紹介は別の機会に譲る。

むすび

前回と今回の2回にわたり、冷却塔に関する基礎的事項について紹介した。紹介にあたっては最近の動きもあわせて記したが、産業界をとりまく状況があわただしく変化しようとしている昨今であるので、成熟製品として、比較的变化の少ないと言われる冷却塔でもどのように変化するか常に予測し、技術革新を続けねばならない。

個々に紹介した項目について、新しい動きがあればまた本誌面を借りて紹介したい。また説明を省略した事項も別の機会をみつけ紹介したいと考えている。今回の記事が読者諸兄の何らかの役に立てば幸甚である。

社 内 ニ ュ ー ス TOPICS

仏製遠心抽出機を販売——処理速度は4～5倍

Starting import sales of French centrifugal extractor having 4~5 times extraction speed

神鋼ファウドラーは8月20日、フランス・ロパテル社（本社ジュナス、社長M・ロパテル氏）が開発した遠心抽出機「ロパテル遠心抽出機」の販売に乗り出すと発表した。同抽出機は遠心力を利用、二つの液の混合と分離を向流多段で行うもの。多段をコンパクト化し、処理速度は従来の遠心抽出機の4～5倍。工業用（最大処理量 8 m³/hr）とパイロットテスト用（同250 ℓ）合わせて6機種で、工業用の販売価格は1300～3000万円。62年度販売目標1億円。

同抽出機は混合と分離の機能を備えたステージ（段）を垂直軸方向に重ねた構造で、この多段の上、下部から比重の異なる溶液を流し込み、遠心力を利用して混合、分離を実施。これによって、液中に溶けているある成分を別の液に移し替える液液抽出を行う。ロパテル社は放射性物質の抽出などに実績を持つ会社で、神鋼ファウドラーは日本の総代理店契約を結び、医薬品、バイオケミカル、湿式精錬などの分野に販売していく。

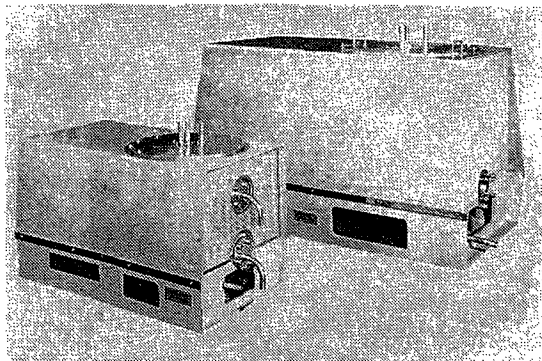
（'87.8.21 日刊工業新聞）

1台で濾過・乾燥・反応——機能、経済性が抜群

Beneficial apparatus capable of carrying out multiple operation of reaction, filtration and drying in one unit

神鋼ファウドラーはこのほど、1台の密閉容器内で濾過・乾燥・反応の三つの処理が行える多機能濾過乾燥機「Hi-ROF DRYER」を開発、本格販売を開始した。本製品は本体を180度回転することにより、乾燥部と濾過部を独立させ、乾燥時には正確な温度コントロールによる真空乾燥が可能になるというユニークなもので、機能性、経済性ともに抜群の効果を発揮する。初年度1億円、次年度3億円の販売を目指す。

医薬品などの高付加価値製品の製造工程において、従来濾過と乾燥とは別々の装置を用いて行われるのが一般的だ



ロパテル遠心抽出機
ROBATEL centrifugal extractor

った。しかし濾過ケーキを移送する際に、十分な密閉系にすることができず、じん埃、微生物による汚染、空気酸化などによる不安定物質の変質、過敏性・毒性物質からの作業者の保護の点から、密閉系における操作が望まれていた。

一方、多品種少量生産のため、ロット替えにおける機器それぞれの洗浄は、多くの人手と時間を要し、また製品ロスにより歩留まりを悪くする要因となっていた。これらのことから、反応・晶析・濾過・洗浄・乾燥のそれぞれのプロセスの処理を、多機能・多目的の単一機器で行うことのできる密閉型装置が望まれていた。

神鋼ファウドラーは化学機器・装置分野における豊富な経験と高い技術力を生かし、ユーザーニーズに応えるべく同社の優れたグラスライニング技術を発揮し今回、新製品の開発に成功した。

これにともなう同装置のメリットは多く、本体を180度回転するだけで効率よく濾過と乾燥とが、1台の密閉容器内で処理できることを最大の武器として、①独立した乾燥部を持っているため、乾燥時に大きな伝熱面積をとることができ、正確な温度コントロールによる真空乾燥が可能②濾過・ケーキ洗浄のため展延翼、ケーキ乾燥・粉体排出時に用いるかく拌翼を備えることによって、濾過・乾燥の効率化を図っている③反応・晶析などを含んだ様々なプロセスバリエーションが可能——などの特長を發揮する。

（'87.9.1 化学工業日報）

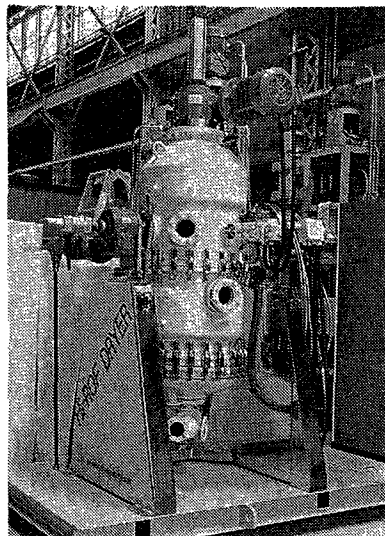
展示会

Exhibitions

'87化学プラント・ショー

Inchem Tokyo '87

（社）化学工業協会、（社）日本能率協会主催による「'87化学プラント・ショー」が、'87年9月7日（月）から11日（金）までの5日間、東京・晴海・国際見本市会場で開催された。



多機能濾過乾燥機
Multi-functional
filter dryer

今回の同ショーは、「変革する時代に応える 先端技術、新製品・新素材・新技術が今ここに」を統一テーマとして326社の出品により開かれ、5日間を通しての入場者数は、85758名と前回(85年)のプラント・ショー79549名を上回って期間中海外からの来場者も含め活発な情報交流・商談が行われた。

当社は、2年に1回開催される本ショーには注力しており、「反応から分離・精製までハイテク時代を担うNEW神鋼ファウドラ―」をテーマとして掲げ、分離・精製機器を中心とした新製品4機種に絞った展示を行った。

なお、出品物は次のとおり。

「化工機」

- ・ロバテル遠心抽出機(実装置)
- ・WFE薄膜蒸留装置6-1型ユニット(実装置)
- ・多機能汚過乾燥機「Hi-ROF DRYER」(実装置)
- ・プロセス運転監視システム「PMX-98」(実演)
- ・化工機「GL, SUS各種機器・装置, SVミキサー, コポール・ミル, タンクコンテナ」など技術説明・製品写真パネル展示
- ・SPR(株)フッ素樹脂コーティング「スパフロン」フッ素シートライニング「スパトロロン」など技術説明・写真パネル展示

新製品

「冷却塔」

- ・冷却塔「工業用冷却塔, 地域冷暖房用冷却塔」など製品写真パネル展示

「環境装置」

- ・環境装置「ABCシステム, ナノライザー, スーパーフィルトロン」など製品写真パネル展示

第21回水道用品展示会

The 21th Federation of Japan Water Industries, Inc Exhibition

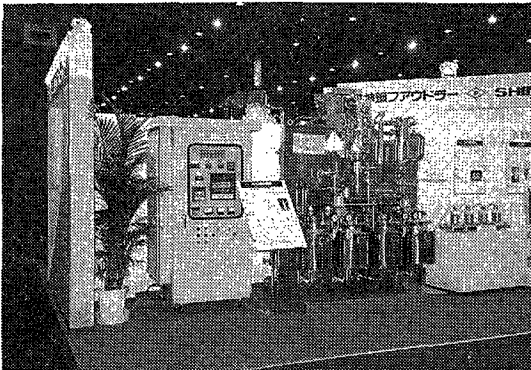
(社)日本水道工業団体連合会主催による第21回水道用品展示会が、'87年10月14日(水)・15日(木)の2日間、新潟市鐘木、新潟地域産業振興センターにおいて開催された。

この展示会は、例年日本水道協会全国総会の開催を記念して同時開催されているもので全国各地の自治体などから約2700名の参加者があり盛況裡に終了した。

出品各社は、いずれも時代に即応した製品、技術を展示し来場者の関心を集めていたが、当社は、「新しい時代に—新しい技術, おいしい水をめざして, 高度処理の神鋼ファウドラ―」をメインテーマとして展示を行った。

なお、出品物は次のとおり

- ・おいしい水づくり高度処理施設(模型)(実演)
- ・おいしい水づくり高度処理施設フローシート
- ・開放型サイフォン・フィルター(模型)
- ・開放型サイフォン・フィルターのテクナメションによるフローパタン(模型)(実演)
- ・A/W式レオポルド・ブロック(実物)
- ・生物接触汚過(BCF)用汚材「グラセミックG」(実物)
- ・製品納入写真パネル展示



'87化学プラントショー
Inchem Tokyo '87



第21回水道用品展示会
The 21th federation of Japan water industries, inc exhibition

