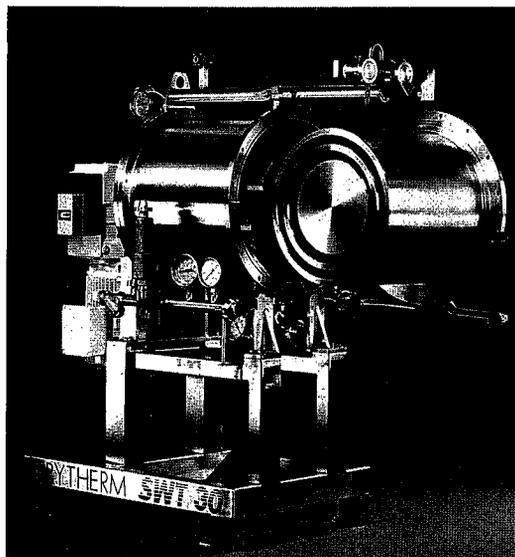


目 次  
CONTENTS

- 無学・有学・非学（特別寄稿） ..... 1  
Creative Future by Higaku (Creative Study)
- AQUATECH System によるアルカリ性廃液からの硝酸と水酸化ナトリウムの回収 ..... 7  
Recovery of Nitric Acid and Sodium Hydroxide from Alkaline Waste Liquid by AQUATECH System
- 多孔性ガラス膜による有機溶剤の限外濾過 ..... 13  
Ultrafiltration of Organic-solvents by Porous Glass Membrane
- FRYMA 社の新しい製品紹介 —フリザームおよびコボール・ミルMS-100— ..... 17  
Introduction of New Program from FRYMA —FRYTHERM & CoBall-Mill MS-100—
- PVC重合機の高効率化 ..... 21  
How to Improve the Efficiency of PVC Polymerizers
- 中・小規模プラントのCPU利用計装システム ..... 27  
Instrument System Utilized CPU for Batch Process Plant
- 現地電解研磨の施工法とその実施例 ..... 34  
The Procedure and Actual Examples of In-situ Electropolishing
- 最近の水処理設備における計装システム ..... 40  
Recent Instrumentation System of Water Treatment Facilities
- 超純水製造の新技术 ..... 45  
New Technologies of Ultrapure Water Treatment System
- 上水の高度処理技術 ..... 52  
Advanced Treatment in Drinking Water
- 社内ニュース ..... 58  
TOPICS



<表紙写真説明>

フリザームは、スクレーパ翼を内蔵した多重構造の高粘度流体用のかき取り式熱交換器であり、医薬品・化粧品・食品工業などに広く利用されている。

特長は多重構造のため、伝熱面積と容積との比が非常に大きく、コンパクトで洗浄性に優れる点にある。

FRYTHERM is a new type of a scraped-surface heat exchanger and its most outstanding feature is the multitude of annular product chambers.

FRYTHERM is suitable for heat exchange of viscous and pasty products, especially the viscosity of those tend to change during heating or cooling.



日本電信電話株式会社  
NTT LSI 研究所主幹研究員  
工学博士 原 田 宙 幸  
Harada Hiroyuki

The expansion of semiconductor industry knows no limits. The technology of LSI will make human being very happy.

The key to the development is a creative study by everybody, which yeilds something better from nothing. This creative study which I call "Higaku" is the essence of the promised future.

### 1. 半導体産業

半導体産業は現在の社会で色々と話題を提供しています。貿易摩擦、今後の成長産業等々です。ここではまず、半導体産業が今後どれだけ伸びてゆくか、さらに半導体が21世紀の世の中をどう変えるのかについてお話しします。

半導体は1970年に 1 K bit のメモリーがアメリカで開発され、1985年に 1 M bit となり15年間で丁度1000倍になりました。21世紀まであと15年、もう15年たったらまた1000倍の 1 Gbit になるだろうと考えています。

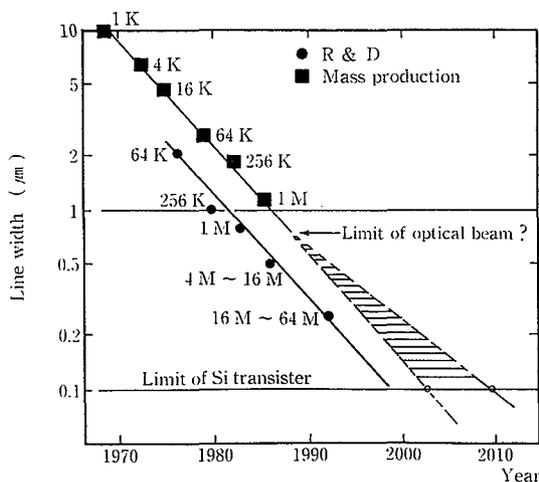
第1図にLSIの進展の様子を示します。この図は何年か前に作ったもので、当時は図中に?マークをつけているあたりが光の加工限界であると考えられていました。さらにその昔、64 Kを開発している頃には光の加工限界が 2  $\mu\text{m}$  位と考えられていましたが、さらに進んで、それが 1  $\mu\text{m}$  となり、0.8  $\mu\text{m}$  となり最近では 0.2  $\mu\text{m}$  位まで加工できるようになってきました。

このように半導体はもうこれが限界だと言われながら次々と進んできているわけで、半導体の未来予測は誰がやっても当たらないと思います。さらに、半導体のデバイス技術が上手になってきて、集積度を上げるのに、パターンはそんなに小さくしなくても集積度を上げることも期待できるようになり、相乗的に未来はずっと発展することを予想できるようになってきました。今年(1988年)は 4 M bit が生産開始

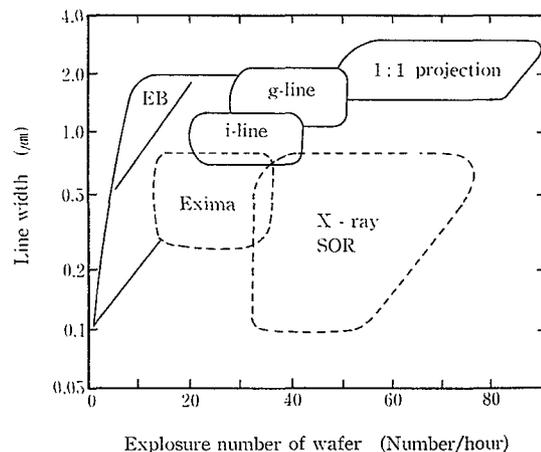
となり、16 M bit の開発もほぼ終って開発の中心は 64 M bit へと移っています。

今の所LSI発展に限界はありません。限界がなく非常に伸びてゆくということで半導体産業にどんどん集まってきています。現に鉄鋼会社はみな半導体のウエハー生産に参入してきております。こんなビックな会社がなぜ国内で年1000~2000億円位の小さなマーケットに入り込もうとするのか。それは将来の発展の可能性を期待しているからとしか考えられません。

ICはパターンさえ小さくできれば、いくらでも先に進めます。このパターンを転写する方法はたくさんあり、第2図に示します。現在主流になっているのは水銀灯のgラインを用いマスクパターンを $1/2 \sim 1/3$ に縮小して転写する方法です。さらに波長の短いiラインやエキシマレーザー光、X線等により微細なパターン形成方法も研究されています。実はこの図を書いた頃はgラインは 1  $\mu\text{m}$  が限界と考えられていましたが、今は 4 M bit の 0.8  $\mu\text{m}$  もgラインでやっています。たぶん 0.5  $\mu\text{m}$  の 16 M bit もgラインということになると見られています。1つの転写の方法が使い古されたら次の方法に移って、そしてそれが使い古されて次というように転写の方法に関しても、先の方の技術がいっぱいあまって控えているという状態です。超LSI、超々LSIと現在超が次々について、超がいっぱ



第1図 LSIの進展  
Fig. 1 Progress of LSI



第2図 LSI微細加工の状況  
Fig. 2 The situation of precision processing for LSI

いついてるともう限界だと思われてしまうのですが、実際はまだLSIの技術は始まったばかりということができません。

写真1はLSIのパターン表面の写真です。0.2  $\mu\text{m}$  の線幅で既に2~3年前のもので、さらに技術が進歩してきている現在、面がまっすぐな細かいパターンが正確に転写できるようになってきています。

古い話になりますが、こんなことがありました。酸化膜に穴をあけて電極の取り出し穴を作る工程で、表面に鐘乳洞のような変なパターンが全面にできてしまったことがありました、水の汚染物によるのではないか、薬品が悪いのでは、空気ではと当時は大さわぎになりました。原因はいつでもなく、表面に十分洗い流されずに残っていたレジストの小さな点が、このようにエッチングされて残ったものとわかりました。当時はドライエッチングの初期でエッチングの切り口がシャープな垂直になることの初めての経験でした。従来の薬液エッチングの場合エッチング面は反応が等方向に進むために斜めに入り小さなレジストの点は削りとられて、あとが残らなかったものが垂直方向の方向性を有するドライエッチングでは全部出てきてしまったわけです。このさわぎのおかげで水も、薬品も、空気も非常にきれいなものになったという、思わぬ収穫のあった事件でした。

半導体産業でもう一つの大切なことは、公害を出さない産業だということです。半導体産業は鉄鋼や化学のように大きな土地を使って、煙をたくさん出し、材料を大量に使うという型の産業ではなく、材料をそんなに多く使わなくても製品が沢山できるという理由によります。しかし昨今新聞をにぎわしているトリクレンの問題がありますが、日本の半導体産業で使っているトリクレンの量は全体の5%位です。それなのになぜ半導体産業が目のかたきにされるのかと不思議に思っていました。環境庁に聞いたところ、それは今後この産業が大きくなることが予想されるから、今から注意を喚起しているとのことでした。それともう一つの要因は、クリーニング屋さんや、町の機械屋さん、わずかしか使わず、全国に散らばっているから問題ないが、半導体はそれらに比べると1カ所で大量に使用し集中度が高いからということらしいです。

半導体産業の大きくなる規模は今世紀末に100兆円を超えるのではないかと思います。コスト低下などを考えてどんなに少なく見積っても、30兆円程度と現在の鉄鋼業と同程度のものになることが予想されます。トリクレンを系外に出さない技術や廃水の回収技術もすでに確立しており、現在の5~6兆円の産業からこのように大規模な産業となっても大丈夫と考えています。

## 2. LSIとは

LSIの特徴を簡単なことばでまとめると次のようになると考えています。

- (1) 限界が不明
- (2) 五感の働きが全て可能
- (3) Happyな産業

まず、LSIがどこまで発展するかということですが、

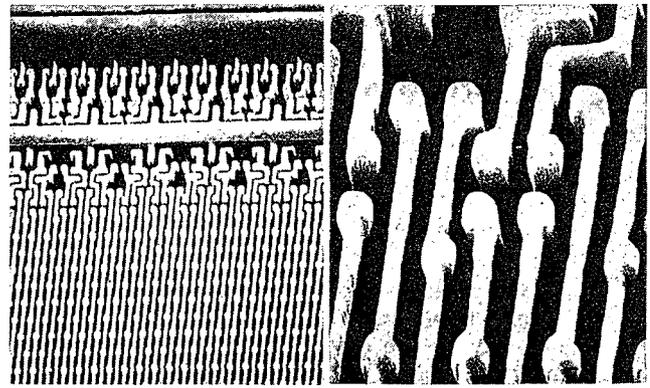


写真1  
Photo 1 0.2 $\mu\text{m}$  LSI patterns (Trilevel resist)

今はその限界がいえないという状況と言えます。さきほど微細加工の限界が不確かという話をしましたが、トランジスタが微細になってゆくと物理的に動かなくなるという限界に関しても、昔は0.2  $\mu\text{m}$  といわれていましたが、現在では0.02  $\mu\text{m}$  位と理論予測そのものが動いています。こういったことで限界を言うことができません。とにかく、かなり先まで微細化、高集積化が続き、LSIは発展し続けることは確かです。だから色々と、例えば超純水などの分野でも何でもいいですから、とにかくこの半導体産業に関係していれば損はないし、また、そうしていただけると幸いです。

LSIに関してもう一つよく考えねばならないことは、LSIに何ができるかということです。LSIは人間の五感の働きのすべての代わりが務まります。このことは、いわゆる空想科学小説でいっている人造人間が実現可能であるということ、つまり、奴隷の提供が可能ということの意味します。従って、21世紀には、人類は皆王様になります。このことは社会に大変革をもたらします。

LSIはまた非常にHappyな産業です。それはパイがどんどん大きくなるからです。鉄鋼や化学はそうではありません。以前、食品化学工業会が化学をとってしまって食品工業会となりました。また精密機械工業会が、機械がついていると斜陽産業ということで精密工業会としてしまいました。発展のない産業は給料を沢山はらうことはできないと思います。NTTの給料が良いことはありませんが。

さらにHappyなことは半導体産業は人を大切にすることです。半導体の作り方というのは結局は経験に基づくところが多くあります。従って職場の作業者が大切にされます。このことは企業が発展するための主要な素地と言えます。反対に作業者すなわち人間を大事にしない企業は絶対に伸びません。その例がアメリカと言えます。アメリカ人とプロセス自動化の話をしてしていると、どうしても合わない所があります。それは彼らが、作業者がいるから歩留りが低下するといっています。それで計算機を使って自動化して作業者を現場から追い出したいといっています。こうしたことではいつまでたっても歩留りは上がりません。日本の半導体工場でそのようなことを考えている人はどこにもなく、作業者がいるから歩留りが上ると皆考えています。

その理由は作業者が歩留りを上げるために、いろいろなことを工夫して、うまい方法をあみ出してきているからです。これを長年つづけてきたので日本とアメリカの差ができました。半導体工業ではきれいな水、きれいな空気が絶対に必要といわれています。しかしこれはうそです。神鋼ファウドラーさんの技術をもってすれば、そのへんのどぶ川からでも世界一の超純水を作ることができるでしょう。空気にしても、川崎に多くの半導体工場があります。ここは昔からあまり空気がきれいとは言えません。空気に関しては、フィルトレーション技術があります。空気がきれい、水がきれいというのは関係なく人が大事ということになります。すなわち、きれいな水きれいな空気がある所というのはいい人がいます。逆にいい人というのはきれいな空気ときれいな水がない所では育たないということです。以前九州のある半導体工場が新設された時行ったことがあります。空気も水もきれいで、また作業員の人やすばらしいにはおどろかされました。村の自治組織がそのままスポーッと会社に入ったような感じで、職制は作らなくても勝手にできる。皆が子供の時代から知っている仲間で、信頼しあって非常にうまくいくといった具合です。ところが東京でそういった職制を作ろうとしてもなかなかうまくいきません。

このようにLSIというのは人の面からみても非常にHappyな産業です。人が非常に大事にされているという意味からです。

### 3. LSIと21世紀

次にLSIが21世紀の世の中をどう変えるか、ということと述べます。小学生の子供さんに頼まれて1台、2台と持っておられると思いますが、今の計算機は非常にめんどろで使いにくいですね。これは人間に近くできていないからで、赤ん坊に近い状態といえます。それで逆に人間の方があくせくやらないと動きません。赤ん坊に勝てる人は居ません。これがLSIの微細化・高度化が進み、どんどん機能を増してゆくと人間の知能にだんだん近づいてきます。そうすると「ア」とか「ウ」とか言うだけでお茶がでてきたり、コーヒーが出てきたりするようになります。計算機がめんどろだと思っておられる方はもう少し買うのを待ったら良いと思います。

21世紀には確実にそういう技術がわれわれの身の廻りにでき上がってきます。第3図に21世紀の姿を示します。計算機は人工知能化し脳の働きに近くなり、自分で学習もできるようになります。また、五感の働きのすべてが代用できるわけですから、ロボットは人造人間になります。これを人間と同格にすると、神様が作った人間が怒り出すのでこの人造人間を奴隷と名付けます。奴隷を持った人間は何かというそれは王様です。従って皆様のご子息はみな王様になるわけですから大事に育てなければならぬわけです。これは確実です。王様になるのは21世紀なのですが、22世紀になると人間は神様のようになるのではと思います。人間の寿命は今80年とされています。人間がどれくらいまで生きてゆけるかと問うと明確な回答がもどってきません。120才が人間細胞の情報伝達の限界という人がいますが、実際はわからないと思います。判らないから研究

Computer	→	Intelligence
Robot	→	Slave
Man	→	King
The terra	→	The solar system

第3図 21世紀  
Fig. 3 21th. century

するのだと思います。判らないのに判ったようなことをいうのは迷信です。22世紀になると少なくとも迷信というものは解き放たれもっと自由に、もっと創造性のある仕事をできるようになると思っています。最近では老化の研究が始まり、いろいろわからなかったことがわかってきて、多分200才まで、さらに300才そのうち1000年から万年まで生きられるようになると思っています。わからないから研究するのであって、寿命について研究する前からも定まったような言い方をするのは間違いです。

人間の活動も地球から太陽系に移ってゆきます。これも確実です。東京や大阪が住みずらくなって、宇宙にゆくと無限大にひろがっています。少しアルミ箔をひろげると、太陽から我々が今地球上で手にするエネルギーから比べると、無尽蔵に近いエネルギーが簡単に手に入ります。エネルギーコストが安くなると食べるのに困らない時代となります。人工栽培のおぼけトマトのように人間の作った環境の中で人工飼育をすると、食べたい時に食べたいものがいつでもでき、畑を耕したりすることなくほとんど人手なしに農業ができるようになります。特に地価の高い日本ですると畑で作る野菜の値段より10倍高く、エネルギーコストが1/10になると今の畑を耕して自然の太陽の光を使ってすると同じコストにすることができます。地球からとび出して太陽系の中で、パラボラ集光器を用いエネルギーを安く手に入れることができるようになると食べるのに困らない世の中がすぐにきます。人間がそういう所に行って一人で生活するという事は、アフリカの奥地へ行って生活するより大変なのですがこんどは奴隷がいます。めんどろなことは奴隷にさせて人間は寝ころがってればよいわけです。

こういう話を始めると私は職場を計算機に追われるんじゃないかとだんだん落込む人がいるけれど、とんでもないことです。要するに神様の作ったのが人間で、人間の作ったのが機械であり、どういう住み分けになるかという、ルーチンワークは機械が受け持ちクリエイティブなワークは人間が行います。そうすると益々落込んでしまっていて、私はもう21世紀には生きられないと心配する人がいるのですが、皆様は実際にクリエイティブな仕事を不断からやっているのです。それをクリエイティブな仕事だという認識に欠けているだけです。だからもっと人間の能力を引き出せて、もっと人間が快適な生活に早く近づいていいのですが、クリエイティブなものルーチンワークとが混在して混沌として効率悪くやっているわけです。この辺がLSIの発展と共に整理されて考えられてゆくようになるので、今後非常に世の中明るくなると思っています。

#### 4. 無学・有学・非学

仕事のやり方、進め方を考える時、以下の学の三形態という区別をして考えることを私は提唱しています。

##### <学の三形態>

- (1) 無学
- (2) 有学
- (3) 非学

無学というのは母親から出てきたままの状態、すなわち学の無い状態です。人間は親からおしえてもらったり、少しだけお金を払うだけで大学まで行かせてもらったり、先生から教えてもらってそれで有学の状態になります。

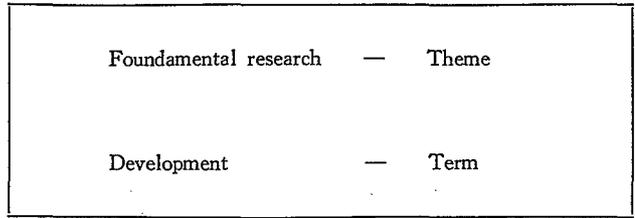
この有学というのはいくらやっても世の中は良くならないのです。なぜかというところは人からおそわっている、要するにすでに学問の形態を成しているものを自分が知らないからおそわっているだけだからです。だから有学をいくらやっても世の為、人の為にはなりませんし、金もうけにもつながりません。

非学とは学にあらざるもの、学になっていないものを学にすることであり、これがクリエイティブワークです。だから世の中にあるものを作り出すクリエイティブな仕事—非学—を認識をもって始めて、世の中にあるものをどんどんクリエイティブしたら、一年もたたないうちに世の中非常によくなっていく、10年たてばものすごくよくなっていく、ということになります。

昔、よく大学の先生が基礎にもどって基礎から研究をといわれました。しかし基礎に戻ってという戻るところがあるというのは非学ではないのです。非学とは要するに世の中にまだなにもない状態なわけですから、戻るところがないわけです。昔は大学もそれでよかったし会社自身もそれでよかったのです。それはなぜかという、アメリカ、ヨーロッパが上にいて技術的に進んでおり、日本はそのあとを追いかけていたわけですから。だからアメリカを勉強する、ヨーロッパを勉強する、でよかったわけで、このような非学を始める必要はなかったのです。それで10年20年前は日本は有学を一生懸命やっていたわけですから。それで、研究所は金喰い虫といわれました。有学には授業料が必要でした。

この有学をやっているのか、非学をやっているのかというこの区別、認識が非常に大切です。非学はこの無から有を作り出すことをしようということです。世の中にあるものをもっと良くする、皆が使いやすくする、これもやはり無から有を作る中に入れることができます。この間まで1ドルが240円、それが1年もしないうちに120円、130円となってしまう、それに対しアメリカの商務長官が1ドル240円が120円—130円になったのに日本製品はアメリカで一向に高く売られていない、これはおかしいという発言がありました。

しかし我々にいわせれば、アメリカの商務長官の考え方がおかしいということになります。円とドルのレートが2倍も変わったら製品の作り方を工夫してコストダウンをはかり値段を上げないようにしないと売れなくなって倒産するということは日本の経営者は皆知っているのに彼は知らないのです。240円の時には240円の作り方が、120円にな



第4図 研究とは無から有を造り出すこと

Fig. 4 Fundamental research is to create something from nothing

ったら120円の作り方があり、その240円の時に120円の作り方をだれもしないからそれはまだありません。要するに職場の作業員の方が全員一丸となって非学をし、120円の作り方を創り出したのです。だから240円が120円になっても商売はやっていけるということです。こういって経営者の皆様はあまり賛同はされません。いろいろな含みがあって円高になって大変であるといった方がやり易いからではないかと思えます。日本の場合研究者とは名刺に書いている人だけが研究をしているのではなく、このように日本人全員、職場で働いている人が全員が無から有を作り出す非学をやっているからこのように240円が120円になっても対応が可能なのです。

#### 5. 研究と開発

一般に研究 (Fundamental research) とか、開発 (Development) とかいはれませんが、ここで大切なことは研究は何をするかというテーマが大事で、開発はいつまでにするという期限が大事だということです (第4図)。なおここで話するのは私の研究所のことで、他の研究所のことは一切含まれていません。私共の研究所は10年前までは実用化研究所と礼々しく名前をつけてありましたが、これは欧米が技術レベルが上で日本の技術レベルが下の時に必要であったのです。実用化研究、これを今の言葉でいえば後追研究ということになります。今でも実用化研究のことを研究と思っている人が多くまっています。このような実用化研究ではカモフラージュするために新規性が大切で、よそでは誰もやっていませんとよく言います。真似しているといわれるのが一番困るわけですから。たとえば、世の中にあるコップは全部丸いから、四角や三角を研究したらどうか、こういうふうにしてしまうと何でももうテーマになってしまうのです。理由があって、丸いコップで飲むと口が大きくなる、四角や三角のコップで飲むと口が小さくなって皆が望んでいる。従って四角や三角のコップをとるのならよいのですが、丸しかないから四角や三角をとるのではつき合っておれません。

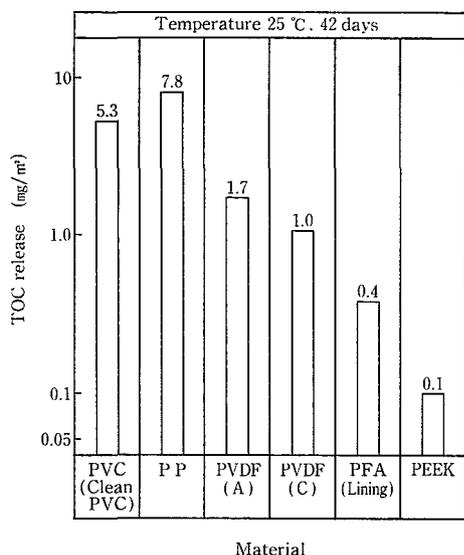
数年前にNTTの真藤社長に世界で始めて何々に成功しましたと新聞発表したらしかられたのです。お前たちIBMの研究所が発表する時に世界で始めてうんぬんというから、そこから発表するのは世界で始めてに決まっているだろうと。実用化研究をしている頭でいくと、どうしてもそれをいわないとわざびのきいていない寿司のようになってしまうわけである。

またこんなこともあります。研究 (開発) というのがあります。研究は要するに何を研究するかというテーマが大切で、ノーベル賞をもらえるようなテーマにうまくゆき当

第 1 表 クリーンルームの歴史

Table 1 History of clean room

Level of devices	Type of clean room	Requested cleanliness level
16 KRAM	Conventional type	Class 1,000 (Man is the largest dust generator)
64 KRAM	Vertical laminar flow type	Class 100
1 MRAM 4 MRAM	Partially vertical laminar flow type	Class 10 or less (Nothing but wafer be kept from dust)



第 5 図 各種材料の封水 TOC 測定

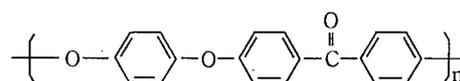
Fig. 5 TOC release while imprisoning test

ったら私ももらっていて、もっといい格好をしていたかも知れませんが、テーマを研究でなく開発のテーマにしてしまうと、さきほどの丸しかないコップを四角にする、三角にするとかいっておれば充分で、寝ていてもテーマができてしまうのです。一方研究といっていると期限はない訳です。期限については開発でなく研究ということですから。いいとこどり研究という事になります。

これを先ほどの学の三形態で考えてみますと、有学であって非学ではありません。このことは研究者だけにあてはまるのではなく、一般の生産においてもあてはまります。自動車産業は、自動化が非常に進んでいます。しかし結局 100% 自動化ということはしないのです。例えば溶接工程などはロボットにすると 100% 自動化できるのですが、必ず作業者と組合せています。それはなぜかという、結局ロボットに 100% 任せると技術が伸びないという考えからです。現場での作業を外から見ているとルーチンワークをしているように見えるのですが、人間はルーチンワークをやっているわけではありません。同じことを同じようにやっているようだけれども、その間色々と考えていて、ある時ある考え方がパッとひらめくのです。そのひらめきをもとに改善案が作られ、それが採用されて生きがいのある職場になります。日本の産業はこうして延びてきました。研

第 2 表 ポリエーテルエーテルケトン

Table 2 Poly Ether Ether Ketone



Mechanical property	PEEK	PVC	PVDF	PFA (Teflon)
Specific gravity g/c.c.	1.30	1.43	1.78	2.17
Tensile strength kg/cm <sup>2</sup>	930	500	500	280
Elasticity kg/cm <sup>2</sup>	4×10 <sup>4</sup>		14 000	6 700
Temperature limit °C	~240	50	120	260

究者やごく一部の限られた人だけでなく、全員が非学をしているか、していないかによって今後延びていくかかないかの差になると思います。

次にこのようにして得られた成果がどう評価されるかということですが、私はやはりその成果にお客様がつくつかないかということが決まるという気がします。ノーベル賞をもらう難しい学問的なテーマとしても、最終的にそれが世の中のためになるからノーベル賞をもらえるわけです。お客様は神様ですと言います。英語ではこれを Customer is always right. と言います。お客様はいつも正しいということ、お客様が評価するということだと思えます。

## 6. クリーン化技術

ここで半導体製造設備でのクリーン化技術の例を 2, 3 ご紹介いたします。まずクリーンルームの例で第 1 表に示します。16 K bit 程度の L S I を使っていたころはコンベンショナル方式のクラス 1000 位のクリーンルームでした。フィルターが天上の一部に取りつけられていたので天上から吹いてくる方式でしたが、空気はクリーンルーム内で渦まいていました。このころは人間が最大の発塵源と日本でも同じように唱えられていました。しかしそれに対し現場をよくみなさいということで改善が行われ、要するに人間が発塵源であるのは当たり前なのです。そのことが良く認識されると、これに対しどう対処するかということ、それをうまくやっけていけばもっと良い状況に到達できる、それが研究であるといえます。最近では人は発塵源だという言い方はあまりなくなりました。ウエハにさえゴミをつけなければ良いといういい方に変ってきています。

コンベンショナルクリーンルームではクリーンエアが渦をまいていきますので、人間から出たゴミが、どの方向に行くかわからないわけです。このため人からの発塵が問題になりました。しかし、垂直層流方式のクリーンルームではゴミは上から下へ行くことになり、ウエハのハンドリングをうまく工夫すると、ウエハにゴミが着かなくなったわけです。こうして、K bit クラスから M bit クラスにどんどん対応できる方法が編み出されて、今では局所垂直層流方式という方式へと発展しクリーン度に余裕すらもできました。

ウエハハンドリングでの問題としてはウエハの大口径化

による重さの問題があります。今まで用いられているウエハの直径がだんだん大きくなって、現在6インチまで来ています。その次は8インチさらにその次は10とか12インチとなりましょうか。現在は6インチで足ぶみしていますが、すぐに大きくなると考えられます。例えば10インチ位になったとすると、ウエハを運搬する上で非常に重たくなることです。カセットとウエハ25枚あわせると5.5 kg にもなり持つのに結好骨が折れるようになります。こうしたことから注目されているのにポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 第2表です。比重がテフロン of 半分近く、機械強度が非常に強くこれでカセットを作ると非常に軽くなります。さらに加工精度が上ってロボットで扱うのが非常にやりやすくなります。この材料を超純水に使って評価されるとクリーンな材料と認めていただけたらと考え、純水装

置メーカーさんに純水配管への使用をたきつけました。第5図に超純水を封入し 25 °C で 42 日間おいた場合のTOC溶出のデータを示します。このデータからもTOCの溶出が非常に少なく良い材料であることがわかります。こういったことでこの材料で作ったカセットが世の中で広く使われるようになることを願っています。このカセットが普及しますと、プロセス自動化がもっと進み、その分作業者の人は非学をする時間が増し、うまい作り方をどんどんあみ出すことができるようになります。

### む す び

こうして何が問題であるかという問題を見つけ、物事にこだわらない目でみて、世の中が皆非学を行うようになるとどんどん良くなってくる、これからは非学によって発展すると考えています。

# AQUATECH System によるアルカリ性廃液 からの硝酸と水酸化ナトリウムの回収

## Recovery of Nitric Acid and Sodium Hydroxide from Alkaline Waste Liquid by AQUATECH System



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

AQUATECH System combining bipolar membrane and general ion exchange membrane has a good performance to recover acid and base from neutral salt solution.

The recovering technology of nitric acid and hydrofluoric acid from stainless steel pickling liquor was already established using AQUATECH System.

More over, it had confirmed that this system can be applied to recover potassium hydroxide and hydrofluoric acid from potassium fluoride solution on alkylation process in the petrochemical industry.

This report describes the technology to recover nitric acid and sodium hydroxide from waste liquid of nickel-cadmium battery manufacturing process.

This technology is the process which combines 2 compartment cell to separate sodium hydroxide and 3 compartment cell to recover nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate.

### まえがき

ニッケルカドミウム電池（以後ニッカド電池と略す）の製造工程において過アルカリ液である水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムの混合廃液（以後 NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液と略す）が多量に生ずる。現在この NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液は、中和処理することにより中性塩溶液として放流されている。

この中和処理により廃液中の水酸化ナトリウムは、中性塩となりアルカリ性溶液としての環境汚染は、防止されている。

しかし、中和処理された廃液中には多量の硝酸性窒素が含まれており、そのまま放流してしまうと河川海域などが富栄養化し環境汚染につながるという問題点がある。

さらには、'90年以降には、窒素規制が実施されることが予想されており、本廃液中から硝酸性窒素を除去することの必要性がクローズアップされてきている。

硝酸性窒素を除去する方法としては、生物学的脱窒法が一般的である。しかし、この方法で本廃液を処理する場合には、生物にアルカリによるダメージを与えないように中和を行い、さらに大量の水で処理可能な濃度まで希釈をせねばならない。このような前処理を必要とするため、本廃液を生物学的脱窒法により経済的に処理することは難しい。

このような状況において、AQUATECH System（以下 AT システムという。）を応用することにより廃液中の窒素を除去すると共に、水酸化ナトリウムと硝酸を回収することは、環境保全および経済性の両面において有意義である。

### 1. バイポーラ膜による水の分離

一般のイオン交換膜は、陰イオンを選択的に透過させる性能を持つアニオン交換膜と、陽イオンを選択的に透過させる性能を持つカチオン交換膜の2種類であり、いわゆるモノポーラ (Monopolar) 膜である。

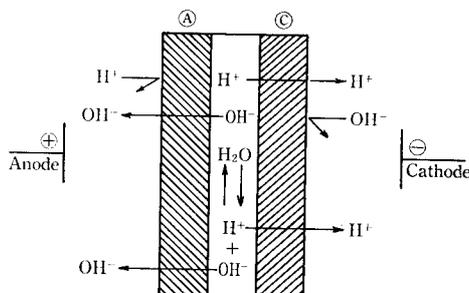
それに対してバイポーラ膜（以下 Bipolar 膜）とは、1枚の膜の片面がアニオン交換膜の性質を有し、反対側の面は、カチオン交換膜の性質を有する膜である。

この Bipolar 膜に第1図で示すように直流電流を通電すると、膜の内部に自然浸透していた水 (H<sub>2</sub>O) が分離して、水酸基イオン (OH<sup>-</sup>) は陽極側へ、水素イオン (H<sup>+</sup>) は陰極側へ、電気的な力で引きつけられる。さらに Bipolar 膜の陽極側は、アニオン交換膜の性質を有しているため、水酸基イオンは選択的に通過する。反対側の陰極側は、カチオン交換膜の性質を有しているため、水素イオンは選択的に通過する。このような原理により Bipolar 膜は、水を水酸基イオンと水素イオンに分離することができる。

### 2. 3室法による中性塩からの酸とアルカリの回収

3室法とは Bipolar 膜、アニオン交換膜、カチオン交換膜の3種類の膜を組合せることにより構成されており、中性塩より酸とアルカリを回収する能力を持つものである。

その原理を第2図に示す。ここでは、処理する中性塩として硝酸ナトリウム (NaNO<sub>3</sub>) を例にして説明する。第2図に示すように各々の膜を配列したものに直流電流を通電すると電気的な力により硝酸ナトリウムは、硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) とナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) に分離され、硝酸イオンは陽極側へナトリウムイオンは陰極側へ引きつけられる。さらに硝酸イオンは、アニオン交換膜を選択的に通過して酸 (Acid) ラインへ移動する。このラインでは、Bipolar 膜から水素イオンが放出されており、この水素イオンと硝



A: (Anion selective layer) C: (Cation selective layer)

第1図 Bipolar 膜による水の分離

Fig. 1 Water-splitting by bipolar membrane

酸イオンが結合して硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) が生成される。

一方、ナトリウムイオンは、カチオン交換膜を選択的に通過してアルカリ (Base) ラインへ移動する。このラインでは、Bipolar 膜から水酸基イオンが放出されており、この水酸基イオンとナトリウムイオンが結合して水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) が生成される。

このような原理により3室法では、中性塩から酸とアルカリを回収することができる。

しかし、3室法では、使用している3種類の膜のなかでアニオン交換膜がアルカリに対して弱いという性質を持っており、本廃液のようにアルカリ性の液の場合は、直接には、処理することができないという問題点がある。

### 3. アルカリ性廃液の処理の検討

本廃液は、先にも述べたとおり強アルカリ性の液であるので、3室法で直接処理することができない。

この問題点を解決する手段として、中和法と2室法による脱アルカリ処理について検討する。

#### 3.1 中和法による前処理

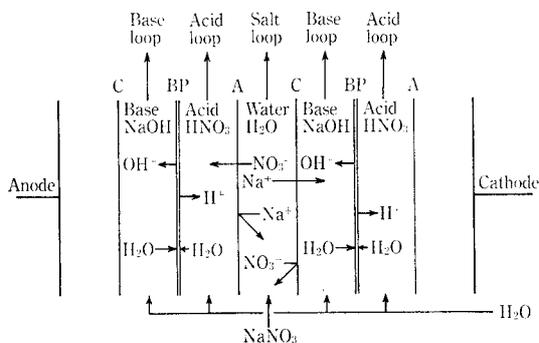
中和法による前処理とは、本廃液、すなわち  $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$  廃液に硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) を添加して中和することにより廃液成分を全て硝酸ナトリウムに変えてしまうものである。

すなわち、アルカリ性である本廃液を中和法により中性塩溶液とした後に3室法処理を行い水酸化ナトリウムと硝酸を回収するものである。

ここで回収した硝酸の一部は、次回の中和として再利用する。第3図に中和法+3室法の基本フローを示す。

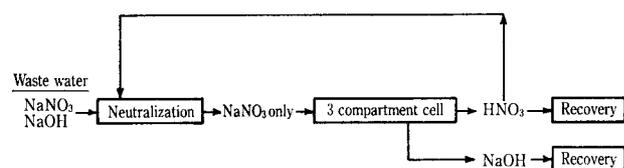
#### 3.2 2室法による脱アルカリ処理

2室法による脱アルカリ処理とは、本廃液を2室法処理



A: Anion membrane C: Cation membrane  
BP: Bipolar membrane

第2図 3室法セル  
Fig. 2 3 compartment cell



第3図 中和法+3室法 基本フロー  
Fig. 3 General flow diagram of neutralization + 3 compartment cell

することにより水酸化ナトリウム溶液と硝酸ナトリウム溶液に分離するものである。

第4図に2室法+3室法 Combined プロセスの基本フローを示す。

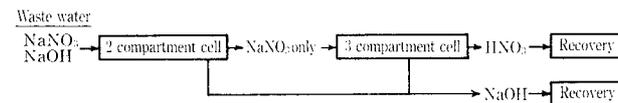
第4図に示すように、 $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$  廃液は、初めに2室法で処理を行い水酸化ナトリウム溶液と硝酸ナトリウム溶液に分離される。こうして分離した水酸化ナトリウム溶液は、回収再利用する。一方、中性塩溶液である硝酸ナトリウム溶液は、3室法で処理可能であるので、3室法処理を行い、水酸化ナトリウムと硝酸に分離し各々を回収する。

次に第5図に2室法の原理を示す。

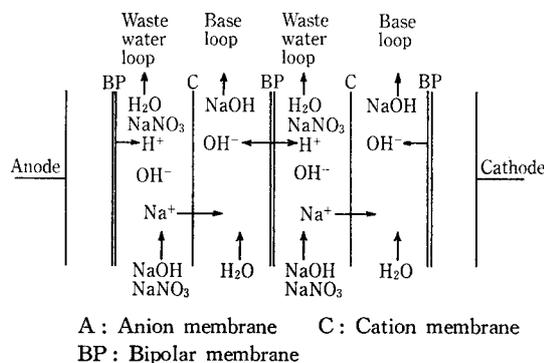
ここでは、本廃液と同じ  $\text{NaOH}-\text{NaNO}_3$  の混合液を例として説明する。

2室法とは、第5図に示すように Bipolar 膜とカチオン交換膜を組合せることにより構成されておりアルカリ性の液からアルカリ成分を分離、回収する能力を持ったものである。2室法では、アルカリに弱いアニオン交換膜を使用していないためアルカリ性の液の処理を行っても、膜の機能は、損なわれる心配がない。

第5図に示すように Bipolar 膜とカチオン交換膜を配列したものに直流電流を通電すると、電気的な力により水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) は、ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) と水酸基イオン ( $\text{OH}^-$ ) に分離され、ナトリウムイオンは陰極側へ引きつけられる。さらにナトリウムイオンは、カチオン交換膜を選択的に通過して、アルカリラインへ移動する。このラインでは、Bipolar 膜から水酸基イオン ( $\text{OH}^-$ ) が放出されており、ナトリウムイオンと水酸基イオンが結合して水酸化ナトリウムが生成される。一方、ナトリウムと分離した水酸基イオンは、陽極側へ引きつけられるが、Bipolar 膜があるために廃液ラインから移動することはできない。しかし、この廃液ラインでは、Bipolar 膜から水

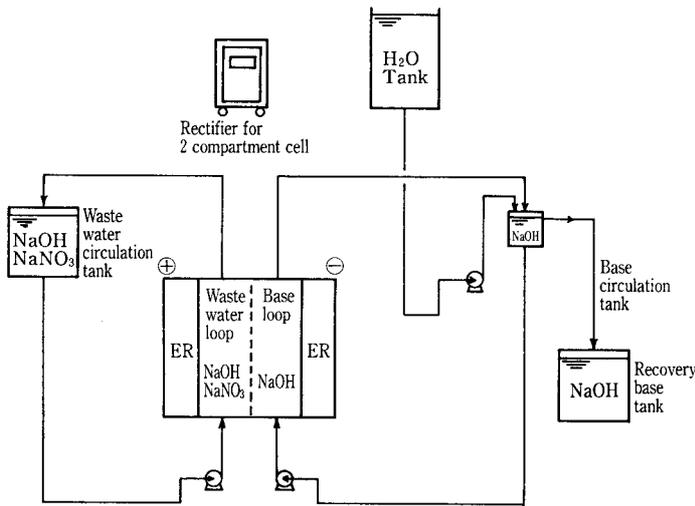


第4図 2室法+3室法 基本フロー  
Fig. 4 General flow diagram of 2 compartment cell + 3 compartment cell

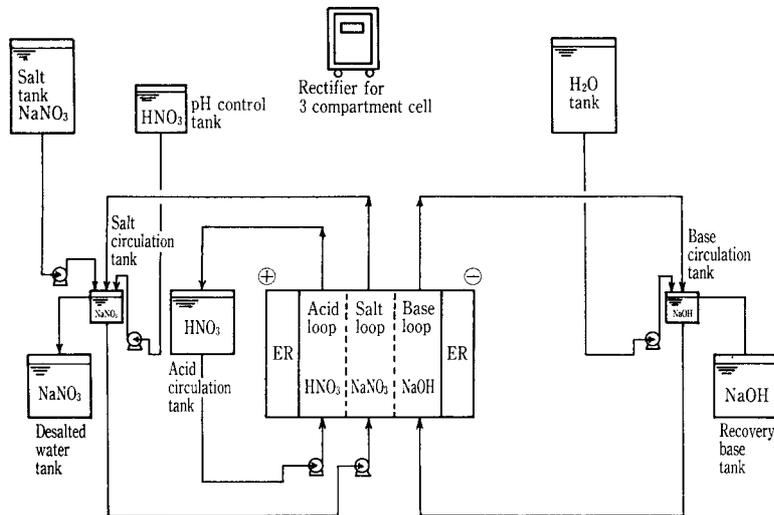


A: Anion membrane C: Cation membrane  
BP: Bipolar membrane

第5図 2室法セル  
Fig. 5 2 compartment cell



第6図 2室法フロー  
Fig. 6 Flow diagram of 2 compartment cell



第8図 3室法フロー  
Fig. 8 Flow diagram of 3 compartment cell

素イオンが放出されており、この水素イオンと水酸基イオンが結合して水が生成される。

従って2室法において、直流電流を通電し続けると、廃液中の水酸化ナトリウムはアルカリラインへ全て移動し、廃液ラインには、硝酸ナトリウムのみを含む中性塩溶液が残ることになる。すなわち、水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムが完全に分離できる。

#### 4. 実験方法と結果

##### 4.1 供試廃液

第1表にニッカド電池製造工程で生ずる廃液の一般的濃度であると思われる組成を示す。

本実験で第1表の最高値である水酸化ナトリウム 150 g/l (3.75 mol/l), 硝酸ナトリウム 140 g/l (1.65 mol/l) の模擬廃液を使用した。

##### 4.2 2室法の実験方法と結果

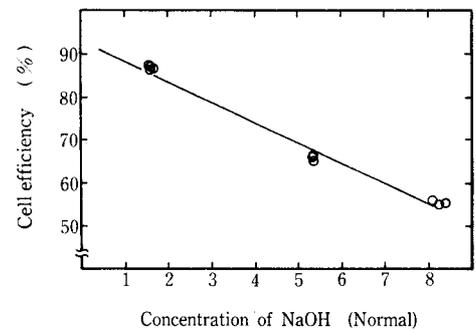
第6図に2室法の実験装置フローを示す。

第6図に示すとおりアルカリラインには、連続的に水を加えることにより、回収水酸化ナトリウム溶液をオーバー

第1表 廃液組成

Table 1 Waste water composition

NaOH	100 g/l (2.50 mol/l) ~ 150 g/l (3.75 mol/l)
NaNO <sub>3</sub>	100 g/l (1.18 mol/l) ~ 140 g/l (1.65 mol/l)



第7図 水酸化ナトリウム濃度と電流効率の関係  
Fig. 7 Relationship between cell efficiency and concentration of NaOH

フローさせると共に回収濃度を一定に保つように調節した。

また、廃液ラインは、バッチ運転とし、脱アルカリが100%行われた時点 (pHが7.0となった時点) で運転を終了した。この時の運転条件は、温度 40 °C、電流密度 10 A/dm<sup>2</sup>、回収水酸化ナトリウムの濃度は、1.6 ~ 8.4 Nの間で変化させた。

第7図に回収水酸化ナトリウム溶液の濃度と電流効率の関係を示す。

第7図より回収水酸化ナトリウム溶液の濃度が高くなるにつれて、電流効率は下がっているのが分かる。

一方、実験結果によれば、回収水酸化ナトリウム溶液の最高濃度は、8.4 Nが限界であった。

また電流効率と並んでエンジニアリング上、重要な要素であるものに水の移動量がある。すなわち2室法においては、廃液ラインから回収アルカリラインへ移動した水の量である。

この水の移動量は、各ラインの濃度差による浸透圧の変化、電流効率の変化などによる電気浸透量の変化に影響される。

すなわち、電気透析法における水の移動量はこれらの因子の総合的なバランスで決定されるものである。

2室法では、回収水酸化ナトリウム濃度が高い程、単位時間当りの水の移動量が減少しているという結果が得られている。

この結果は、電気浸透による水の移動量が減少した影響の方が、濃度差の増大による水の移動量増加の影響より大きいことを示唆するものである。

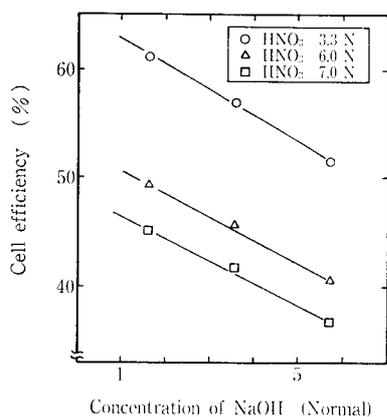
##### 4.3 3室法の実験方法と結果

第8図に3室法の実験フローを示す。

第2表 2室法における水酸化ナトリウム濃度と電流効率の関係

Table 2 Relation of cell efficiency and concentration of NaOH on 2 compartment cell

Concentration of recovery NaOH (N)	Cell efficiency (%)
1.6	87
6.4	65
8.4	50



第9図 アルカリラインにおける水酸化ナトリウム濃度と電流効率の関係  
Fig. 9 Relationship between cell efficiency and concentration of NaOH on base loop

ここで処理した中性塩溶液は、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 溶液を2室法によって脱アルカリ処理した硝酸ナトリウム溶液である。

この中性塩溶液の供給方法としては、循環タンク内の中性塩溶液を一定濃度に保つように、電気伝導計と注入ポンプとを連動させて注入した。

使用したアニオン交換膜はH<sup>+</sup>型で運転する必要がある、Protonation を行うため pH を3以下に保つように pH 計とポンプを連動させて、中性塩溶液循環タンクに硝酸を断続的に注入した。

一方、アルカリラインには、2室法と同様に連続的に水を加えることにより、回収水酸化ナトリウム溶液をオーバーフローさせると共に回収濃度を一定に保つように調節した。さらに、酸ラインに流す液として水を使用した場合は、電気伝導度が低く、また電流が流れにくいというため運転立ち上げが難しく、本実験では電気伝導度を若干上げるように希薄濃度の硝酸溶液で運転をスタートさせた。

本運転では、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度を一定に保ち回収硝酸溶液濃度を变化させ、各種データを収集した。また回収水酸化ナトリウム溶液濃度については、数種類について実験した。

回収硝酸溶液濃度および回収水酸化ナトリウム溶液濃度と、電流効率の関係はアルカリラインについては第9図に、酸ラインについては第10図に示す。

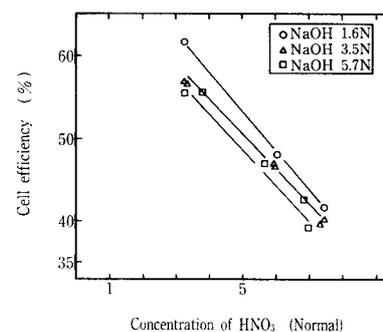
なお実験結果によれば、回収硝酸溶液の最高濃度は、7.4 Nが限界であった。一方、回収水酸化ナトリウム溶液の最高濃度は、5.7 Nであった。

第9図よりアルカリラインでは、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度が高くなると電流効率が下がり、その上、回収

第3表 3室法における水酸化ナトリウム濃度、硝酸濃度と電流効率の関係

Table 3 Relation of cell efficiency and concentration of NaOH and HNO<sub>3</sub> on 3 compartment cell

Concentration of recovery NaOH (N)	Concentration of recovery HNO <sub>3</sub> (N)	Cell efficiency (%)
1.6	& 3.2	62
3.5	& 5.0	50
5.7	& 7.0	40



第10図 酸ラインにおける硝酸濃度と電流効率の関係  
Fig. 10 Relationship between cell efficiency and concentration of HNO<sub>3</sub> on acid loop

硝酸溶液の濃度が高いと電流効率が低いということも分かる。

一方、第10図より酸ラインでも、回収硝酸溶液の濃度が高くなると、電流効率は下がる。

しかし、アルカリラインと酸ラインを比較した場合、アルカリラインの濃度の違いは、あまり電流効率に影響を与えておらず、電流効率により大きな影響を与えるのは、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度ではなく回収硝酸溶液の濃度であることが分かる。

この理由は、水素イオンが膜を通過するのを阻止するアニオン交換膜の性能と、水酸基イオンが膜を通過するのを阻止するカチオン交換膜の性能の違いによるものである。

すなわちイオン半径の小さい水素イオンの方が、水酸基イオンに較べて膜の通過を阻止するのが難しいためである。

一方、水の移動量については、2室法において述べたように、各ラインの濃度差によって浸透圧が変化することによる影響、電流効率の変化などによる電気浸透量の変化などの影響があり、3室法においても同じようにこれら影響のバランスにより水の移動量は決定される。

3室法において酸ラインでは、回収硝酸溶液の濃度が高くなると単位時間当りの水の移動量が減少するという結果が得られている。

この結果は、電気浸透による水の移動量が減少した影響の方が、濃度差の増大による水の移動量増加の影響より大きいことを示唆するものである。

一方、アルカリラインでは、回収水酸化ナトリウム溶液の濃度が高くなると単位時間当りの水の移動量が増加するという結果が得られている。

この結果は、濃度差の増大による水の移動量増加の影響の方が、電気浸透による水の移動量が減少した影響より大

きいことを示唆するものである。

以上の実験結果にもとづいて、中和法による前処理と、2室法による脱アルカリについて比較検討を行う。

第2表と第3表に2室法と3室法における電流効率の一部を示す。

第2表と第3表とを比較すると、3室法の電流効率は、2室法の電流効率よりも非常に低い。

このことは、中和法による前処理よりも2室法による、脱アルカリを行った方が経済的に有利であることを示している。

すなわち、第1表を見れば分かるように本廃液のうち水酸化ナトリウムの占める割合 (NaOH mol / NaOH + NaNO<sub>3</sub> mol) は、約7割である。したがって本廃液は、脱アルカリを行えば液の7割は処理を終えたことになる。そして残りの3割を3室法によって処理をすることになるので、全体としての電流効率は3室法のみ電流効率よりも高くなる。

これに対して、中和法による前処理では、廃液中の7割を占める水酸化ナトリウムを硝酸で中和することにより、廃液全てを中性塩である硝酸ナトリウムに変えてしまうことにより、3室法での処理を可能にしているのであるが、廃液中成分の全てを電流効率の低い3室法のみで処理をしなければならないので、2室法と3室法を組合せたプロセスと比較して不利なものとなってしまふ。

一例として、回収水酸化ナトリウム溶液濃度、回収硝酸濃度が各々5.0 Nの時に、中和法+3室法と2室法+3室法 Combined プロセスで比較する。

### 1) 中和法+3室法

第9図、第10図より5.0 Nの水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液を3室法により回収する場合の電流効率は50%である。この場合3室法のみで処理を行うので、電流効率は49.5%である。

### 2) 2室法+3室法 Combined プロセス

第7図より5.0 Nの水酸化ナトリウム溶液を2室法で回収する場合の電流効率は70%である。

3室法により5.0 Nの水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液を回収する場合の電流効率は、例1で示したとおり50%である。

2室法による処理量は全処理量の70%、3室法による処理量は全処理量の30%であるので、全体としての電流効率は、

$$(70 \times \frac{7}{10}) + (30 \times \frac{3}{10}) = 64\%$$

となり、中和法+3室法に比べて有利になる。

## 5. 2室法+3室法 Combined プロセスの検討

先に述べたとおり2室法+3室法 Combined プロセスは、中和法+3室法より有利

なことが明らかになった。

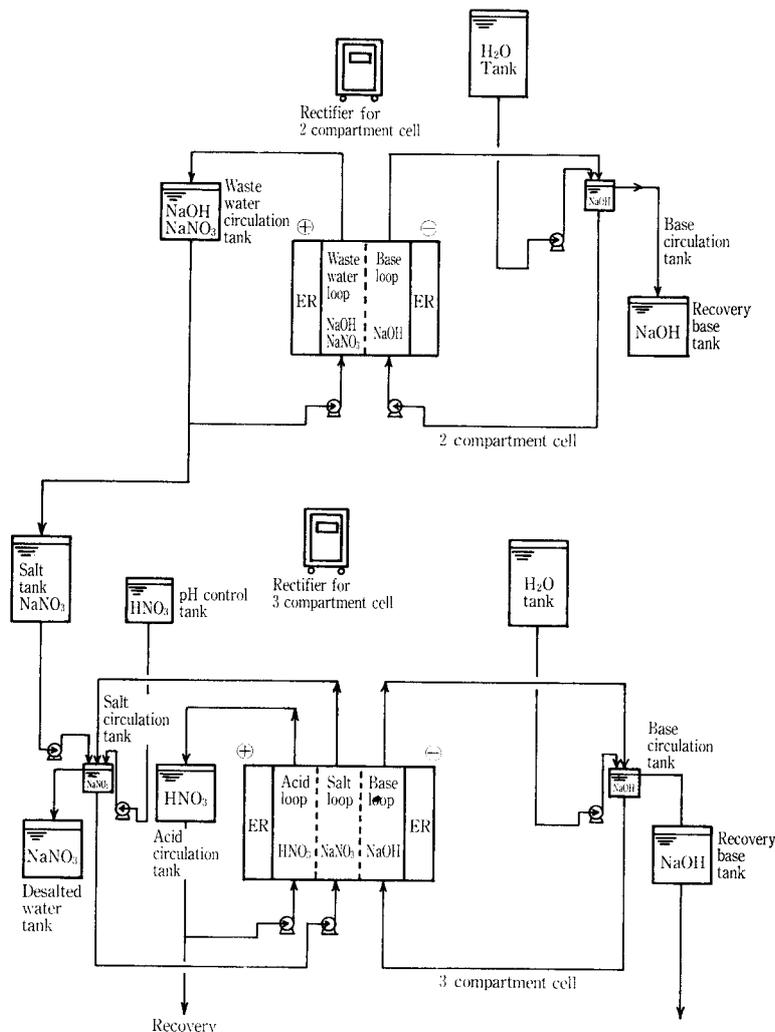
よって2室法+3室法 Combined プロセスについての検討を行う。第11図に2室法+3室法 Combined プロセスのフローを示す。

2室法+3室法 Combined プロセスは、すでに述べたようにまずはじめに NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液を2室法で脱アルカリを行い、水酸化ナトリウム溶液と硝酸ナトリウム溶液に分離して水酸化ナトリウムを回収する。次に2室法で分離した硝酸ナトリウム溶液を3室法で処理することにより、水酸化ナトリウム溶液と硝酸溶液に分離して各々を回収するものである。

しかし、このプロセスにおいて、3室法で処理した硝酸ナトリウム溶液は、脱塩された後に脱塩液としてオーバーフローすることになる。この液は、脱塩液ではあるが、まだ約 50 g/l の硝酸ナトリウムを含む中性塩溶液である。

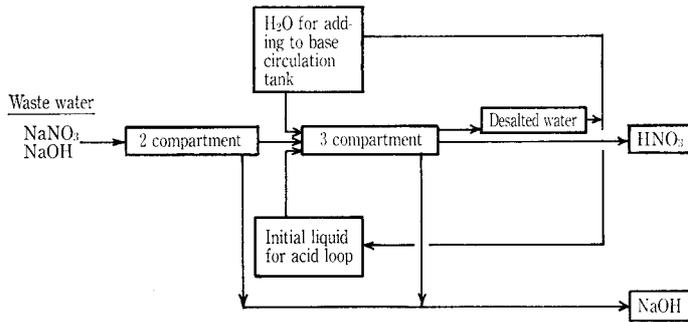
従ってこの脱塩液をこのままで河川海域へ放流してしまうことは、環境保全および省資源上問題となってくる。

この問題を解決する手段としては、2つの方法が考えられる。

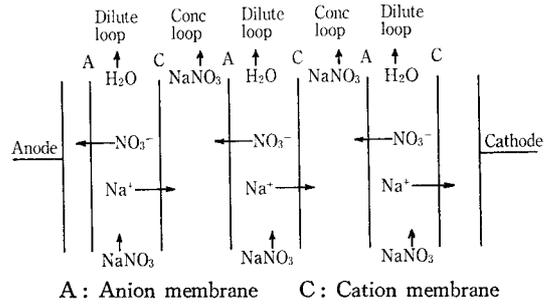


第11図 2室法+3室法 Combined プロセスフロー

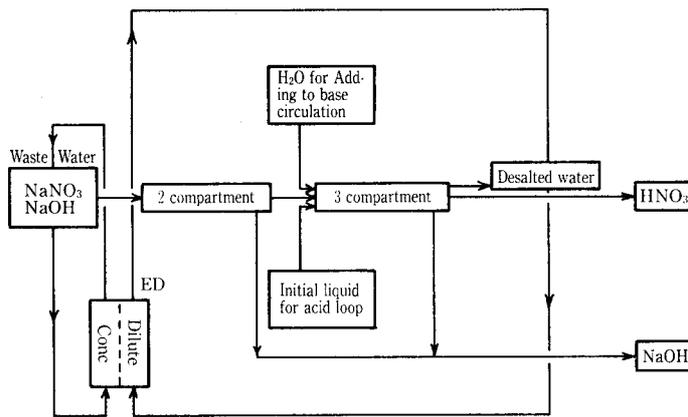
Fig. 11 Flow diagram of 2 compartment cell + 3 compartment cell combined process



第12図 脱塩液を循環利用した場合のフロー  
Fig. 12 Flow diagram for recycling desalted water



第13図 脱塩用ED  
Fig. 13 ED for desalination



第14図 EDを利用した場合のフロー  
Fig. 14 Flow diagram for using ED

まず第1に、第12図に示すように脱塩液を、アルカリ循環タンクへ連続的に注入する水や酸ラインのイニシャル液として利用する方法である。この方法を利用すれば、硝酸ナトリウムは系外に排出されない。

しかし、回収する硝酸溶液と水酸化ナトリウム溶液中に硝酸ナトリウムが含まれることになるため、純粋なものを求める場合は不適當である。

第2に、この問題を解決するために、本プロセスに中性塩濃縮用電気透析装置（以下EDと略す）を導入する方法がある。第13図にEDの原理、第14図にEDを使用した時のフローを示す。

第13図に示すようにEDは、アニオン交換膜とカチオン交換膜を組合せることにより構成され、直流電流を通電することにより硝酸ナトリウムは硝酸イオンとナトリウムイオンに分離され、硝酸イオンは陽極側へ引きつけられ、ナトリウムイオンは陰極側へ引きつけられる。そして各々アニオン交換膜とカチオン交換膜を選択的に通過して濃縮ラインへ移動する。そして硝酸イオンとナトリウムイオンが結合して硝酸ナトリウムが濃縮される。

このような性能を持つEDを本プロセスに導入することにより、脱塩液中の硝酸ナトリウムを3室法でのイニシャル液である中性塩溶液に移動させることができるので、硝酸ナトリウムの系外への放出を防ぐことができる。

以上のようなプロセスを組むことにより本廃液を環境保全の面並びに資源回収の面からもクローズドに処理できる技術として確立できた。

## 6. 本プロセスの特長

- (1) 2室法による回収水酸化ナトリウムの最高濃度は、8.4 Nである。
- (2) 3室法による回収水酸化ナトリウムおよび硝酸の最高濃度は、各々5.7 Nと7.4 Nである。
- (3) 2室法と3室法を比較すると2室法の方が電流効率が良い。従って、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液を処理する場合は中和法で処理をして、全ての液を3室法で処理をするよりも、2室法で脱アルカリを行った後に3室法で処理を行う、2室法+3室法 Combined プロセスの方が経済的に有利である。
- (4) 脱塩液中の硝酸ナトリウムが系外に放出されてしまうという問題は、脱塩液を酸ラインのイニシャル液と、アルカリラインの注入水として利用する方法か、EDを導入することにより解決できる。

## むすび

Bipolar 膜を利用した技術として、鉄鋼分野で生ずる酸洗廃液からの硝フッ酸回収技術は、すでに確立した。また石油化学業界のアルキル化工程で生ずる、フッ化カリウム溶液からのフッ酸、水酸化カリウムの回収技術も確立している。

さらに今回、NaOH-NaNO<sub>3</sub> 廃液から水酸化ナトリウムと硝酸を回収する技術も確立するに至った。

今後もこのようにすぐれた性能を持つ Bipolar 膜を利用した有価物の回収技術は、いろいろな分野において使用されることを期待するものである。

# 多孔性ガラス膜による有機溶剤の限外濾過

## Ultrafiltration of Organic-solvents by Porous Glass Membrane



技術開発本部  
原 龍 雄  
Tatsuo Hara

Controlled-pore silica glass membrane and its module have been developed for Ultrafiltration process of organic-solvents. The accumulated silicagel layer in the pore of glass was found to play an important role in the classification of membranes. The module constructed by inorganic-seal was durable to organic-solvents in the long-term performance test.

### まえがき

ガラスの分相現象を利用して作られる多孔性ガラスは、その細孔径の大きさから、限外濾過膜の領域に属し、また耐熱性や耐食性のすぐれた材質である。ここでは、有機系の限外濾過膜のアキレス腱といわれる有機溶剤を対象とし、試作した多孔性ガラス膜モジュールによる濾過テストを行ったので、その結果を報告する。

### 1. 多孔性ガラス膜について

#### 1.1 製造法

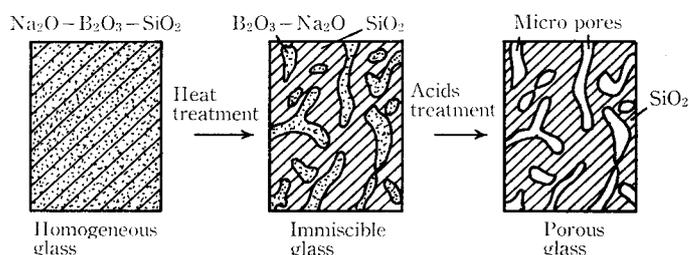
多孔性ガラス膜は、98% シリカ質で、第1図に示したプロセスで作られる。一般に分相現象を起こすようなガラス成分および組成比を選ぶと、組成比の異なる二つの相を持った不均質なガラスができる。その中で連続溝状構造を持つものがある。(例: 10 Na<sub>2</sub>O-28 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62 SiO<sub>2</sub> [wt%]) ここで、分相処理すなわち熱処理条件を変えることにより、細孔径を制御することができる<sup>1)</sup>。また酸処理を行う際、酸に可溶性相 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O) の中に SiO<sub>2</sub> 成分も含まれており、この SiO<sub>2</sub> は酸に対する溶解度が低いため、細孔内でゲル状に析出して二次構造を作る。この分相構造の細孔に析出するゲル状シリカは、第2図に示したように、最後に可溶相が溶出した部分に拡散堆積する。以上のことから、ガ

ラス組成、熱処理条件および酸処理条件を変えることにより、種々の細孔構造を持った多孔性ガラスを作ることができる<sup>2)</sup>。特に最近、細孔内の二次構造の制御や表面改質技術が開発されたため、無機質分離膜として脚光を浴びるようになった。

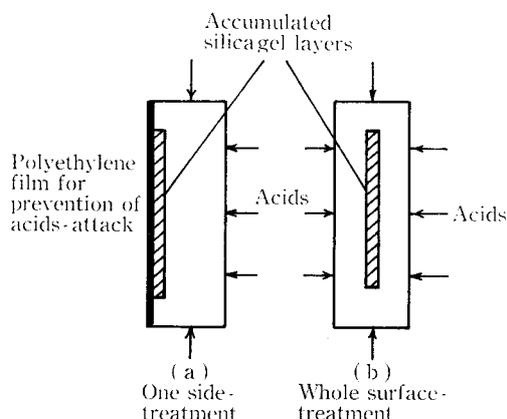
#### 1.2 特長

多孔性ガラス膜の特長を、次に示す。

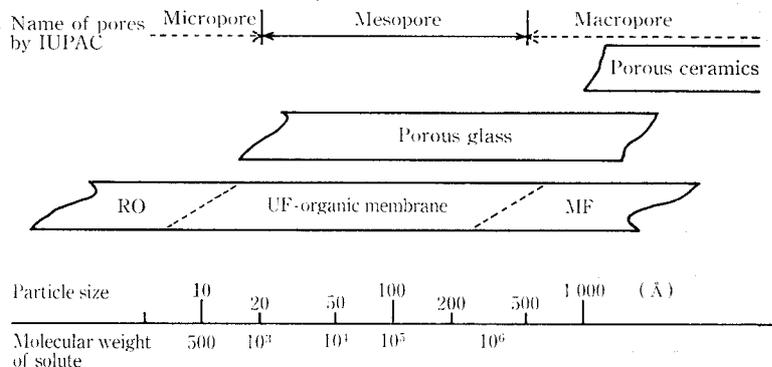
- (1) メソポーア領域の細孔径のものが得られ<sup>3)</sup>、主として限外濾過膜に適している。(第3図)
- (2) 粒子をプレスして作る素焼セラミックスなどの無機質分離膜と異なり、原理的に貫通細孔の割合が多く、



第1図 多孔性ガラスの製造法  
Fig. 1 Preparation process of porous glass



第2図 ガラス板の酸処理中に起こるゲル状シリカの拡散堆積現象のモデル  
Fig. 2 The accumulation behavior of silica-gel in glass plates during acids-treatment.



第3図 無機質多孔性材料と膜の分画性能との関係  
Fig. 3 Relation of inorganic porous-materials and the classification of membranes.

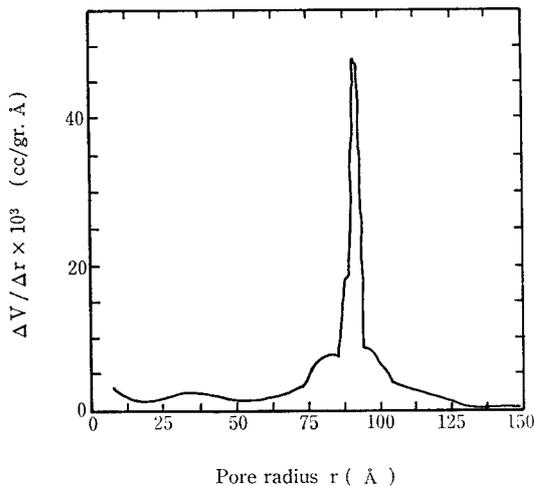
かつ細孔径分布がシャープである。(第4図)

- (3) 細孔径や細孔内の二次構造を制御できるため、ほかの無機質分離膜と比べ、分画性能を任意に調節可能である。(第5図)
- (4) ガラスであるため成形性が良く、ホローファイバーやキャピラリー型の膜ができるため、単位膜面積当りのモジュール容積が約1.4 lt/m<sup>2</sup>とチューブラー型より約1桁コンパクトなモジュールとなる。
- (5) 有機質の膜と比べて、耐熱性や耐薬品性、特に有機溶剤に対する耐久性が優れている。沸点のn-ヘキサン中における1週間浸漬テストの結果、特に分離性能に変化はみられなかった。

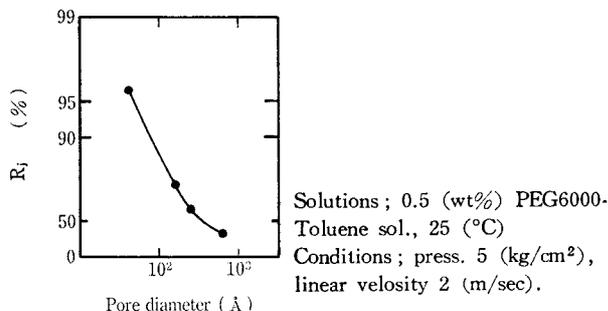
## 2. 多孔性ガラス膜の基本性能試験結果

### 2.1 細孔径と分離性能との関係

多孔性ガラス膜の長所を生かした限外濾過膜の用途の一つとして、高分子物質を含有した有機溶剤を選び、高分子物質の分離性能を調べた。第5図は一般的な限外濾過膜の評価に使われる、分子量が約6000のポリエチレングリコールと、トルエンとの分離性能を調べたものである。使用した多孔性ガラス膜は、細孔内に堆積したシリカゲルを充分除去したものである<sup>4)</sup>。第5図の縦軸は一般に膜技術分野で使われる溶質排除率で、次式であらわされる。



第4図 孔径制御した多孔性シリカガラスの細孔径分布 (1)  
Fig. 4 Pore size distribution of controlled-pore silica glass (1)



第5図 細孔径と R<sub>j</sub> 値との関係  
Fig. 5 Relationship between pore diameter of porous glass membrane and R<sub>j</sub>-value.

$$R_j = (C_r - C_p) / C_r \times 100 \quad [\%]$$

ここで

C<sub>r</sub>; 原液中の不揮発成分濃度

C<sub>p</sub>; 滲液中の不揮発成分濃度

なお、溶液中の不揮発成分濃度は、蒸発残分の重量を測定することにより求めた。その結果、細孔径が小さくなると、R<sub>j</sub> 値が大きくなる、すなわち分離性能が良くなることがわかった。また、膜の細孔径は第3図に示す分画対象の溶質の分子量の目安とほぼ対応することを実証した。

### 2.2 細孔径と濾過速度との関係

前述の試験での濾過速度の測定結果を第6図に示した。なお本試験では、純トルエンの透過試験も行ったが、ほぼ同じ値となることを確認している。図の縦軸は、単位膜面積当り、単位圧力当りの透過流束 (Flux 値) を示している。第6図では、細孔径が大きくなるとともに、濾過速度が増加することがわかった。なお、分相構造の細孔内にゲル状シリカを堆積させると、第4図の細孔径分布はブロードとなり、R<sub>j</sub> 値が増大し、Flux 値が減少することが知られている<sup>4)</sup>。

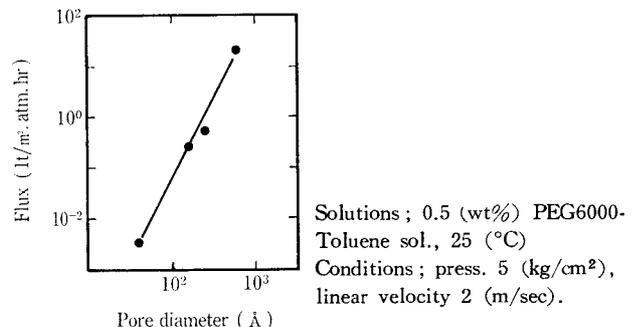
### 3. モジュール化技術の確立

多孔性ガラス膜は、耐熱性や前述の有機溶剤に対する耐久性などの特長を生かすため、無機質の材料でモジュール化することが望まれる。モジュール化に必要な条件を次に示す。

- (1) 原液と滲液とのシール機能を満足すること。
- (2) 膜以上の長期耐久性を持つシール材料であること。
- (3) シール部施工に当って、膜の機能を損傷しないこと。
- (4) シール箇所がコンパクトであること。
- (5) 安価で容易に、施工または補修ができること。

一般に、有機質の膜モジュールでも、上記の条件を全て満足するものは少なく、適用範囲を限定されるのが現状である。特に市販の無機質のシール材が少ないため、材料設計、試作実験を繰返し最終的には、ゾルーゲル法と呼ばれる新素材製造技術を活用したモジュール化技術を確立した。

これは、外径 2 mm の多孔性ガラス管端部を、ゾルーゲルガラスでシールする技術で、次にその特長を上記の案



第6図 細孔径と Flux 値との関係  
Fig. 6 Relationship between pore diameter of porous glass membrane and Flux-value.

件と対比して述べる。

- (1) 管端シール部 (厚み 20 mm×径 25 mm) のリークテストとして 10 kg/cm<sup>2</sup> の加圧試験を行った結果、トルエンのリーク量は、透過流束値の約 1 % 以内であることを確認した。
- (2) シール部は任意の材質を選択できるが、熱応力などを考慮し、膜材質と同等のシリカ粉末とシリカ系の固化剤を使った。(SiO<sub>2</sub> 純度>99.8 wt%)  
50 °Cトルエン・10 kg/cm<sup>2</sup>・1000 時間の連続加圧テストの結果、特にシール部の破損などは認められなかった。
- (3) セラミックス粉末とゾルゲルガラスとを複合化したものを、常圧、低温で成型してあるため、膜素材に過度な機械的応力や熱的応力がかかっていない。
- (4) シール部がコンパクトなため、単位膜面積当りのモ

ジュール容積は、約1.4 lt/m<sup>2</sup> と市販チューブラータイプ の 1/10 となる。

- (5) 膜素材、およびシール部のリークが生じた場合でも、容易に補修することができる。

#### 4. 限外滲過装置 (テスト機) の構成

##### 4.1 モジュール

写真1に示したように、多孔性ガラス膜素材としては細管形のものを採用し、管端を無機質の材料でシールした内圧型キャピラリーモジュールを試作した<sup>5)</sup>。モジュールの構成および外観を各々第7図および写真2に示した。なお、写真2は、SUS304製サニタリー管を使った例で、膜の透視が可能なガラス製ケーシングも試作した。

##### 4.2 装置の構成

第8図、および写真3に、各々装置のフローシート、および製作したテスト機の外観を示した。なお、有機溶剤を対象とするため、電気機器類は耐圧防爆型としている。

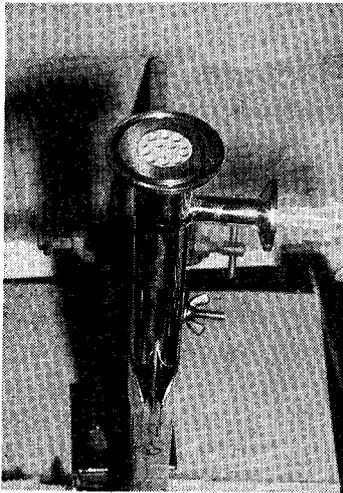


写真2 モジュール  
Photo 2 Module

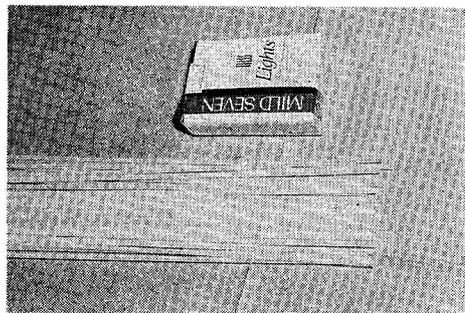
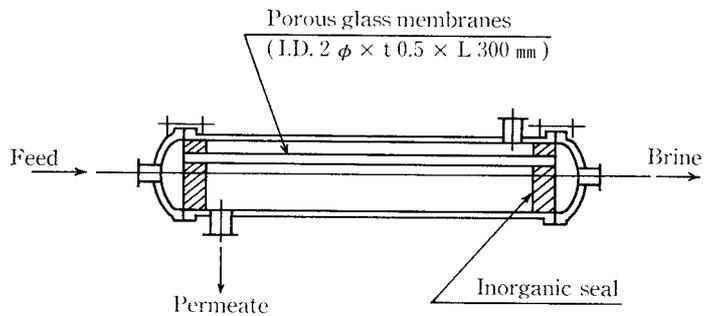


写真1 多孔性ガラス膜素材  
Photo 1 Porous glass membranes



第7図 モジュールの構成  
Fig. 7 Construction of module

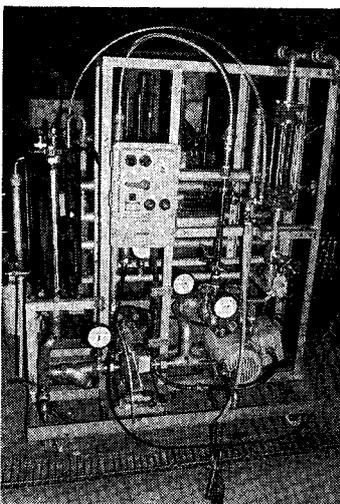
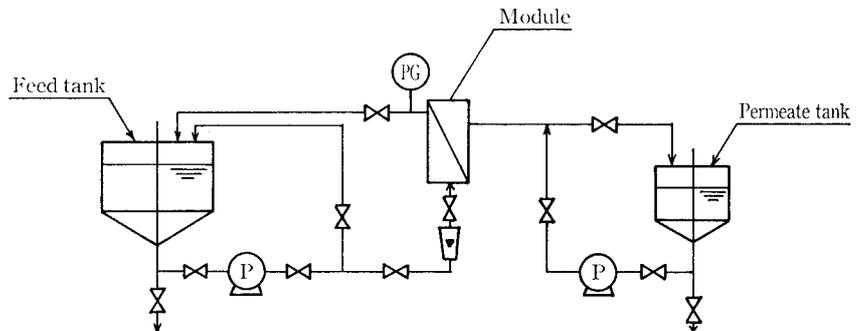
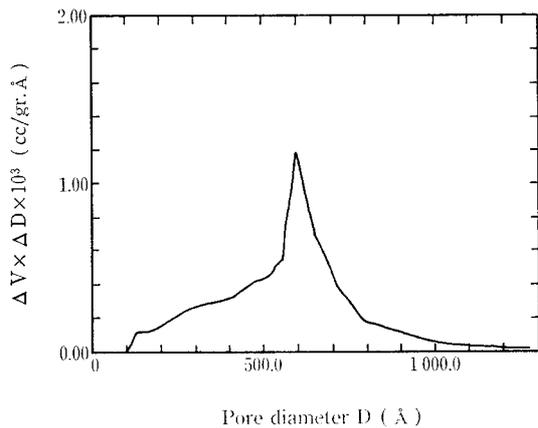


写真3 テスト装置  
Photo 3 Test plant



第8図 装置のフローシート  
Fig. 8 Flowsheet of test plant



第9図 孔径制御した多孔性シリカガラスの細孔径分布 (2)  
Fig. 9 Pore size distribution of controlled-pore silica glass (2)

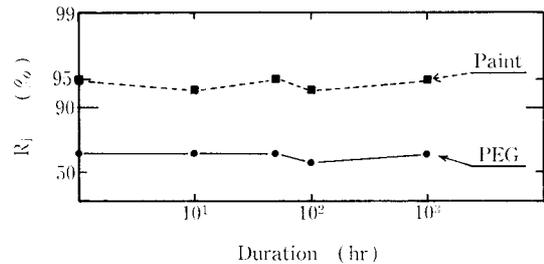
### 5. テスト機による連続濾過試験

多孔性ガラス膜は、第9図に示したような細孔径分布を有するものを使った。これは細孔径が600(Å)の多孔性ガラス管の内側面近傍にシリカゲルの緻密薄層を形成させた一種の非対称膜である<sup>6)</sup>。これは前に述べた多孔性ガラス製造時に、細孔内にシリカゲルが拡散堆積する現象をうまく利用したもので、多孔性ガラス管外側面のみから酸処理することにより内側面近傍にシリカゲルを拡散堆積させた膜である。第10図に、テスト機による連続濾過試験結果を示した。使用した有機溶剤としては、前述のPEG6000-トルエン溶液のほかに、塗料樹脂のシンナー溶液を選んだ。40度で1000時間という条件下で、多孔性ガラス膜およびモジュールシール部に特に異常は認められなかった。

### 6. 今後の展開

現在、数多くの有機質の分離膜が市販されており、また最近、孔径制御は難しいが、サブミクロンオーダーの細孔径を持った多孔性セラミック膜も開発されつつある。しかし、多孔性ガラス膜における今後の展開としては、その特長を生かした次のような分野へ、商品提供していきたい。

- (1) 100(Å)以下の不純物を含有する酸の濾過精製などの超高純度薬品製造分野
- (2) 40(Å)前後の細孔径を持った多孔性ガラス膜、および細孔内表面を疎水化処理した素材を使った、未来の有機溶媒間分離技術分野
- (3) 水蒸気および高温・高濃度しゅう酸溶液など苛酷な



Module; size 25φ×300L(mm), membrane-area 0.08(m<sup>2</sup>).  
Solutions; ●→0.5(wt%)PEG6000-Toluene sol., 40(°C).  
■→50(wt%)Paint-resin and a sort of mixed organic solvents, 40(°C),  
Conditions; Press. 3(kg/cm<sup>2</sup>), linear velocity 1(m/sec).

第10図 テスト機による連続濾過試験結果  
Fig. 10 Results of long-term separation test by pilot plant.

洗浄殺菌を必要とするホルモン、抗生物質または生理活性物質などの分離精製プロセス

- (4) 多孔性ガラスの細孔内に存在するシラノール基を利用した、有機溶媒蒸気からの溶媒回収プロセス

### むすび

細孔構造を制御した多孔性ガラス膜モジュールを試作し、高分子物質を含有する有機溶剤を対象として、基本的な限外濾過性能試験を行った。その結果、細孔径と性能との関係の明確化、並びにモジュールの長期耐久性能の実証ができた。今後は、ナノスケールの分画プロセスへこの石英ガラス膜モジュールを提供していきたい。

分離膜装置のエンジニアリングに関する経験が豊富な当社の新製品のひとつとして、今後顧客のニーズに対してお役に立つことを願っている。

最後に、多孔性ガラス膜に関する技術指導をしていただいた、通商産業省・工業技術院・大阪工業技術試験所・ガラス・セラミック材料部・機能性ガラス研究室の江口清久先生、田中博史先生、矢沢哲夫先生、ならびに多孔性ガラス膜の製造にご尽力いただいた、(株)赤川硬質硝子工業所の関係各位に深く感謝の意を表す。

### 【参考文献】

- 1) 牧島, 「機能性ガラス入門」(1984), p. 99 (朝アグネ)
- 2) 江口, 日本金属学会報, 23(12), (1984), p. 989
- 3) 牧島, 電気化学協会・第26回工業物理化学講習会要旨集, (1986), p. 35
- 4) 田中ら, 窯業協会誌, 92(9), (1984), p. 492
- 5) 特開昭・62-241504
- 6) 特開昭・62-277107

# FRYMA 社の新しい製品紹介

— フリサームおよびコボール・ミル MS-100 —

## Introduction of New Program from FRYMA

— FRYTHERM & CoBall-Mill MS-100 —



(化)技術部 技術第2課  
谷 口 十 一  
Toichi Taniguchi

New program FRYTHERM and CoBall-Mill MS-100, from FRYMA, CH., is introduced. FRYTHERM is a new type of a scraped-surface heat exchanger, and its most outstanding feature is the multitude of annular product chambers. FRYTHERM is suitable for heat exchange of viscous and pasty products, especially the viscosity of those tends to change during heating or cooling. FRYTHERM is also applied to the crystallization of viscous products. CoBall-Mill, annular type stirrer beads mill for ultra-fine grinding and dispersing has been getting reputation in Japanese market also. MS-100 is newly designed along the same lines on the other units in the MS-12~65 range with a slight but very significant difference; the grinding vessel is arranged horizontally for easier handling.

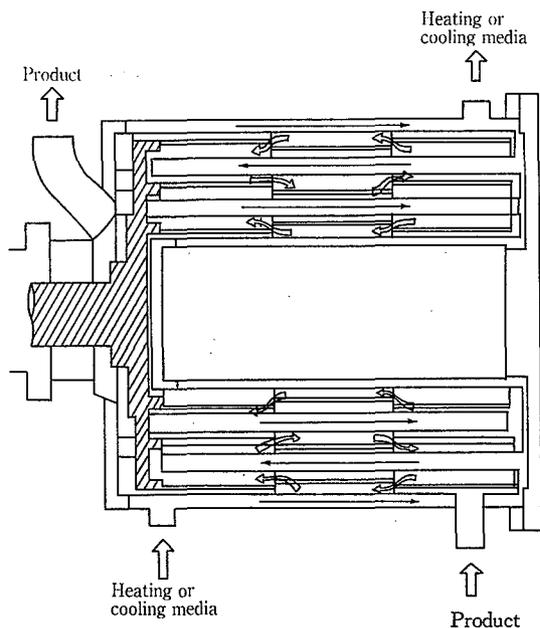
### まえがき

当社はヨーロッパ有数の医薬品、化粧品、食品機械の専門メーカー FRYMA 社 (スイス、ラインフェルデン市) の日本における総代理店とし、同社の特長ある製品の販売を行っている。すでにそのいくつかについては、前報<sup>1)</sup>にて紹介した。ここでは '88年6月に西ドイツ・フランクフルトで行われた化学機器の世界的な展示会 ACHEMA '88 にて注目を集めた2つの製品、高粘度液用の熱交換器フリサームと、当社が技術提携により製作しているコボール・ミルの最大機種 MS-100 について簡単に紹介する。

### 1. フリサーム

フリサームは、スクレーパ翼を内蔵した、多重構造の高粘度流体用の連続式熱交換器であり、医薬品、化粧品をはじめとし、食品工業、化学工業に幅広く利用されている。

#### 1.1 機構

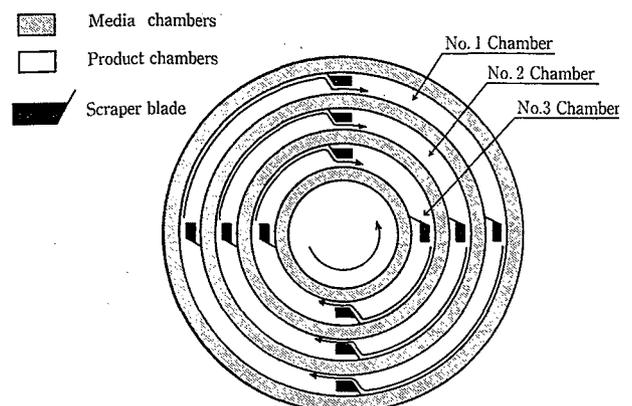


第1図 フリサーム  
Fig. 1 Schematic FRYTHERM

フリサームは、第1図およびその断面概念図である第2図に示すように、同芯円筒からなる多重円筒構造をしており、製品が通過するチャンパー (製品チャンパー) は、円外面を冷媒または熱媒を通すジャケット (媒体チャンパー) で囲まれている。

製品は製品入口から、製品チャンパー1にポンプで送られ、第1図のように円筒軸方向に流れる。端面で製品が製品チャンパー1から製品チャンパー2にUターンし、さらに製品チャンパー3へとUターンし、十分なる熱交換をした後、出口より排出される。各チャンパー内ではスクレーパ翼が回転している。スクレーパ翼は製品をチャンパー内側から外側へおしつける方向と、その逆の外側から内側へおしつける方向とに交互に取り付けられており、製品がチャンパー内外面の伝熱面に接触させる役割をしている。このため効率の良い、急速な熱交換をすることができる。

スクレーパ翼は、ナイロン、PTFE などでできており、フリサームの伝熱面全体をかきとっている。接触圧は調整できるようになっており、また回転速度も50~250 rpmの範囲で使用される。処理される製品によって、みかけの伝熱係数 (製品に対する攪拌熱の影響を無視して、製品出口での温度差から計算される伝熱係数) が回転数によって異なるため、できるだけ可変速にしている。一例として、ある種のエマルジョンを冷却した場合のスクレーパ翼回転



第2図 フリサーム断面概念図  
Fig. 2 Schematic cross sectional view of FRYTHERM

数  $n$  (rpm) とみかけの伝熱係数  $U$  ( $\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ ) の関係を第3図に示す。これは $13^\circ\text{C}$ の冷水を用いて、 $55^\circ\text{C}$ 、 $1000$  cp の液体を  $30^\circ\text{C}$  に冷却したもので、その時の製品粘度は  $40000$  cp となった。

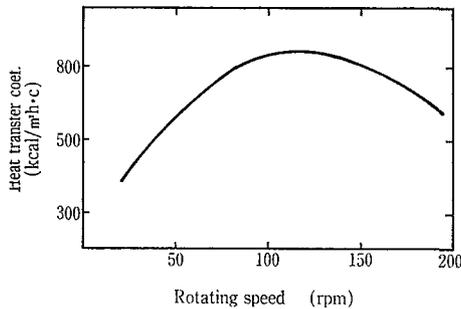
媒体チャンバーでは、冷水、フラインなどの冷媒またはスチームやサーモオイルなどの熱媒が、製品の流れ方向とは逆方向に流れている。媒体チャンバー内ではスパイラルバップルが付けられる場合が多く、より効果的な熱交換を目指している。

## 2 特長

- (1) 多重円筒構造であるため、伝熱面積と容積との比が大きく、非常に効率の良い熱伝達ができるので、構造が極めてコンパクトになる。  
第4図に伝熱面積  $3\text{m}^2$  のものにつき、フリサームと従来型のかき取り式熱交換器との外形比較を一例として示す。
- (2) 製品チャンバーの幅が狭いため、得られた製品は一樣な温度条件となる。
- (3) スクレーパ翼のかき取り効果および流体の混合効果とあいまって、伝熱効率が非常に良い。このため処理時間が大幅に短縮できる。
- (4) 冷媒、熱媒の種類を選ばず使用でき、 $-30^\circ\text{C}$  から  $200^\circ\text{C}$  の範囲で使用できる。
- (5) 構造が簡単のため、容易に分解、組立ができ、洗浄に手間がかからない。

## 3 仕様

フリサームは、第1表に示すように伝熱面積  $0.7 \sim 6\text{m}^2$  の4機種あり、主な仕様は次のとおりで



第3図 ロータ回転数とみかけの伝熱係数との関係 (一例)  
Fig. 3 Example of rotating speed vs heat transfer coefficient  
( $\eta_1=1000$  cp  $\rightarrow$   $\eta_2=40000$  cp,  $T_1=55^\circ\text{C} \rightarrow T_2=30^\circ\text{C}$ ,  
 $Q=1500$  kg/h,  $t_1=13^\circ\text{C} \rightarrow t_2=16^\circ\text{C}$ )

第1表 フリサームの仕様  
Table 1 Technical Data on FRYTHERM

Type	Effective heat-exchange surface ( $\text{m}^2$ )	Drive capacity (kw)	Dimensions (cm) Leng. $\times$ Wid. $\times$ Heig.
SWT-7	0.7	3.7	86 $\times$ 65 $\times$ 135
SWT-15	1.5	5.5	86 $\times$ 65 $\times$ 135
SWT-30	3	7.5	115 $\times$ 80 $\times$ 170
SWT-60	6	11	140 $\times$ 90 $\times$ 180

ある。

- 適用粘度範囲 :  $500000$  cp まで
- 適用温度範囲 :  $-30 \sim 200^\circ\text{C}$
- 適用圧力範囲 : 製品、媒体とも標準仕様で  $4\text{kg}/\text{cm}^2$  まで。ただしオプションとして  $8\text{kg}/\text{cm}^2$  まで可能。
- 接液部材質 : SUS316

写真1にSWT-30を示す。

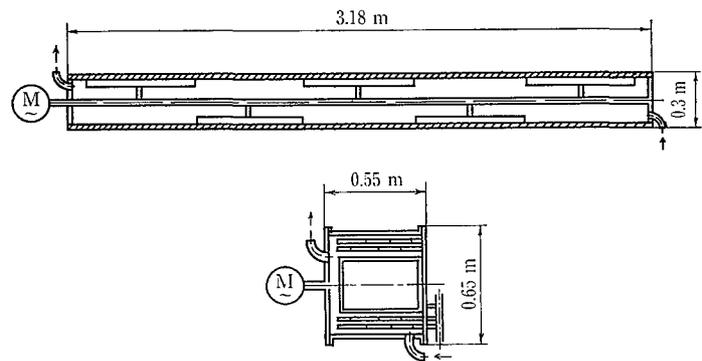
## 1.4 適用例

フリサームは次に示すような分野で使用されている。

- 医薬・化粧品 : クリーム, エマルジョン, 軟膏, メイクアップ化粧品など
- 食品 : ベビーフード, ミートペースト, マーガリン, ピーナツバター, チョコレートなど
- 化学 : グリース, ワックスなど

そしてフリサームが得意とするのは

- (1) 冷却中に粘度が非常に高くなってくるものの処理
- (2) 冷却すると晶析するような物質の処理



第4図 フリサームと従来型かき取り式熱交換器本体 (いずれも伝熱面積  $3\text{m}^2$ ) の大きさ比較  
Fig. 4 Scale drawing showing the comparison of sizes with  $3\text{m}^2$  cooling surface between conventional scraper cooler and FRYTHERM

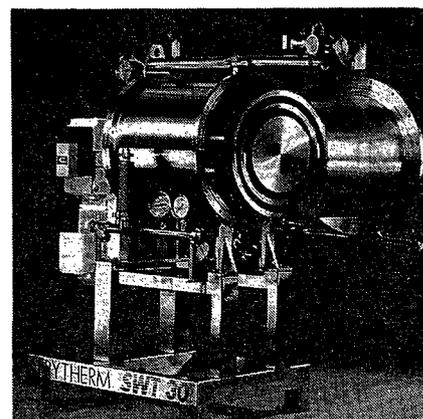
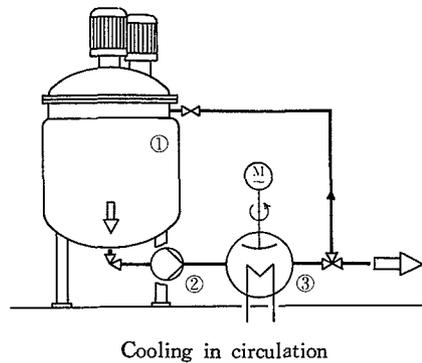
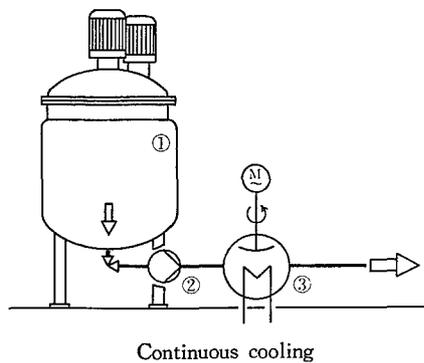


写真1  
Photo 1



- ① mixing vessel
- ② pump
- ③ FRYTHERM

第5図 フリサームの使用法  
Fig. 5 Usage of FRYTHERM

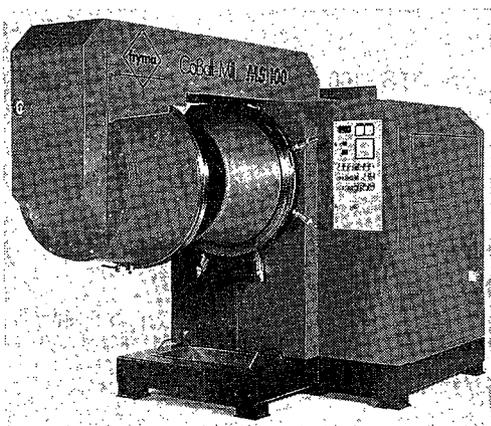


写真 2  
Photo 2

であり、晶析の例では、炭化水素からのパラフィン、ワックスの分離やマーガリンの製造に使用されている。

フリサームは、攪拌槽とともに使用される例が多く、その使用法は第5図に示すように、連続プロセスとバッチプロセスの二つに大別される。連続の場合には、攪拌槽で作られた製品を連続的に抜き出し、フリサームを通過させ、熱交換を行うものであり、バッチの場合は、攪拌槽とフリサームをつなぎ、一つの系とし熱交換をしながら反応を進めるため循環使用するものである。

次に一例として、ある医薬用軟膏（添加剤を加えたエマルジョンタイプの軟膏）の製造を例にとり、フリサームを併用することにより処理時間を大幅に短縮できた例を第2表に示した。

これは超微粒乳化分散装置VME<sup>1)</sup>単独で軟膏を製造し冷却するのに比べ、VMEで軟膏を製造し、その後フリサームを用いて冷却すると、非常に効率が上がることを示している。フリサームの追加により、VMEで冷却の必要がないため、その処理効率が上がる。VMEが大型になればなるほどこの傾向は顕著であり、この結果、製品のコストダウンにつながっている。

## 2. コポール・ミル MS-100

コポール・ミルは、粉碎室を狭いアニュラー形状にて構成し、粉碎室に様な高エネルギーを与え、効率良い微粉碎、分散を行う新しいタイプの媒体攪拌ミルとして、わが

第2表 フリサームによる時間短縮例

Table 2 Comparison of conventional method vs FRYTHERM

Batch size	400 ℓ		1 300 ℓ		2 400 ℓ	
Processing method	VME-400	VME-400 +SWT-15	VME-1300	VME-1300 +SWT-30	VME-2400	VME-2400 +SWT-6
Total manufacturing time	1 hour 40 mins.	45 mins.	3 hours 30 mins.	1 hour 15 mins.	5 hours 10 mins.	1 hour 15 mins.
Comparison	1	1/2	1	1/3	1	1/4

国でも好評をもって迎えられ、塗料、製紙、化学、農薬などの分野において使用されている。また、その概説や粉砕特性についても、すでに紹介をした。<sup>2)3)</sup>

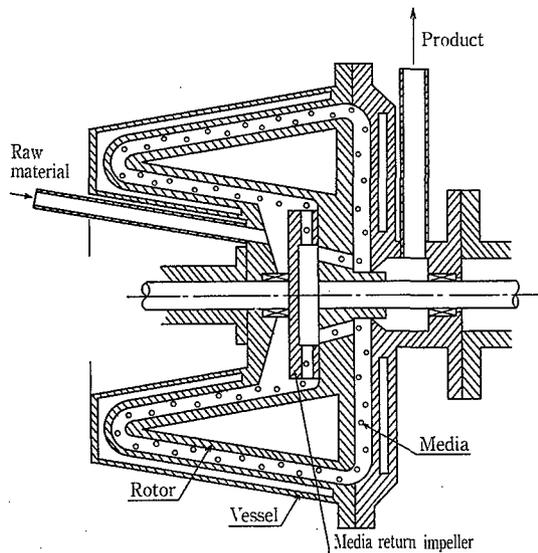
ここに紹介するコポール・ミル MS-100 は、従来の高性能を損なうことなく、また、①高いエネルギー密度をもったアニュラー形の粉碎室②粉碎室容積に対し冷却表面積の比が大きい。③メディアが粉碎室内を循環する構造のため高粘度域のサスペンションの処理が可能④サスペンション粒子の粉碎室内でのショート・パスが無い。⑤洗浄性が優れるなどの特長をそのまま受け継ぎ、大量処理を可能にしたものとして新しく開発されたものである。

### 2.1 機構

コポール・ミル MS-100 は機構的には従来の製品群と同一であるが、最大の特長は写真2に示すように、粉碎室を従来の垂直型から水平型に変更した点にある。これは設置が大型化するにつれ機高が高くなり、操作性が悪くなるという欠点を改良したものである。

第6図に概形を示すように、断面が逆三角形をした環状の容器の内部を、水平な回転軸に取付けられた同じ断面形状のロータが回転している。容器とロータとの隙間が粉碎室となり、ここに粉碎メディアが充てんされる。サスペンションはミル入口からポンプにより送液され、入口ギャップを経て粉碎室へ入る。W形をした粉碎室で固体粒子が微砕、または分散される。処理されたサスペンションはギョップ・セパレータにてメディアと分離され、ミルから排出される。

メディアはW形の粉碎室を遠心力の作用により順次移動し、メディア・リターン翼の作用によりロータ・ハブ部のメディア循環用の孔から吸い込まれ、再びミル内のサス



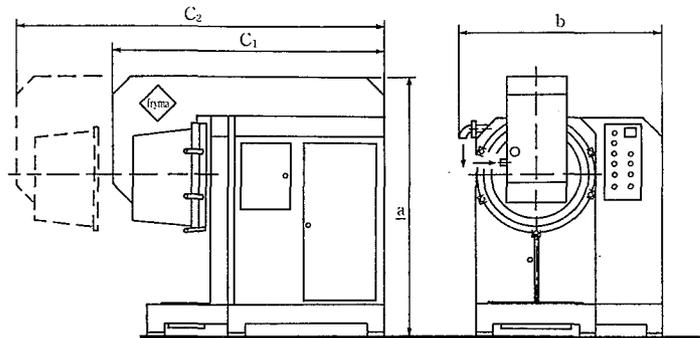
第6図 コボール・ミル MS-100  
Fig. 6 Schematic CoBall-Mill MS-100

ンジョン入口に戻り循環する。メディア・リターン翼が従来のコボール・ミル MS-65 同様に採用されており、この回転数を制御することにより、粉碎室内のサスペンションの動きもコントロールする役目を果たしている。

## 2.2 仕様

MS-100 の仕様を、MS-18 (当社テストセンターに設置) と比較して下記に示す (第7図参照)。

	MS-18	MS-100
粉碎室容積 (ℓ) :	1	70
冷却表面積 (m <sup>2</sup> ) :		
ロータ	0.06	5.4
ステータ	0.12	5.4
動力 (kw) :	11	160~225
処理量 (ℓ/h) :	20~80	800~2 000
概形寸法 (mm) :		
a	1 320	2 700
b	575	2 000
c <sub>1</sub>	1 010	2 700
c <sub>2</sub>	—	3 710



第7図 コボール・ミル MS-100 概形図  
Fig. 7 Outline of CoBall-Mill MS-100

## 2.3 適用例

コボール・ミル MS-100 の適用例としては、今後実験を重ねていく必要があるが、現在次のような分野を考えている。

- (1) 炭酸カルシウム、カオリン、タルクなどの無機物の粉碎
- (2) 時間当たり1 ton 程度処理する殺虫剤、除草剤などの農薬の粉碎・分散
- (3) 時間当たり1 ton 程度処理する新聞紙用の印刷インキの分散
- (4) 時間当たり約2 ton 程度処理する、コランダム・ミルにて前処理されたココア・リカーの粉碎
- (5) 洗剤工業において燐化合物にかわって使用されているゼオライトの粉碎

## むすび

前報<sup>1)</sup>に続き、当社と技術提携関係にあるスイス FRY MA 社の特長ある高粘度用の熱交換器フリサーム、および従来の優れた数々の特長を継承しながら大量処理用に新しく開発したコボール・ミル MS-100 について、その概要を説明した。

さらに実際のデータは、稿を改めてご紹介させていただきたいと考えている。

### 【参考文献】

- 1) 谷口：神鋼ファウドラ―技報, Vol. 32, No. 2 (1988) p. 35
- 2) 谷口：神鋼ファウドラ―技報, Vol. 28, No. 2 (1984) p. 5
- 3) 谷口：神鋼ファウドラ―技報, Vol. 30, No. 1 (1986) p. 26

# PVC 重合機の高効率化

## How to Improve the Efficiency of PVC Polymerizers



(化)技術部 技術第一課  
新開 敏雄  
Toshio Shinkai

With the recent trend for the larger-sized facilities of Polyvinyl Chloride Resin the capacity of polymerizer has also increased, but this has brought about some problems to dissolve in connection with the best removal of the heat generated by reaction.

This paper describes how to improve the heat transfer efficiency and how to calculate the stress for the inner jacket construction which is the most efficient in the heat transfer.

### まえがき

塩化ビニール樹脂 (PVC) は、塩ビモノマー (VCM) の重合反応生成物として得られるが、ポリプロピレン樹脂 (PP)・ポリエチレン樹脂 (PE)・ポリスチレン樹脂 (PS) などと並ぶ代表的な汎用樹脂である。硬質あるいは軟質の各種 PVC 製品 (管材・板材・シート材) はそれぞれの特長に応じて各分野に広く用いられている。

PVC 重合反応には懸濁、乳化、塊状重合法があるが、なかでも回分操作による懸濁重合法が、現在最も一般的に行われている。最近、生産効率を上げるため、装置の集約化の傾向にあり、この結果として PVC 重合機が大容量となり、除熱性能の向上、攪拌条件の最適化、材質の選定などの技術的課題の解決が迫られている。

以下においては、PVC 重合機の高効率化を計る上で最も重要と考えられる、除熱性能向上に対する技術的対応の一端を紹介する。

### 1. PVC 重合機における除熱性能の必要性

PVC 重合機の中で行われる反応工程を時間経過につれ初期、中期、後期の 3 段階に分けたとき、それぞれ次のような特徴がある。

反応の初期においては VCM 混合液中に分散剤を加え、攪拌による適正な液滴の形成を促進しながら反応開始温度まで加熱昇温を行う。反応中期は VCM の重合が進行する過程であり、重合熱 (単位モノマー当り発生熱量  $q=370$  kcal/kg) の発生が平行して進むため、反応熱除去が特に重要な管理ポイントとなる。反応後期は、生成した PVC スラリーの均一混合をしながら、重合反応を完成させる過程である。

以上の反応工程の進行に伴って重合機の担う主要な役割も変化するが、重合機に必要とされる条件を理解し、基本設計に折り込むことが必要となる。

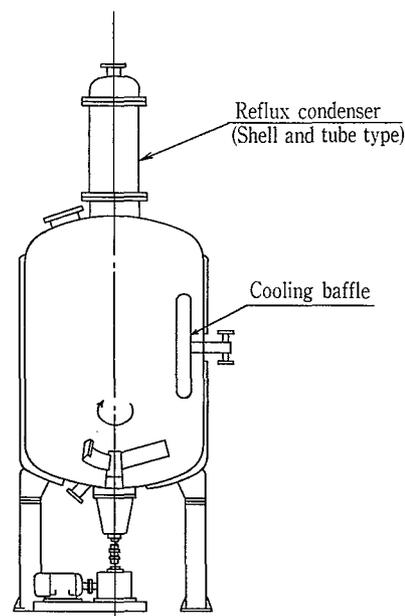
一般に PVC 重合機を大容量化する場合、概念的手法として幾何学的相似条件によるスケールアップの手法が用いられているが、この場合、容量と伝熱面積はそれぞれ代表寸法の 3 乗および 2 乗に比例して変化するため、いわゆる比表面積 (単位容積当りの伝熱面積) は漸減し、大容量化に伴って反応熱除去性能の不足をまねきやすくなる。

PVC 重合における生産効率化のためには、バッチ当りの生産量の増加と各バッチごとの反応時間の短縮の両者を

満たすことが必要であるが、このためには分散剤の改良や攪拌条件の最適化などによるアプローチに加えて、基本的には高熱負荷に対応した反応熱除去性能の改善が何にもまして重要である。

上述のような重合機の大容量化に伴う除熱性能低下を補うため、槽長 (L) と槽径 (D) との比 (L/D) をオリジナルのものより大きくして、ある程度の比表面積の不足を補うことは可能であるが、L/D を増加させるのは均一攪拌上、自づから限度があり、次のような対策が採用されている。

- (1) リフレックスコンデンサーの設置
- (2) バッフルやインペラーなどの内装部品に通水することによる冷却面積の増加
- (3) 重合機本体缶壁に関する総括伝熱係数の改善



第 1 図 下部挿入式攪拌機付 PVC 重合機の一例  
Fig. 1 An example of PVC polymerizer with the bottom entering agitating system

第 1 表 伝熱係数の改善

Table 1 Improvement of heat transfer coefficient

Coefficient	Items	Method
$h_{is}$	Prevention of scaling of polymer	Application of electro-polishing Shape of internal parts Cleaning of inner surface
$h_w$	Reduction of wall thickness	Adoption of high tensile strength steel Improvement of jacket construction
$h_o$	Increase in velocity of cooling water	
$h_{os}$	Prevention of scaling and rusting	Adoption of 3 layer clad steel Plating on inner surface of jacket

第 1 図はリフラックスクーラーおよび通水式バッフルを有する PVC 重合機の例である。

## 2. 除熱性能の改善方法

伝熱量と総括伝熱係数は下記の関係式で決定される。

$$Q = U A \Delta T \quad (1)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{is}} + \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_w} + \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{os}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{h_w} = \frac{1}{k_c/t_c} + \frac{1}{k_t/t_b} \quad (3)$$

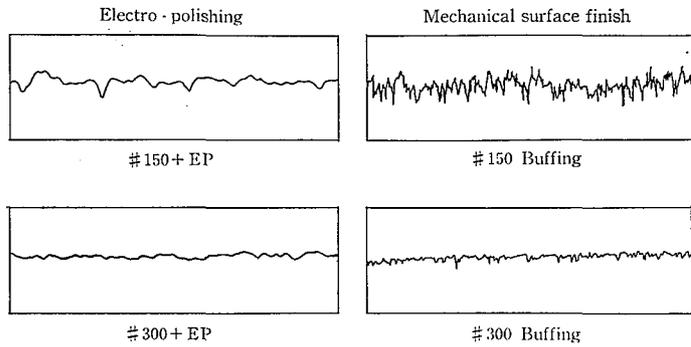
- Q : 伝熱量 (Kcal/hr)
- U : 総括伝熱係数 (Kcal/m<sup>2</sup>・hr・°C)
- A : 伝熱面積 (m<sup>2</sup>)
- $\Delta T$  : 平均温度差 (°C)
- $h_i$  : 内面境膜伝熱係数 (Kcal/m<sup>2</sup>・hr・°C)
- $h_o$  : 外面 // // ( // )
- $h_w$  : 缶壁の伝熱抵抗 ( // )
- $h_{is}$  : 内面よごれ係数 ( // )
- $h_{os}$  : 外面 // // ( // )
- k : 使用材料の熱伝導度 (Kcal/m・hr・°C)
- t : 使用材料の板厚 (m)

(k および t の添字 c および b はクラッド鋼のクラッド材および母材を示す。)

上式より総括伝熱係数 U の改善のためには(2)式の右辺各項の改善が必要である。PVC 重合機の伝熱性能の改善は、PVC ポリマーの粒子形状や粒径分布など製品の品質確保のための条件と、適用法規に合致した圧力容器としての条件を満たすことを前提に考えなければならない。第 1 表は(2)式右辺各項の改善に寄与する影響因子をまとめたものである。内面境膜係数  $h_i$  に関しては PVC 重合機の場合、モノマー液滴の分散・形成やスラリーの均一混合の最適化に対して攪拌条件が決定される面が支配的なため、内面境膜係数  $h_i$  の改善は二義の事項と考え、本表から除いた。

### 2. 1 ポリマー付着防止

PVC ポリマーの缶壁 (伝熱面) への付着は熱伝導性の劣る薄膜を形成することにより、総括伝熱係数 (U) を低



第 2 図 表面仕上げ比較  
Fig. 2 Comparison of surface finish

下させる直接の原因となる。また、製品のコンタミを招くことがあるため、付着ポリマーの除去作業 (缶内クリーニング) は、PVC メーカーにとっては重要な作業のひとつになっている。ポリマーの付着に対処するため設計時点で配慮すべき点を次に示す。

#### 2. 1. 1 電解研磨の適用

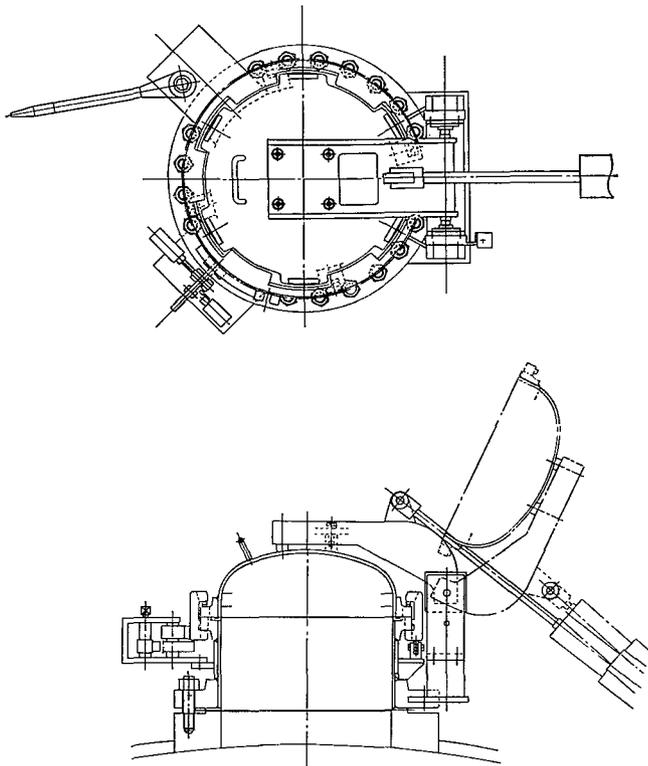
PVC 産業発展の初期の段階においては、グラスチール製重合機が多用され、ポリマー付着防止により結果が得られたが、缶体の大型化やクラッド鋼板の品質安定化などの結果、現在の商業規模の PVC 懸濁重合機はほとんどステンレス・クラッド鋼にて製作されるようになった。重合機内部表面へのポリマーの付着を防止するため、一般的によく知られているステンレス材の表面仕上げであるバフ研磨にかわり、浸漬法による電解研磨を施行した場合、PVC ポリマーの付着しにくさや付着したポリマーの除去を容易にする効果が顕著であり、PVC 重合機におけるステンレス材の表面仕上げとして評価されている。

電解研磨は缶体製作時に施行するのが望ましいが、既設缶の現地電解研磨の施行も可能である。<sup>1)</sup>

第 2 図はバフ研磨と電解研磨についての表面アラサ測定記録である。表面アラサの尺度として、アラサ測定結果から山と谷の寸法差を読みとり  $R_{max}$  として用いることが多いが、両者においてこの  $R_{max}$  に大きな差異は認められないといえる。バフ研磨の場合にみる無数のシャープな山谷が電解研磨においては、ほとんど取り除かれ全体に大きなうねり状のプロファイルを呈していることがポリマー付着防止に効果的と考えられる。従ってポリマー付着防止の目的で電解研磨を施行する場合の表面状態を  $R_{max}$  の値で規定するのは必ずしも適切ではなく、電解研磨面へのポリマー付着のメカニズム解明と併せて今後の検討課題である。

#### 2. 1. 2 内装部品の形状

PVC 重合機において攪拌翼の型式や回転数およびバッフルの型式やバッフル効果など、いわゆる攪拌条件の適切な選択は重合機内の反応環境を良好にし、ポリマーの品質を一定に保つ上で重要である。さらにこれらの内装部品の型式や構造の決定に際しポリマー付着防止の配慮も必要である。特に攪拌翼は強度面や組立部品としての要件から構造が複雑になり、コーナー部のシャープエッジや隙間がポリマーの付着・成長の起点になりやすく、コーナーの丸みをもたせたり、凹部や隙間を可能なかぎり少なくする工夫



第3図 クイックオープン式マンホール  
Fig. 3 Quik opening manhole

が必要である。また、攪拌による内容液の流動が劣る部分についてもポリマーの付着・成長を促進しやすく、攪拌条件の最適化と共に攪拌翼やバフルの構造について内容液の流動化という面からの構造検討が必要である。

### 2. 1. 3 缶内クリーニング

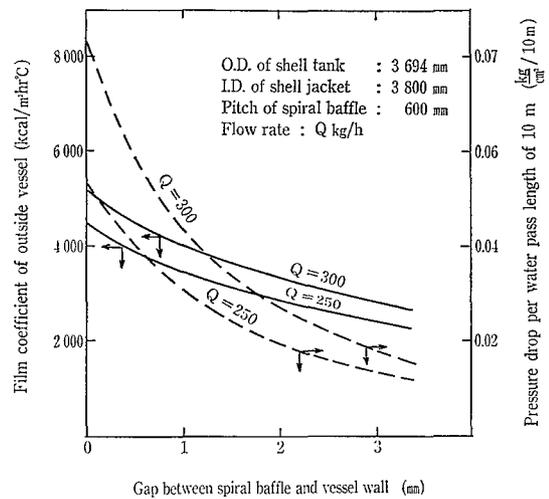
付着ポリマーの除去のために高圧水による洗浄が有効であるが、洗浄装置の缶内への挿入や缶内でのハンドリングの面で、第1図にみるような下部挿入式攪拌機付重合機が、一般的な上部挿入式より有利な場合が多い。

洗浄装置の挿入や点検作業用としてのマンホール蓋は開閉頻度や重量の面から第3図のようなクイックオープン式マンホールが使用されるケースが多い。通常のマンホール蓋に比し、ボルト着脱作業がなくなり、作業時間短縮に効果的である。

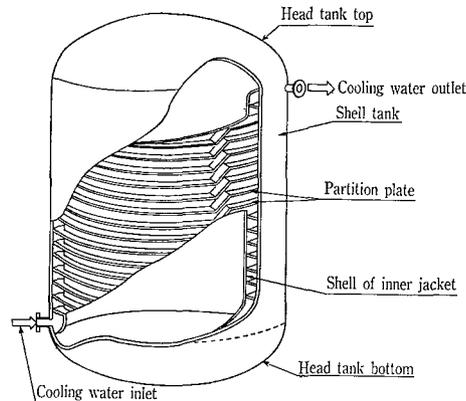
### 2. 2 ジャケット構造の改善

PVC重合機のジャケットとしては、冷却水による冷却性能を上げることを目的として、スパイラル邪魔板付ジャケットの使用が一般的である。スパイラル邪魔板は本体またはジャケットに溶接されるが、他端は工作上的都合で溶接は行われなため若干の隙間があり得るが、必要により隙間を小さくすることは可能である。第4図は隙間と外面境膜伝熱係数の関係を示すものである。

重合機本体は重合にあずかる内容物を包含する压力容器であり、内容液に直接接していることより熱伝導の直接の媒体になっている。このため本体板厚を減少させることは反応熱除去性能の改善に役立つ。使用板厚の決定においては「高圧ガス特定設備検査規則」のような法規や「ASME



第4図 スパイラルバフル隙間の影響  
Fig. 4 Influence of the gap between spiral baffle and vessel wal

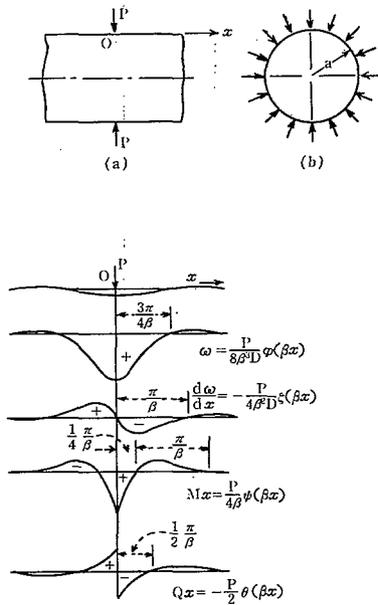


第5図 内部ジャケット付容器  
Fig. 5 Vessel with inner jacket

Sec VIII」などの压力容器としてのコードに規定された計算式により算出されるが、使用材料に関しても規定の範囲で可能な限り抗張力の高い材料を使用するのが使用板厚を薄くする手段である。最近では「JIS G3115・SPV50 压力容器用鋼板」においても機械強度を低下させずクラック材（ステンレス鋼）の良好なマイクロ組織を有するロールラッド鋼が製作できるようになった。製缶溶接作業においても予熱・後熱などの熱管理や溶加材の適切な選定により、安定した品質の缶体の製作が可能になった。

法規・コードに従って使用板厚を決定する場合は、使用材料の選択の範囲での板厚減少効果を期待することができるが、新しい構造により伝熱面板厚を飛躍的に減少させることができる。第5図はその実施例である。本来の压力容器壁（本体胴）の内部に別のスパイラル状の仕切りを有する冷却水用の圧力室を設け、内部ジャケットとしたものである。

重合機の内圧は本体胴と内部ジャケット胴で分担し、7つ仕切板による補強効果のため、伝熱面としての内部ジャケット胴の使用板厚は極めて薄くできる。スパイラル状仕切板は冷却水の流速を増し伝熱性能向上に寄与してい



第6図 円形胴の円形断面一様分布荷重によるたわみおよび曲げモーメント  
 Fig. 6 Deformation and bending moment of a cylindrical shell by a load uniformly distributed along a circular section

る。本実施例にみる内部ジャケットを有する重合機は、使用板厚算出において、一般的な式が適用できない。一例として第7図にみる内部ジャケットについて内圧が作用する場合の発生応力をチモシェンコの式<sup>2)</sup>などを用いて算出を試みる。

本体内部に内圧が作用するとき内部ジャケット胴、仕切板および本体胴はそれぞれ弾性体として変形し、互いに力を及ぼしながらバランスを保っていると考え。

(1) 本体胴には仕切板を介して周上に一様分布荷重

$F_T$  kg/mm が作用するとき、仕切板取付部の本体胴の半径方向変位  $w$  mm と長手方向モーメント  $M_\ell$  kg $\cdot$ mm, 周方向モーメント  $M_\phi$  kg $\cdot$ mm および周方向軸力  $N_\phi$  kg は下記となる。

$$w = \frac{F_T}{8\beta^3 D} \varphi(\beta x) \quad (4)$$

$$M_\ell = \frac{F_T}{4\beta} \psi(\beta x) \quad (5)$$

$$M_\phi = \nu M_\ell \quad (6)$$

$$N_\phi = -\frac{E t_T w}{a_T} \quad (7)$$

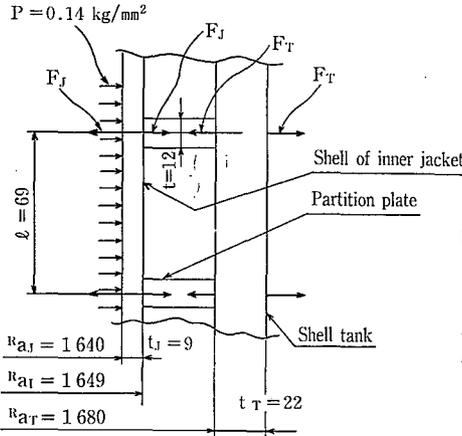
ここで

$$\beta = \sqrt[4]{\frac{3(1-\nu^2)}{a_T^2 \cdot t_T^2}}$$

$$D = \frac{E t_T^3}{12(1-\nu^2)}$$

$$\varphi(\beta x) = e^{-\beta x} (\cos \beta x + \sin \beta x)$$

$$\psi(\beta x) = e^{-\beta x} (\cos \beta x - \sin \beta x)$$



Characteristics  
 Youngs modulus  
 $E = 1.95 \times 10^4$  kg/mm<sup>2</sup>  
 Poisson's ratio  $\nu = 0.3$   
 Allowable stress  
 $\sigma_{al} = 12.5$  kg/mm<sup>2</sup>  
 (SM50B)

第7図 内部ジャケット構造の荷重状態  
 Fig. 7 State of load for the inner jacket construction

第6図は円形胴の円形断面一様分布荷重によるたわみおよび曲げモーメントを示す。

仕切板は等間隔で配置され、それぞれに一様分布荷重が作用していると考えられるため、対称とする仕切板取付部には上下の仕切板に作用する荷重が距離  $x$  mm に応じて重ね合わされることになる。このことより式(4), (5), (6) および(7)を利用して、第7図の数値を代入して、それぞれ未知数は  $F_T$  の関数としてあらわされる。

$$w = 0.101 F_T \quad (8)$$

$$M_\ell = 58.8 F_T \quad (9)$$

$$M_\phi = 17.64 F_T \quad (10)$$

$$N_\phi = -25.88 F_T \quad (11)$$

このとき、 $\sigma_\ell$  kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_\phi$  kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_{\phi m}$  kg/mm<sup>2</sup> をそれぞれ長手方向曲げ応力、周方向曲げ応力、周方向膜応力とすると

$$\sigma_\ell = \frac{M_\ell}{Z} = \frac{M_\ell}{t_T^2/6} \quad (12)$$

$$\sigma_\phi = \frac{M_\phi}{Z} = \frac{M_\phi}{t_T^2/6} \quad (13)$$

$$\sigma_{\phi m} = \frac{N_\phi}{t_T} \quad (14)$$

となる。

(2) 仕切板について

仕切板は末端条件として両端開放の円筒と考えられ、本体胴および内部ジャケットよりの反力  $F_T$  および  $F_J$  による一様分布荷重を受け弾性変形してつり合っている。このとき中心からの距離  $r$  における半径方向の変位  $w(r)$  は次のとおりとなる。

$$w(r) = -\nu \varepsilon_z r + \frac{H \nu}{E(a_T^2 - a_I^2)} \left\{ \frac{F_J}{t} a_I^2 \left[ (1-2\nu)r + \frac{a_T^2}{r} \right] - \frac{F_T}{t} a_T^2 \left[ (1-2\nu)r + \frac{a_I^2}{r} \right] \right\} \quad (15)$$

ここで  $\varepsilon_z$  は軸方向ひずみで下記となる。

$$\varepsilon_z = \frac{-2\nu}{E(a_T^2 - a_I^2)} \left( \frac{F_J}{t} a_I^2 - \frac{F_T}{t} a_T^2 \right)$$

$2\alpha$	$\chi_1(2\alpha)$	$\chi_2(2\alpha)$	$\chi_3(2\alpha)$
0.2	5.000	0.0068	0.100
0.4	2.502	0.0268	0.200
0.6	1.674	0.0601	0.300
0.8	1.267	0.1065	0.400
1.0	1.033	0.1670	0.500
1.2	0.890	0.2370	0.596
1.4	0.803	0.3170	0.689
1.6	0.755	0.4080	0.775
1.8	0.735	0.5050	0.855
2.0	0.738	0.6000	0.925
2.5	0.802	0.8220	1.045
3.0	0.893	0.9770	1.090
3.5	0.966	1.0500	1.085
4.0	1.005	1.0580	1.050
4.5	1.017	1.0400	1.027
5.0	1.017	1.0300	1.008

第2表  
関数 $\chi_1(2\alpha)$ ,  $\chi_2(2\alpha)$ ,  
 $\chi_3(2\alpha)$  の値  
Table 2  
Value of the function  
 $\chi_1(2\alpha)$ ,  $\chi_2(2\alpha)$  and  
 $\chi_3(2\alpha)$

上式を用い、内径および外径における変位  $w_i$  および  $w_r$  は、 $r=a_i$  および  $a_r$  を代入して求めることができる。

また、この時の発生応力として半径方向応力の  $\sigma_r$  kg/mm<sup>2</sup>、および周方向応力  $\sigma_\theta$  kg/mm<sup>2</sup> は

$$\sigma_r = -\frac{k^2/R^2 - 1}{k^2 - 1} \cdot \frac{F_J}{t} - \frac{k^2 - k^2/R^2}{k^2 - 1} \cdot \frac{F_T}{t} \quad (16)$$

$$\sigma_\theta = \frac{k^2/R^2 + 1}{k^2 - 1} \cdot \frac{F_J}{t} - \frac{k^2 + k^2/R^2}{k^2 - 1} \cdot \frac{F_T}{t} \quad (17)$$

ただし

$$k = a_r/a_i, \quad R = r/a_i$$

とする。

### (3) 内部ジャケットについて

内部ジャケットは内圧を受けた円筒胴であるが外側に等ピッチでリング状の仕切板を有し、本体胴と共に圧力に対する補強となっている。

圧力P、仕切板取付部における反力  $F_J$  および変位  $w_J$  とすると

$$w_J = w_i \quad (18)$$

$$F_J \beta \left[ \chi_1(2\alpha) - \frac{1}{2} \frac{\chi_2^2(2\alpha)}{\chi_3(2\alpha)} \right] = P - \frac{Et_J}{a_J^2} w_J \quad (19)$$

$$M_\ell = \frac{1}{2\beta^2} \left( P - \frac{Et_J}{a_J^2} w_J \right) \chi_2(2\alpha) \quad (20)$$

$$M_\varphi = \nu M_\ell \quad (21)$$

ただし  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  は  $2\alpha = \frac{\ell}{\sqrt{a_J \cdot t_J}} \sqrt{3(1-\nu^2)}$  の関数で

第2表による

また  $\beta = \sqrt[4]{\frac{3(1-\nu^2)}{a_J^2 t_J^2}}$  である。

$\sigma_\ell$  kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_\varphi$  kg/mm<sup>2</sup>,  $\sigma_m$  kg/mm<sup>2</sup> はそれぞれ長手方向曲げ応力、周方向曲げ応力、膜応力とすると

$$\sigma_\ell = \frac{M_\ell}{Z} = \frac{M_\ell}{t_J^2/6} \quad (22)$$

$$\sigma_\varphi = \frac{M_\varphi}{Z} = \frac{\nu M_\ell}{t_J^2/6} \quad (23)$$

$$\sigma_m = E \cdot \frac{w_J}{a_J} \quad (24)$$

となる。

同様に仕切板中央部においては

$$M_\ell = -2D\beta^2 (C_1 \cos\beta x \cosh\beta x - C_4 \sin\beta x \sinh\beta x) \quad (2)$$

$$M_\varphi = \nu M_\ell \quad (2)$$

$$w = -w_J - \frac{a_J^2}{Eh} \left( P - \frac{Et_J}{a_J} w_J \right) + C_1 \sin\beta x \sinh\beta x + C_4 \cos\beta x \cosh\beta x \quad (2)$$

となり、発生応力はそれぞれ

$$\sigma_\ell = \frac{M_\ell}{Z} = \frac{M_\ell}{t_J^2/6} \quad (2)$$

$$\sigma_\varphi = \frac{M_\varphi}{Z} = \frac{\nu M_\ell}{t_J^2/6} \quad (2)$$

$$\sigma_m = E \cdot \frac{w_J}{a_J} \quad (3)$$

ただし

$$C_1 = \frac{a_J^2}{Et_J} \left( P - \frac{Et_J}{a_J} w_J \right) \frac{\sin\alpha \cosh\alpha - \cos\alpha \sinh\alpha}{\cosh\alpha \sinh\alpha + \sin\alpha \cos\alpha}$$

$$C_2 = \frac{a^2}{Et_J} \left( P - \frac{Et_J}{a_J} w_J \right) \frac{\cos\alpha \cosh\alpha + \sin\alpha \sinh\alpha}{\cosh\alpha \sinh\alpha + \sin\alpha \cos\alpha}$$

式(8), (16), (19)を連立させ下記が得られる、各材の応力算出に用いられる。

$$F_J = 7.02 \text{ kg/mm}, \quad w_J = 0.56 \text{ mm}$$

$$F_T = 5.48 \text{ kg/mm}, \quad w_T = 0.55 \text{ mm}$$

### (4) 応力の算出

本体胴、仕切板、内部ジャケット胴の発生応力を算出し第3表にまとめる。なお本表中の胴長手方向膜応力  $\sigma_m$  kg/mm<sup>2</sup> は

$$\sigma_m = \frac{\pi a_T^2 \cdot P}{\pi \{ (2a_T + t_T)t_T + 2(a_J + t_J)t_J \}} \quad (6)$$

として求めた。応力の詳細な算出方法として、有限要素法(FEM)による応力解析が有効であるが、基本設計段階における使用板厚の決定やそれに伴うU値の算出用としては、本方法にて十分に目的を達すると考えられる。

コンベンショナルジャケットを使用する場合、ここでいう本体胴が伝熱面積となるが「高圧ガス」の計算式によればこのときの応力は

$$\sigma = \frac{PDi + 1.2Pt}{2t \cdot \eta} = \frac{14 \times 3360 + 1.2 \times 14 \times 22}{2 \times 22 \times 1.0} = 10.8 \text{ kg/mm}$$

となり本体胴(伝熱面)の板厚は22mmが使用できる。従って、内部ジャケットを使用する場合、伝熱面の使用板厚は22mmから9mmと大幅に減少できることになりU値の改善効果は大きい。

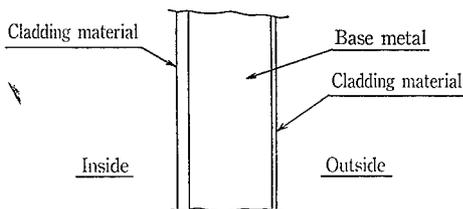
## 2.3 スケール、発錆防止

本体外面に冷却水によるスケールや発錆があれば伝熱性が妨げられ、汚れ係数が増加し、使用年数経過に伴って伝熱性能低下の原因のひとつになる。クラッド鋼は経済性のほか耐応力腐食割れ性や熱的特性など技術面のメリットから多く用いられる。しかし、ジャケット側が炭素鋼(クラッド鋼の母材)であるため冷却水による汚れの改善が要になる。

第 3 表 内部ジャケットの応力表  
Table 3 Stress table of inner jacket

	Longitudinal stress kg/mm <sup>2</sup>		Circumferential stress kg/mm <sup>2</sup>	
	Attached portion of partition plate	Middle portion between partition plates	Attached portion of partition plate	Middle portion between partition plates
Shell tank				
Bending	3.99 <sup>(12)</sup>	—	1.20 <sup>(13)</sup>	—
Membrane	3.80 <sup>(31)</sup>	3.80 <sup>(31)</sup>	6.45 <sup>(14)</sup>	—
Total	7.99	—	7.65	—
Shell inner jacket				
Bending	3.09 <sup>(22)</sup>	1.52 <sup>(28)</sup>	0.93 <sup>(23)</sup>	0.46 <sup>(29)</sup>
Membrane	3.80 <sup>(31)</sup>	3.80 <sup>(31)</sup>	6.66 <sup>(24)</sup>	6.68 <sup>(30)</sup>
Total	6.89	5.32	7.59	7.14

Note: Equation No. for stress calculation shown in ( ).



第 8 図 3 層クラッド鋼  
Fig. 8 3 layer clad steel

### 2. 3. 1 3 層クラッド鋼の使用

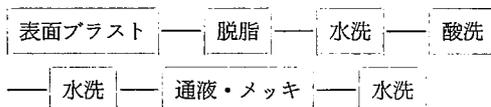
3 層クラッド鋼は第 8 図に示すように母材の両側をステンレス鋼としてロール圧延して製作したものである。内面側の合せ材は耐食性を保たせるため 1.5~3 mm 程度の厚さを必要とする場合が多いが、外面側の合せ材はその目的より厚さは必要とせず 0.5~1 mm 程度が用いられる。

3 層クラッド鋼は PVC 重合機などの伝熱性低下を防ぐのに有効であるが、ステンレス鋼は炭素鋼と比較して熱導性が劣るため、合せ材（ステンレス鋼）はできるかぎり薄くするのが伝熱性の改善に役立つ。

### 2. 3. 2 メッキの施行

冷却水の発錆を長期にわたって防止する方法として前項の 3 層クラッド鋼の採用のほかに、ジャケット内面にメッキを施すことが有効である。欠陥のない強固なメッキ層を得るため無電解メッキ法による Ni メッキが挙げられる。

Ni イオンを含むメッキ液に次亜りん酸ナトリウムなどの還元剤を混入させ 90~100 °C に温度管理しながら液を循環することにより金属 Ni が沈着する。<sup>3)</sup> 無電解メッキは複雑な表面形状に対しても通液のみで均一な膜厚が得られ、また、通電などの操作が不要のため、完成済のジャケット内部へのメッキ施行に適する方法である。メッキ施行工程は



であるが、丈夫なメッキ層を得るため前処理（素地調整）が重要であるため、既設缶へのメッキ施行には難点がある。

第 4 表 伝熱係数比較  
Table 4 Comparison of heat transfer coefficient

	Conventional type	Improved type (A)	Improved type (B)
Description	Shell tank with spiral baffle jacket	Shell tank of high tensile strength steel and thin cladding	Inner jacket with Ni-plating
Material	(SUS+SPV36) Clad steel	(SUS+SPV50+SUS) 3 layer clad steel	(SUS+SPV36) Clad steel
Thickness (mm)	25(3+22)	19(1.5+17+0.5)	9(2+7)
Corrosion allowance (mm)	1.0	0	0
Fouling resistance on inside of shell : $h_{is}$ kcal/m <sup>2</sup> hr°C	∞	∞	∞
Film coefficient of fluid inside shell : $h_i$ kcal/m <sup>2</sup> hr°C	2 850	2 850	2 850
Resistance of shell wall : $h_w$ kcal/m <sup>2</sup> hr°C	1 400	1 800	3 310
Film coefficient of fluid outside shell : $h_o$ kcal/m <sup>2</sup> hr°C	4 000	4 000	4 000
Fouling resistance on outside of shell : $h_{os}$ kcal/m <sup>2</sup> hr°C	2 500	10 000	10 000
Overall heat transfer coefficient : $U$ kcal/m <sup>2</sup> hr°C	583	796	997

本目的のメッキ膜厚は 30 μ 程度で充分と考えられるが、通液時間の管理により所定の膜厚を得ることができる。

### 3. 総括伝熱係数の試算

前項まで伝熱性能改善の各種方法について述べた。実際の適用にあたっては種々の制約条件を考慮しながら取捨選択していくことになるが、100 m<sup>3</sup> の缶体における伝熱性能改善効果をみるため

- ・従来型
- ・高抗張力クラッド鋼の使用
- ・内部ジャケットの採用

の 3 つのケースについて U 値を算出して第 4 表にまとめた。

### むすび

PVC 重合機の除熱性能の改善方法の各項目の解説を通じて高効率化へのアプローチを試みた。内部ジャケット方式は伝熱面の板厚減少効果が大きく、伝熱性改善に効果があるが、強度設計に特別な取り扱いを必要とするため、発生応力の算出方法の考え方について簡単な解説を加えた。

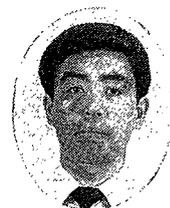
伝熱性の改善は PVC 重合機のみならず、反応機全般に共通の問題であり、これらに対しても参考になると考えている。

#### 【参考文献】

- 1) 神鋼フアウドラ-技報, Vol. 24, No.2 (1980), p. 8~p. 13
- 2) S. Timoschenko "Theory of Plates and Shells" McGraw-Hill (1940) Chapter XI.
- 3) 神戸徳蔵: 「無電解めっき」(1985) 槇書店

# 中・小規模プラントのCPU利用計装システム

## Instrument System Utilized CPU for Batch Process Plant



(化)プラント部  
野口 収 次  
Shuji Noguchi

Recently, batch process plants, which can be acceptable for diversifying needs from customers in chemical, pharmaceutical and food industries, are more popular than continuous process plants being suitable for larger amount of production.

We have successfully constructed many these multi purpose batch process plants using special control system with a micro or mini computer. To save manpower and to improve uniformity and yield of the products, the most suitable control system of the multi purpose plant should be selected. This report covers a few examples of control system with a computer we have experienced.

### まえがき

近年製造業をとりまく環境は著しく変化し、予測しがたい多様な変化の中で企業成長をはたさなければならない状態といえる。

化学品、医薬品、食品などの製造においても、連続製造プロセスでの大量少品種生産から、多様化するニーズに応える少量多品種生産へと移行しつつあるところである。

当社が対応する中・小規模プラントにおいては、このような少量多品種生産設備のバッチプロセスであることが多く、計装においてはオペレーター(運転技術者)の省力化、製品の均一化、歩留まり向上を計るため当然自動化を求められ、かつ内容が高度で多岐にわたっているため、従来の単一ループ処理用のアナログ計装では対応できないことがしばしばある。従って計装システムを構成する上でCPU搭載機器を利用し、高度で多様なニーズに答えているのが現状である。

### 1. 導入の背景

幾多の著名人により化学工業が分析、分類されているが、その中でいわゆるファインケミカルと称される軽化学工業においては、主たる装置である反応装置は多目的小型装置が主体になり、設備投資は小となるが売上に対する研究投資は大きい場合が多い、人材においては

- (1) ケミストの能力が必要
- (2) 研究者と運転技術者との分化が未熟
- (3) 熟練工は分析工を除いて特に必要としない。

製品市場は比較的短期流動的で小市場である。設備は単純な作業用容器(反応槽、分離槽、精製槽など)をパイプで連結してその間にポンプを配置し、それらを回分的に使用する多目的回分式プラント(マルチパーパスプラントと呼ばれる)で多品種少量生産が行われている。

この多品種少量生産性は、絶えざる新製品の開発研究が必要となり、研究者にケミストの能力を要求したり近代化

学工業的性格をいかに発揮するが、その一方で研究者と運転技術者との分化を未熟な状態に留め置く傾向にも力担する。極端な場合には(例えば医薬など)研究現場が即、生産現場となる場合さえある。

こうした研究がメイン、運転技術が従となる研究と運転技術の未分化は、運転管理技術の未熟さから工場の生産性、能率性という面で他の化学工業(総合化学工業、重化学工業)と比較し優位に立てない状況につながっている。しかし、最近のコンピュータシステム技術の発展はめざましく、マルチパーパスプラントの生産システムにおいても、PA(プロセスオートメーション)、FA(ファクトリーオートメーション)の導入により、生産現場の運転管理技術に変革を与え、運転管理固有技術を希薄なものとし、回分的運転処理をかなりの範囲にわたって、コンピュータシステムが受持てるようになってきた。

しかし、連続プラントや、メカトロ化が進んでいる機械工業プラントと異なり、プロセスフローの異なる多種多様なファインケミカルズの生産をシステムのF A化を進めることは簡単とは言えない。

次にコンピュータ制御(計算機制御=デジタル制御)の概要と、当社が取組んできたCPU利用制御システムの実績を紹介する。

### 2. 制御装置

#### 2.1 アナログ制御とデジタル制御

##### 1) アナログ制御(Analog control)

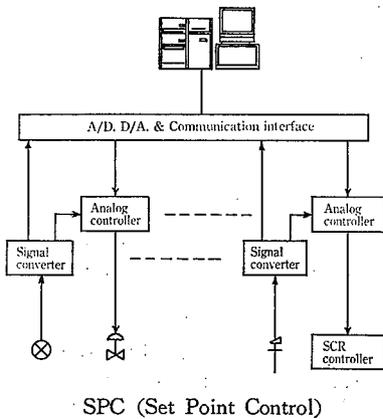
計測量を連続量として測り、これを計器内のアナログ演算機構(電子式では回路)によって処理して、操作出力を連続量として出力するものである。

##### 2) デジタル制御(Digital control)

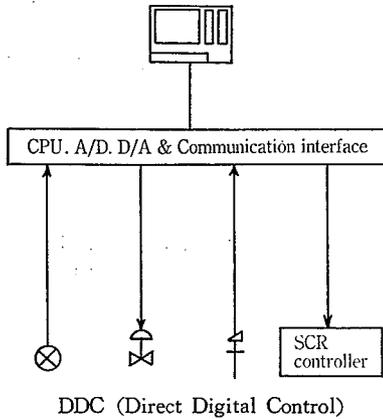
計測量を数字として間歇的に測り、これをデジタル演算機構によって処理して出力するものである。出力は数字のため、アナログ量に変換する装置およびそれを次の出力が出るまで保持するホルダーが必要である。要素をFig. 1表に示す。

第1表 デジタル制御の要素  
Table 1 Factor of digital control

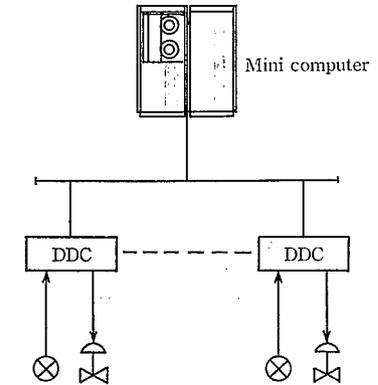
An object	Analog system	→ Conversion →	Digital system	→ Conversion →	Analog system
Time	Continuity	time	Sampler	Separation	time
Data	Analog value		A/D	Digital value	D/A
				Electrode holder	Continuity time
					Analog value



SPC (Set Point Control)



DDC (Direct Digital Control)



第2図 分散型総合計装制御システム  
Fig. 2 Distributed total process control system

第1図 SPC, DDC システム構成  
Fig. 1 SPC, DDC System formation

## 2. 2 計算機制御

計算機を用いた制御を計算機制御 (Computer control) といい、そのループ構成の仕方から分けると、SPCとDDCとなる。

### 1) SPC (Set point control)

設定値制御と呼び、計算機に入ってきた種々情報を、計算によって処理し、アナログまたはデジタル調節計の設定値を出力する方式(すなわち、カスケードコントロール)で、管理的な意図を用いるので、管理制御 (Supervisory computer control) SCCとも呼ばれる。

### 2) DDC (Direct digital control)

直接デジタル制御と呼び、計算機を直接プロセスを制御する調節計として使用するもので、計算機のデータ処理能力が高速度であるのを利用して、多数の制御変数を逐次走査 (Scanning) し、各々に対する操作出力を出すことにより、多数のアナログ調節計を1台の計算機で代行させる方式である。

### 3) 分散型総合計装制御システム

マイクロコンピュータを用いた、8～50ループ単位のDDCに、ミニコンを用いたSPCを組合わせたもので、総合的に工場単位などで管理、制御に使用されるものである。

第1図および第2図に構成を示す。

## 3. 計算機

### 3.1 大型計算機 (Computer)

通常運転制御には用いないで、システムの頂点で高級な管理をするのに使用される。生産管理のようなオンライン業務に使うときには、故障にそなえてバックアップとして主要部を2台持ち二重化しておくのが通常である。

### 3.2 中型計算機 (Mini computer)

プラントの運転に用いられるものは、多くはこのクラスで、プロセス用計算機と呼ばれ、マルチプレクサー (Multiplexer) で走査 (Scanning) して、A/D変換し、所要の演算処理をしてから、D/A変換をし操作端に出力するため、1点当りのサンプル周期が充分短く保てる能力を持っており、制御アルゴリズムも自由度がある。

(1) DDC (Direct Digital Control) に適する。

(2) 多数の測定点の確認と動機械の起動 / 停止制御などのシーケンス制御

(3) 最適化制御, 前送り制御など多変数の計算制御

(4) 多数のデータに複雑な計算を必要とする現場分析用計装

(5) 生産管理 (銘柄管理など), 在庫管理

などに用いられる。

### 3.3 小型計算機 (Micro computer)

8～32ループ程度の処理が可能で、中型計算機の集中型に対比して、分散型計装システムと呼ばれ、複数の小型計算機の上に、管理用として小型または中型計算機において階層系を構成しており、総合計装システムと呼んでいる。

故障が起きた時の被害範囲が限定される点で、中型のDDCより有利と考えられる。

マイクロコンピュータは、DDC的使用法のみでなく、従来のアナログ計器では満足のできる成果を得ることができなかった面において威力を発揮する。

(1) パラメーターの自動変更

パッチ操作などでシーケンスの進行にともない制御パラメーターの変更を要求されるプロセス

(2) むだ時間補償制度

むだ時間の大きいプロセス

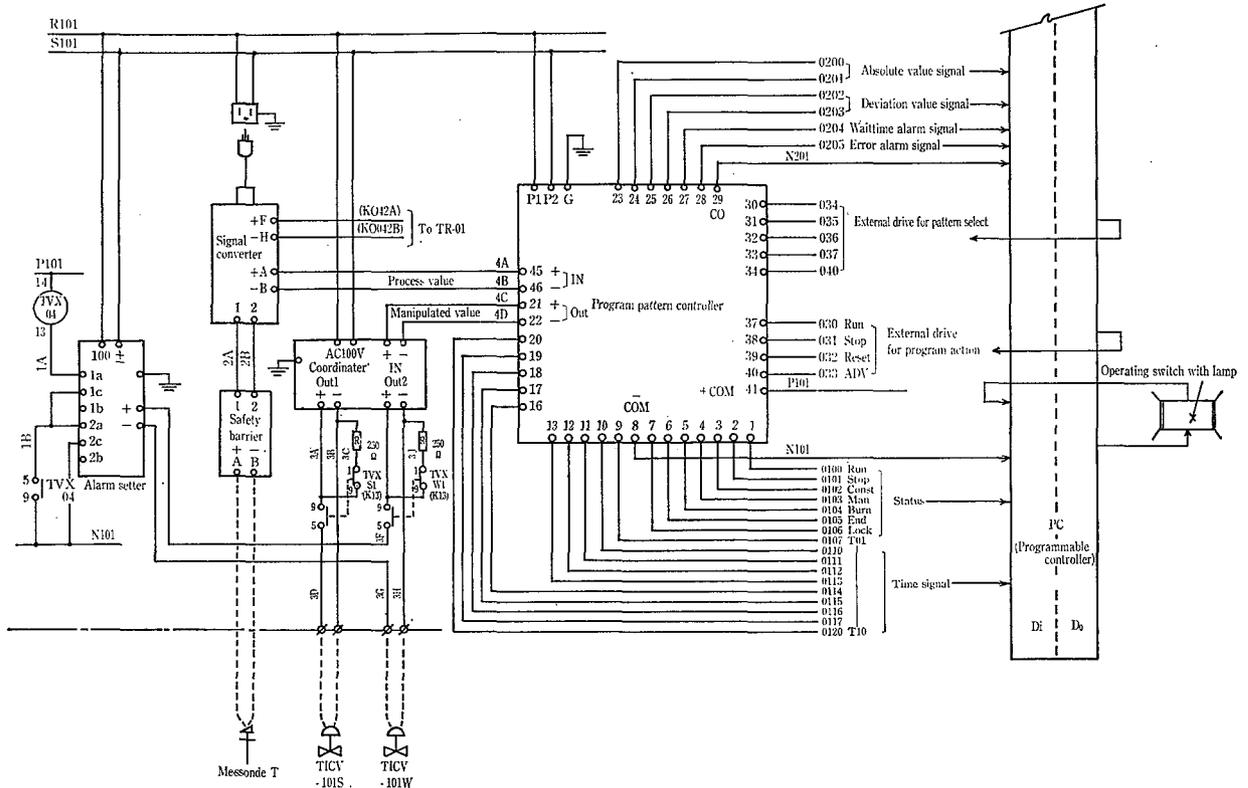
(3) 非干渉制御

多変数系でかつ相互干渉の強いプロセス

(4) 前送り, 負帰環制御と逐時制御の有機的結合

などの演算制御が可能となる。

また、単一ループ用のワンループコントローラー (Single loop computer controller) があるが、これは機能の制約があり、高度な要求はできないが流量計の温度、圧力補正、折線近似、関数変換、簡易なシーケンス動作 (プログラムの設定値変更など) などにおいては安価で自由度があ



第4図 TICA-101 展開接続図  
Fig. 4 TICA-101 connection diagram

るため、多く用いられている。簡易なバッチプロセスにおいては、シーケンサー（プログラマブルコントローラー）、プログラム設定器などと組合せ、安価な自動運転システムを構成することが可能であり、当社が建設するプラントにおいてもかなり多く使用しているCPU搭載計器の一つである。

#### 4. 中・小規模のプラント向CPU利用計装例

##### 4.1 プログラムパターンコントローラー+プログラマブルコントローラー（シーケンサー）

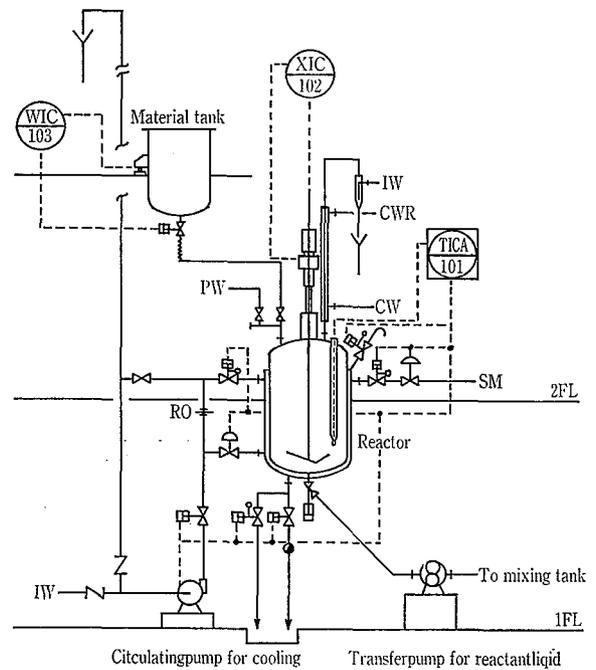
簡易計装的な考え方のシステムであるが、温度制御には充分使用可能である。

コントローラーは各種制御パターン、PID定数を格納しており、それをアナログ入力値、または外部のシーケンサーにより選択して自動制御を行うものである。

多品種生産プロセスには利用範囲は広いが、高度な演算制御はできない。またあくまで簡易的な計器であるため、複雑なシーケンスとの結合は不可能であり、操作には運転技術者のプログラム選択が要求される。よって通常運転のキーボード操作においてオペレーションミスを生じやすく、あまりプラント的とは言えない。しかし保有機能が割には安価であるため、簡易なプロセスの自動化にはユーザー判断で選択するのも一利あるものと思われる。

利用例を第3図フローシート、第4図 TICA-101 展開接続図、第2表プログラムパターンおよびシーケンス設定図表、第3表パラメータ設定に紹介する。

##### 4.2 シングルループコントローラー+プログラマブルコントローラー（シーケンサー）



第3図 フローシート  
Fig. 3 Flowsheet

複数のシングルループコントローラーとシーケンサーを有機的に結合し、プロセス制御はシングルループコントローラーで、工程歩進はシーケンサーでと、役割分担し運転制御するものである。

シーケンサーはシングルループコントローラーの入出力機能がハード的に限られているため、その補充の役割をも

け持ち、コード化処理、演算処理も行う。  
このシステムは、シングルループコントローラーの機能に制約があるので、マルチパスプラント向に使用する場合は、ROMの替、可変定数の設定値変更を伴う場合がある。しかし従来のアナログ方式では考えられない運転制御性を安価に生み出すことが可能である。

拡張性は、計器、シーケンサーのハードおよびそのソフトの追加に連がるが比較的容易である。

高粘度反応を伴う樹脂製造プラントでの使用例を紹介する。

システム概要

第5図フローシートに示すように、シングルループコントローラー3台(XIC-101, IQCA-102, TICA-103)と、単機能PIDコントローラー2台(PICA-104, TICA-105)をシーケンサーと結合させ、全自動、工員自動、遠隔手動運転の選択を可能にしたものである。

シングルループコントローラーの制御例としてXICA-101の構成およびソフトウェアを第6図XICA-101回転数制御概念図にフローチャートおよびデータシートを第7図に示す。

調節方法

反応槽温度により、調節計から回転数設定値へ回転数設定値を与え、回転数が第6図のパターンとなるように調節する。スタート信号により調節を始め、反応終了自動判断により調節を止める。調節計には、回転数rpm)が指示される。攪拌機出力警報を出力する。

第2表 プログラムパターンおよびシーケンス設定図表  
Table 2 Program pattern and setting chart

Patern No.	05							
120 °C								
100								
0								
0 (%)								
Step No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Set value °C	60	60	100	110	110	80	80	25
Setting time min/hr	20	40	30	30	90	60	40	40
PID constants	1	2	1	4	4	1	5	1
Output limiter	1	1	1	1	1	1	1	1
Absolute value signal	3	5	3	3	3	3	6	3
Deviation value signal	3	1	3	2	1	2	2	3
Real temperature compensation range	3	3	3	3	3	3	3	3
To repeat								
Time signal 1.	9	9	9	9	9	0	0	0
Time signal 2.	0	0	0	0	0	0	0	0
Time signal 3.	0	0	0	0	0	9	9	9
Time signal 4.	0	0	0	0	0	0	0	0
Time signal 5.	0	0	0	0	0	0	0	0
Time signal 6.	0	0	0	0	0	0	9	0
Time signal 7.	0	0	0	0	0	0	0	0
Time signal 8.	0	0	0	0	0	0	0	0
Time signal 9.	0	0	0	0	0	0	0	0
Time signal 10.	0	0	0	0	0	0	0	0

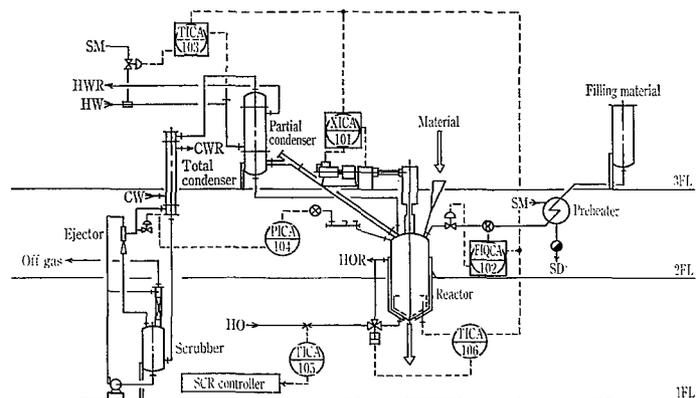
第3表 パラメーター設定  
Table 3 Parameter setting example

No. 01										
PID constants			Output limiter		Absolute value signal		Deviation value signal		Time signal	Min Hr
P (%)	I (MIN)	d (MIN)	L (%)	H (%)	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	ON	OFF
5	0.5	3.0	0.0	100.0	100	90	5	5		
10	4.0	0.7	2.0	98.0	110	100	7	7		
10	1.0	1.5	5.0	95.0	120	115	10	10		
10	0.5	1.5	10.0	90.0	130	125	15	15		
10	4.0	1.5			65	55				
					85	75				
									All ON	
									All OFF	
Real temperature compensation range		3(°C)	Sensor correction (°C)		0.0					
Waiting time set value (MIN)		10	Output variation rate (%)		40.0					

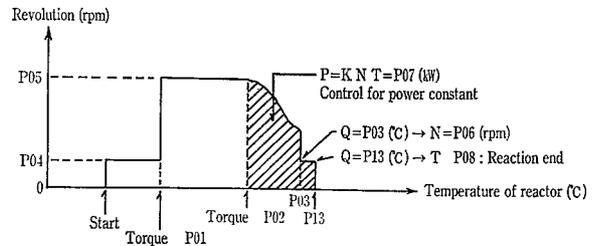
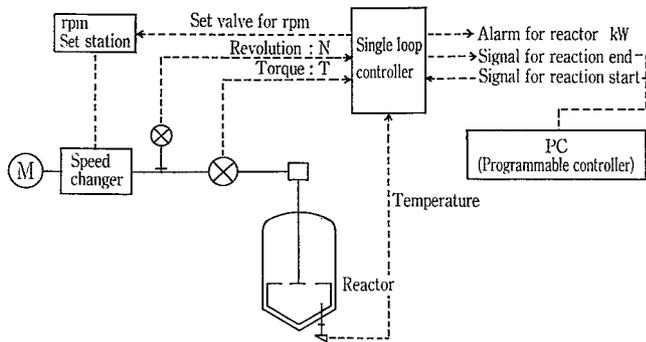
4.3 汎用コンピューター (パソコン) + プログラマブルコントローラー (PC)

(当社製ソフトウェア PMX-98方式)

当社独自のソフトウェアによる、パソコンを使用したコントロールシステムで、制御はプログラマブルコントローラー(PC)で、監視および指令はパソコンで行うものである。制御点数はプログラマブルコントローラーのPID



第5図 フローシート  
Fig. 5 Flow sheet



第6図 XICA-101 回転数制御概念図  
Fig. 6 XICA-101 Conceptual drawing for rpm control

制御点数などで決まるが、パソコン1:PC×nの組合せが可能で16ループ程度のシーケンスを伴う制御に対して、経済的で信頼性の高い高機能システムを構成することができる。パソコンによる管理面においても、日報、月報作成のデータロギングが行える。データディスクは、MS-DOSのファイルとして利用可能であり、またユーザにて、制御プログラムを作成し、並行して走らせることができる。各種プログラマブルコントローラへの対応は、ハンドラ（制御機器と直接データをやりとりするプログラム）を機種ごとに用意してシステムに組み込み、内部では統一化されたコマンドにて処理しているので、多くの市販制御機器を同一概念で使用できるなど、運用面で自由度が高い。

#### 4. 4 分散型計装システム

横河電機(株)製 CENTUM, YEWPACK・山武ハネウェル(株)製 TDCS に代表される計装システムで、多くの実績をもち、計装の考え方を大きく変化させたシステムである。分類的には、小型計算機 (Micro computer) に属し、8 ~ 32 ループのPID制御と、シーケンス制御および

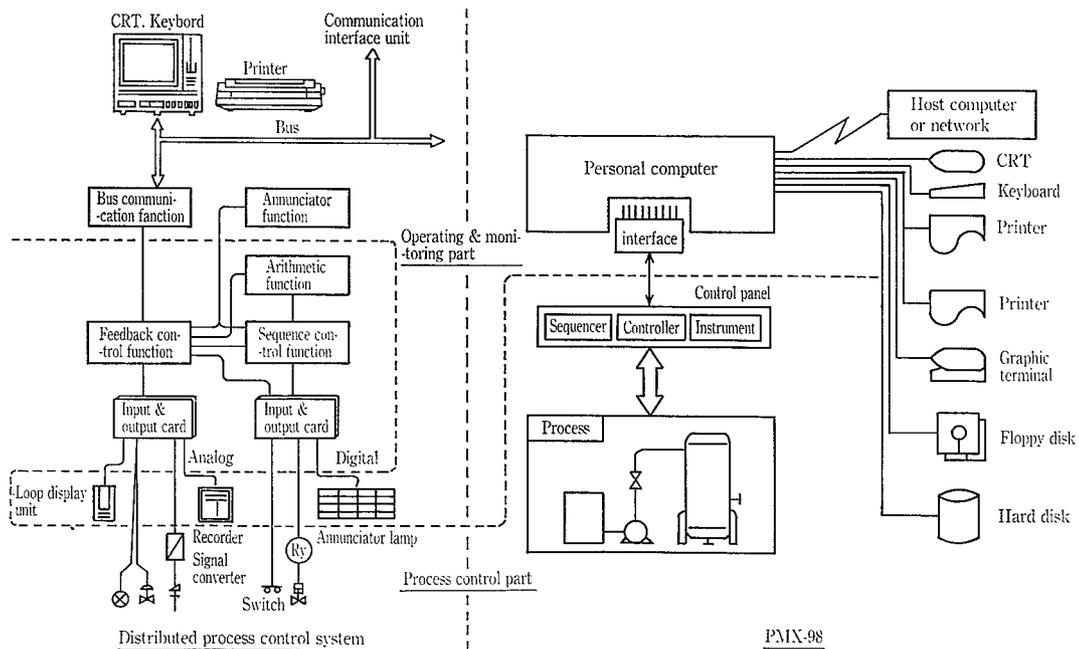
各種アドバンス制御が可能で、最近ではソフトウェアの向上で連続プロセス用DDCから、多目的、多品種生産のバッチプロセス用にまで幅広く使用されている。

システム構築は、オペレーション用グラフィック画面をはじめ、シーケンスに至るまで、データシート、マニュアル、ソフトウェアにおける各種ツールが整備されており、特に専門的な知識がなくても、充分ソフトウェアの作成、変更が容易である。また分散機能なので、一方で運転、一方で改造ということが容易となり、メンテナンスや増設がたやすく行える。

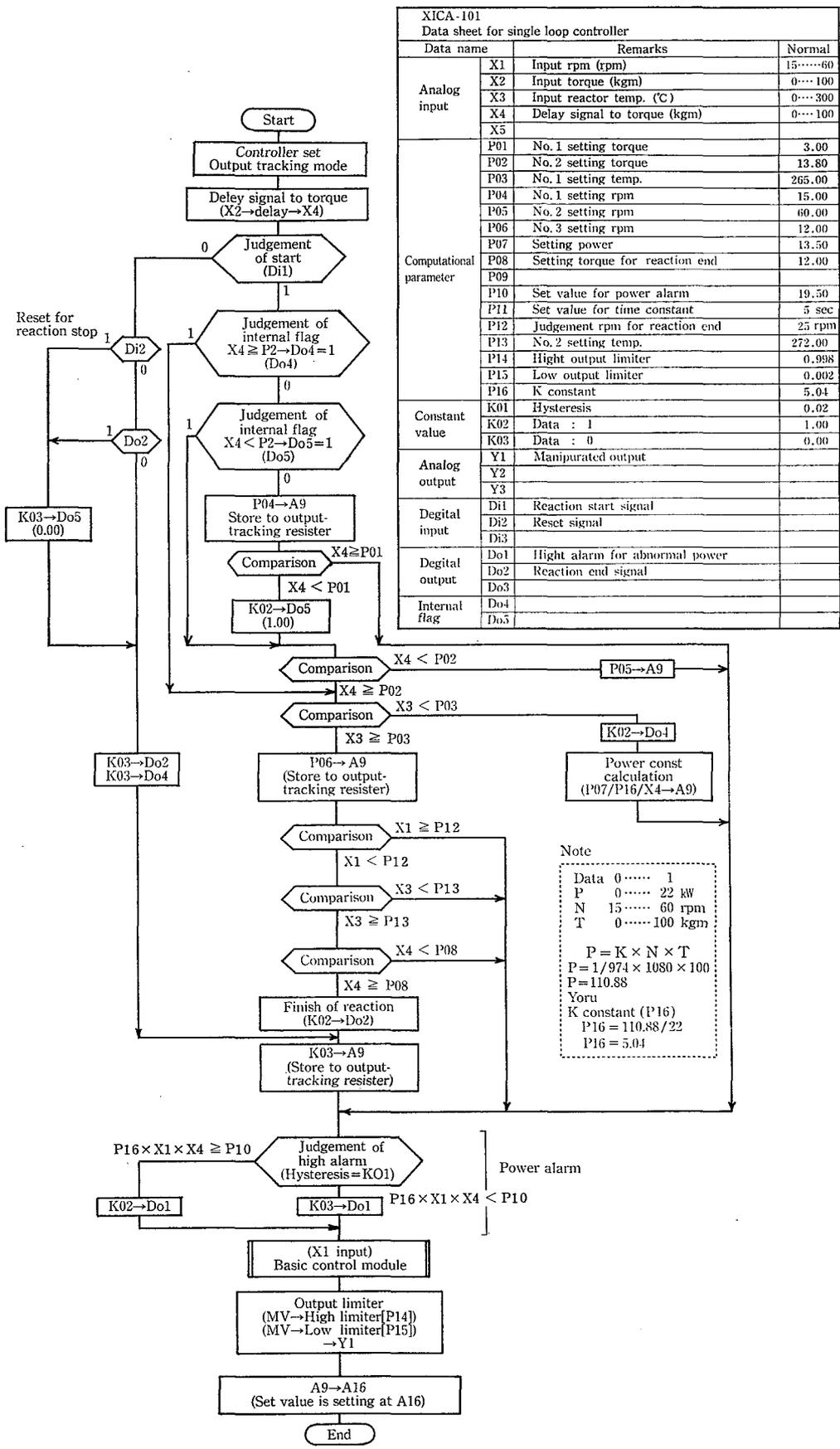
このクラスの特長は、高度なアドバンス制御が行えることで、これが装置全体の効率化運転および製品の安定化につながっている。

アドバンス制御とは、プロセスの特性を的確にとらえて行い制御で、システムのアプリケーションモジュールが有効に活用できる。

第8図システムフロー図に、当社製PMX-98と分散型計装システムのフローを示す。また、第9、10図に分散型



第8図 システムフロー図  
Fig. 8 System flow drawing



第7図 プログラムフローチャート  
Fig. 7 XICA-101 program flow chart



# 現地電解研磨の施工法とその実施例

## The Procedure and Actual Examples of In-situ Electropolishing



化工機事業部 品質保証室  
青木 一章  
Kazuaki Aoki

Recently, electropolishing that is one of metal surface treatment technology is remarkable in many industries, since electropolishing on austenitic stainless steel surface forms of oxide layer (passivation) and the reduced of surface roughness.

These microscopic surface modification of metal caused by electropolishing is made great contribution to improvement the purity of chemical products and the production technologies. For this reason, our electropolishing work for vessels and equipments increased not only new products in our factories but also actual plants in our customers. In this paper, we report many procedures, advantages and planning considerations of in-situ electropolishing technologies showing the actual application from the small vessel to the big vessel over 40 m<sup>3</sup> in volume.

### まえがき

当社では従来より石油化学工業、医薬品工業、食品工業、原子力工業といった分野の金属製反応機、貯槽、配管等の金属表面処理として電解研磨を施工してきた。これらの電解研磨は、原則的に当社工場内で施工されていた。しかし、最近、金属表面処理技術への関心が高まり、金属表面の改質が製品の品質や生産性の向上に寄与し、また依存することから新造機器への適用のみならず、既存設備、機器への施工依頼が増加している。

本文では電解研磨の特長、原理はできるだけ簡単に記述するとともに、主として現地電解研磨技術の施工要領および40 m<sup>3</sup>を超える大型反応槽、数 m<sup>3</sup>の小型反応槽の実施例を中心に、当社の現地電解研磨技術を紹介する。

### 電解研磨の原理と特長

電解研磨とは、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。また、実例の概念図で、陽極側(研磨対象物)を電解槽とした場合を第2図、陰極側を電解槽とした場合を第3図に示す。各図に見られるように、研磨対象物を直流電源の陽極に接続し、それを電解液中に陰極と相対させ、所定の外部電圧をかけることにより電気化学反応を強制的に生じさせる。その結果研磨対象物(陽極)表面の数ミクロン高さの凹凸を溶解し、光沢化さ

せる。このように、光沢化された表面は次のような特長を有する。

- (1) 表面層に特定成分の濃縮された不動態皮膜を生成すること。
- (2) 実表面積が大幅に低減し、理論表面積に近づくこと。これらが起因して、
  - ・耐食性の向上や鉄イオンの溶出量の低下
  - ・付着の防止や洗浄性の向上

また、その他に表面残留応力の緩和や外観の向上といった特長が掲げられる。<sup>1),2)</sup>

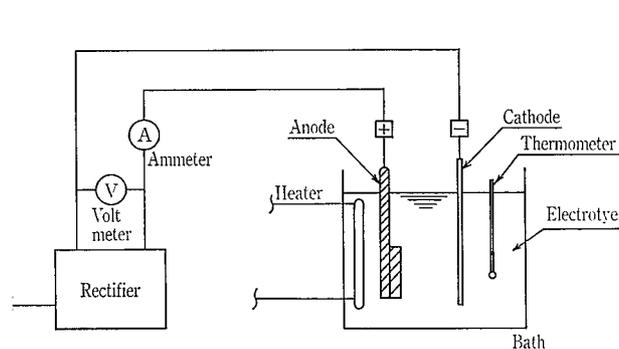
## 2. 電解研磨の仕様

### 2.1 電解研磨面の仕上等級

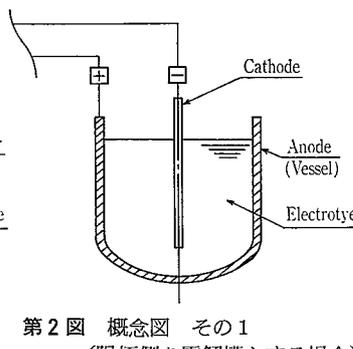
電解研磨はその原理から、金属表面のマイクロ研磨作用に機能を発揮する。従って、一般的に電解研磨は機械研磨(バフ研磨など)と組合せて使用されるのが一般的である。ここで、機械研磨は電解研磨の前処理として

- (1) 金属素地表面の粗さを低減する。
- (2) 素地表面の傷、くぼみなどを除去し、なだらかな面とする。
- (3) 素地表面の酸化スケール、異材、異物付着の除去をする。

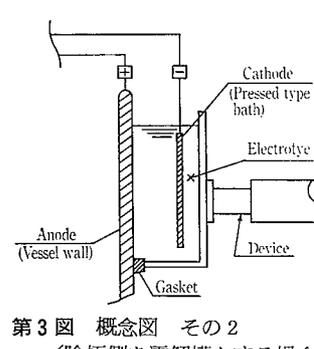
などの役割を果し、良好な電解研磨面を得るために実施される。次に当社における研磨面の標準的等級をまとめる。



第1図 電解研磨の概念図  
Fig. 1 Schematic diagram of electropolishing



第2図 概念図 その1  
(陽極側を電解槽とする場合)  
Fig. 2 Schematic diagram of electropolishing (Substitute anode for bath)



第3図 概念図 その2  
(陰極側を電解槽とする場合)  
Fig. 3 Schematic diagram of electropolishing (Substitute cathode for bath)

- (1) EP-1 : バフ研磨(#150)+電解研磨
- (2) EP-3 :   〃 (#320)+   〃
- (3) EP-5 :   〃 (#400)+   〃
- (4) EP-6 :   〃 (#600)+   〃

上記外に、種類は限定されるが、近年ステンレス鋼材で表面仕上が非常に良好な素材が開発されている。例えば、薄鋼板の2B材、鋼管では光揮焼鈍管など、これらについては素地に直接電解研磨することにより、EP-5相当程度の仕上がりが得られる。また、外観性能を多少犠牲にして素地に直接、電解研磨を施工することも可能である。本方法は電解研磨の機能性に主眼を置くとき、経済性もあり非常に有力な手法である。

## 2.2 電解研磨液

当社における電解液は、リン酸-硫酸系に添加剤の混合した混酸系である。本電解液は、オーステナイトステンレス系鋼種を主体に適用できるように開発、調合されたものである。

## 2.3 電解研磨適用材料

基本的に電解研磨の可能な金属材料について述べると、理論的には通電が可能なものは全てということになるが、工業規模で、かつ安定的に大面積にわたって電解研磨が施工できるといった条件がついた場合、かなりその範囲は制限される。当社における電解液はオーステナイトステンレス系鋼種を主対象としたものであり、実績として、第1表に掲げる金属材料が電解研磨可能となっている。

他の系統の金属材料についても別途電解液の使用や、改良により電解研磨施工は可能であるが、対象物が大型、大面積のものが多いため、液のコスト、廃液処理などによる経済的な理由により、施工された例はきわめて少ない。

## 3. 現地電解研磨の現状

電解研磨処理による装置や機器の表面性能の向上が見直されるにつれて、新製作装置や機器のみならず、既存の設

備、機器に対する現地での電解研磨施工の需要が増大している。次に施工計画、要領などについてまとめる。

## 4. 基本施工方式

### 4.1 施工法の種類

現地電解研磨の施工法は大別して、ディップ法と称する浸漬法と、マット法と称する電極移動法がある。次にこれらの施工法について述べる。

#### 4.1.1 ディップ法

ディップ法自身も細かく分類すれば、全ディップ法と部分ディップ法に分類することができる。

##### (1) 全ディップ法

一般に全浸漬法と呼ばれており、研磨対象物を電解槽へ浸漬するかまたは、対象物自身を電解槽と陽極を兼して電解研磨を施工する方法である。(第2図)

本方法は比較的小型の容器、部品類を対象として適用される。

##### (2) 部分ディップ法

本方法は小型の電解槽を電解研磨対象面に押しつけ、液の出し入れと通電を行ったあと、逐次に槽を移動させて行い。一般に、電解研磨対象面が大きい場合に適用される。(第3図)

#### 4.1.2 マット法

マット法は電極と研磨対象面との間に、電解研磨液を浸させたクロスマットをはさんで通電し、電極を移動しながら施工する方法である。(第4図) マット法も電解の給液方式によりスプレー式と箱式に分類できる。

これらの分類、適用基準について第2表にまとめた。

## 5. 施工要領

### 5.1 施工計画

現地電解研磨工事は、工場内施工と異なり充分な計画立て、客先との綿密な打合、取合が必要である。ここで、計画立案時客先との一般的な確認項目を示すと

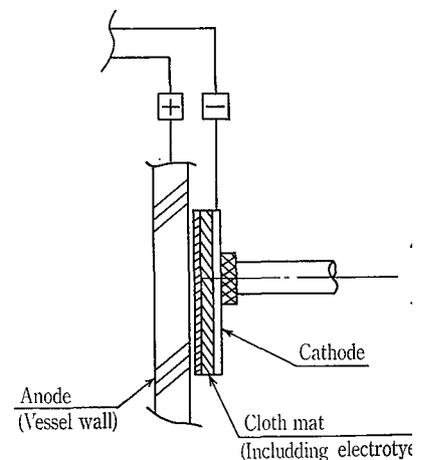
第1表 電解研磨可能材料一覧表

Table 1 The list of object materials for electropolishing

NO.	Material	Solid	Clad	Forging	Casting
1	SUS 304	◎	◎	○※	○
2	SUS 304L	◎	◎	○※	—
3	SUS 316	◎	◎	○※	○
4	SUS 316L	◎	◎	○※	—
5	SUS 317	◎	◎	—	—
6	SUS 317L	◎	◎	—	—
7	SUS 321	◎	◎	—	—
8	SUS 329J1	◎	◎	—	—
9	SUS 347	(◎)	◎	—	—
10	NAS 144M	○	○	—	—
11	Carpenter 20	○	—	—	—
12	Hasteloy B	△	—	—	—
13	Hasteloy C	○	—	—	—
14	Incolly	—	—	—	—
15	Inconel	△	—	—	—
16	Ni	△	—	—	—
17	Cr-Mo Steel	△	—	—	—

Note 1. ◎ : Mirror finish  
 ○ : Mirror finish but partially dull finish  
 △ : Dull finish  
 — : No experience  
 ※ : Sometimes dull finish by cutting direction  
 ( ) : Presumed by experience

Note 2. SP's standard electrolyte use



第4図 マット法概念図

Fig. 4 Schematic diagram of mat method

第 2 表 現地電解研磨施工法の比較表  
Table 2 Comparison with in-situ electropolishing list

Item	Method	Application	Equipment
DIP	Overall DIP (Substitute anode for bath)	Small vessel (Approx. 2 m <sup>3</sup> )	Electrode only
	Partial DIP Box type of EP head	Middle and big vessel	The equipment which presses the head box in necessary.
MAT	Box type of EP head	Middle and big vessel shele use only	The equipment which presses and moves the head box in necessary
	Spray type of EP head	Middle and big vessel mainly used in bead	The equipment which presses and moves the head box in necessary

- (1) 電解研磨施工目的および仕様 (EP 面積, 容量, 材質)
- (2) 電解研磨施工面の状況 (付着物, 突起物, ノズル位置, 方位など)  
特に, 突起物, バッフル, 同サポートなど缶内部品類の取付状態並びに取りはずしの可能性など。
- (3) 缶体を含む設備の作業時の周囲環境 (防爆他)
- (4) 缶体自身の周囲状況 (断熱材など)
- (5) ユーティリティの取合 (電気, 洗浄水, 仮設機器据付スペース)
- (6) 排水処理 (電解研磨液, 機械研磨後洗浄液等)
- (7) 工程計画
- (8) 施工法の確定および設備計画
- (9) 仮設足場計画
- (10) 電解研磨治具の搬入計画  
などがあげられる。

### 5. 2 施工手順

基本的な施工手順は第 3 表に示すとおりである。本施工手順は, 対象容器の大小, 施工法にかかわらず同じである。ただし, 電解研磨施工治具の規模との兼ね合いにより, 治具の試運転調整などの項目が必要である。

### 5. 3 施工管理

現地工事の施工管理は, 現地電解研磨工事の完遂のための業務管理ばかりでなく, 作業の安全管理, 電解研磨の品質管理について, 十分な配慮が払われねばならないと言える。

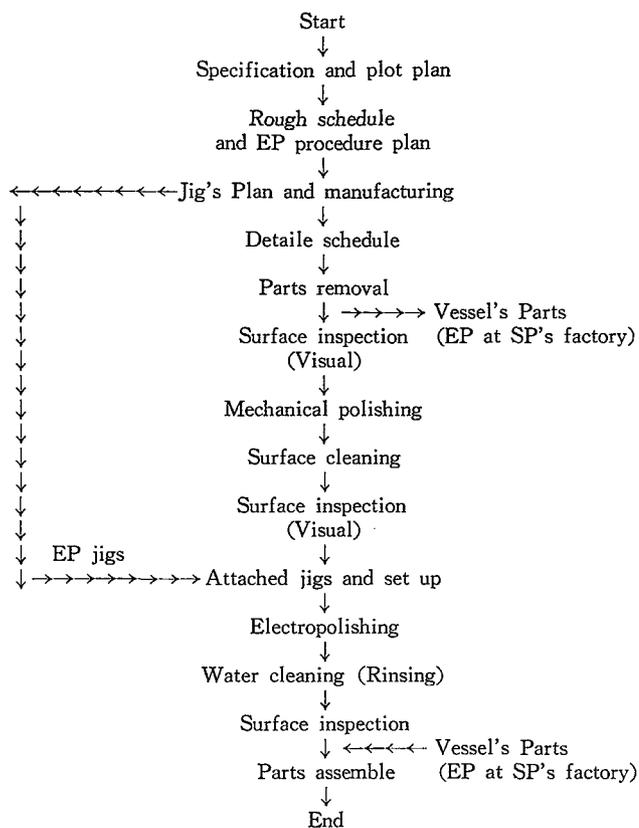
#### 5. 3. 1 業務管理

大工程, 詳細工程を順守するため, 安全教育, 手配部品の納期確認, 電解研磨治具の製作, 部品, 治具の搬入, 受入員数チェックや, ユーティリティの取合, クレーンなどの手配を含め, 屋外にあっては降雨対策の配慮が必要である。

#### 5. 3. 2 安全管理

本工事は, 電気作業, 高所作業, 酸欠など以外に電解液を扱うための薬品作業がある。また, 電解研磨作業中に水素ガス, 酸素ガスの発生があり, これらの希釈のための換

第 3 表 現地電解研磨施行手順図  
Table 3 The sequence of in-situ electropolishing



気装置などにも充分注意されねばならない。

## 6. 品質管理と検査方法

### 6. 1 品質管理

電解研磨工事の品質管理とは, とりもなおさず電解研磨面の品質管理に帰着する。本研磨面の品質管理は, いかに客先の仕様に満足する研磨面を提供することができるかということである。研磨面の品質管理は対象とする電解研磨面素地の来歴や状況, 施工法から適切な電解諸条件を選択することと, これらの条件を付加した電解研磨施工基準を順守して施工することにある。

しかし, 対象とする電解研磨面の素材特性によって研磨面の仕上がり状態が異なることはあらかじめ客先へ伝えておく必要がある。例えば, ①溶接線部と母材部, ②圧延材と鋳鋼品・鍛鋼品などの鋼種差, ③素材中の成分 (C, Mn, S など) の影響による光沢差などがあげられる。仕様条件が厳密な場合は, テストサンプルを提示することも有効である。

### 6. 2 検査方法

電解研磨面の仕上がり状態を評価する方法について種々の方法がある。しかし, 電解研磨を施工した広い範囲に渡ってその状態を客観的に評価することはなかなか困難である。第 4 表に, 従来より実施されている種々の検査方法について, その特長を示す。施工された電解研磨面に対してどの検査方法を適用するかは, 仕上面への客先要求の度合, 電解面仕上等級, 経済性を加味して, 決定する必要がある。

一般的には、外観目視検査のみか、仕上げや目的に応じて粗さ測定または写真検査を付加することが多い。

## 7. 施工実施例

現地電解研磨の施工実施例として、約 2.5 m<sup>3</sup> の小型反応槽と 40 m<sup>3</sup> を超える大型反応槽の二つの場合について具体的に述べる。前者は、現地工事におけるディップ法 of 全浸漬式であり、後者は、マット法の箱式とスプレー式で施行された一例である。

### 7.1 小型反応機の場合

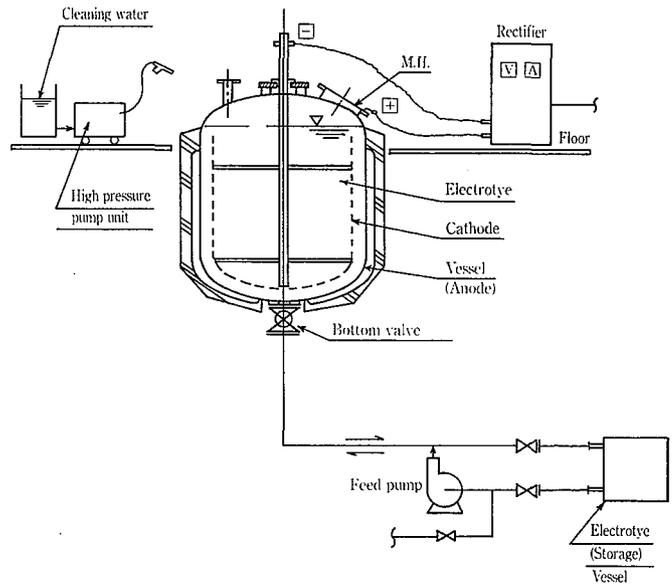
本実施例は、反応機を用いて製造される樹脂の品質向上つまり、缶体金属表面より金属イオンの溶出量の低下と、付着残量物の減少による内容物の純度向上が目的である。

電解研磨対象機器は約 2.5 m<sup>3</sup> の容量で、外套付ステンレス・ソリッド堅型反応機である。客先より提供された缶体の表面状況は、缶体製作時にパフ #400 がほどこされたところに運用時の内容物の付着残留物が表面に薄く付着している状態である。これらの施工手順と工程を次に示す。

#### 7.1.1 現地施工手順

- 手順 1. 反応機回り解体 : 出入口ノズルの配管および攪拌機の撤去、但し断熱材は解体せず。
- 手順 2. 反応機内部品撤去 : 邪魔板、攪拌翼、温度計さや管、滴下管などを工場へ送り、缶体と同じ仕上の電解研磨処理
- 手順 3. 反応機内面機械研磨 : パフ #600 仕上
- 手順 4. 機械研磨面清掃 : 水洗およびアルカリ洗浄剤による清掃、脱脂。
- 手順 5. 電解研磨装置組立 : 第 5 図に示す電解研磨施工流れ図とする。

- 手順 6. 反応機内電極組立 : 第 6 図に示す電極構造となっている。
- 手順 7. 電気系統接続確認 : 短絡部などのないことを確認する。
- 手順 8. 電解研磨液の仕込 : 仕込量、仕込面 (液高さ) を確認する。
- 手順 9. 電解研磨 (通電) : 全ディップ法
- 手順 10. 電解研磨液の回収 : 下部バルブより排出
- 手順 11. 反応機内面の水洗 : 第 1 次洗浄、高圧水の噴射による。洗浄廃水は下部バルブより排出
- 手順 12. 反応機内電極解体 :



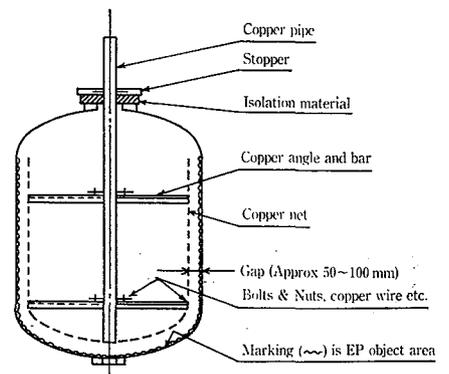
第 5 図 現地電解研磨システム図  
Fig. 5 System of in-situ electropolishing

第 4 表 電解研磨面の検査方法 (一例)

Table 4 Examples the inspection after electropolishing surface

NO	Item	Procedure	Character	Remarks
1.	Visual inspection	Visual	Overall appearance	Macro area
2.	Reflection inspection	Inspecting the image of scale at right angle on EP surface	Comparison of the smoothness	Narrow area
3.	Roughness inspection	Sampling with a plastic replica roughness measurements	Check of reduction of roughness of EP surface	Micro area
4.	Optical Photograph inspection	Sampling with plastic replica Optical photograph Magnification 100, 400 etc	Clear the character of EP surface	Micro area
5.	SEM※ Photograph inspection	SEM photograph Magnification 500, 2000 etc	Clear the character of EP surface	Micro area

Note ※ Mark ; a scanning electron microscope



第 6 図 電極構造図  
Fig. 6 Construction of electrode

- 順13. 電解研磨面の水洗 : 第2次洗浄, 高圧水噴射による。
- 順14. 電解研磨面検査 : 外観目視, レプリカ採取および残液の無いことの確認
- 順15. 電解研磨面の養生 :
- 順16. 反応機内部品の組込: 邪魔板など。
- 順17. 電解研磨装置の解体:

1.2 現地工程

現地日程は施工環境, 条件などにより異なるが1缶あたり6日程度となっている。作業人員構成は, 技術スタッフ1名, 現場監督1名, パフ作業2名, 電解研磨作業3名となっている。但し, 本現地作業の着手前に電極設計・製作工事計画の日程が必要であり, 表面にでにくいがこの計画時間の割合が結構多い。

2 大型反応機の場合

本実施例は, 製造される樹脂の機内表面への付着を減少させることによる設備稼働率の向上と製品の純度向上である。

電解研磨対象機器は 40 m<sup>3</sup> を超える大型重合機であり, 1套付ステンレス・クラッド鋼製縦型反応機である。

このような大型槽の場合は, 客先より与えられる施工期日, および電解研磨面に対する要求仕様から電解研磨方式, 施工法が決まってくる。また, 電解研磨装置の機械化が重要な因子となり, 電解研磨装置は, 給液, 給電方法を含め

た総合システムとして工夫される必要がある。

7.2.1 設備概要

本大型反応機では, 小型反応機のような全浸漬法と異なり, 電解研磨部が移動するマット法を採用するため, システムとその機構について説明する。

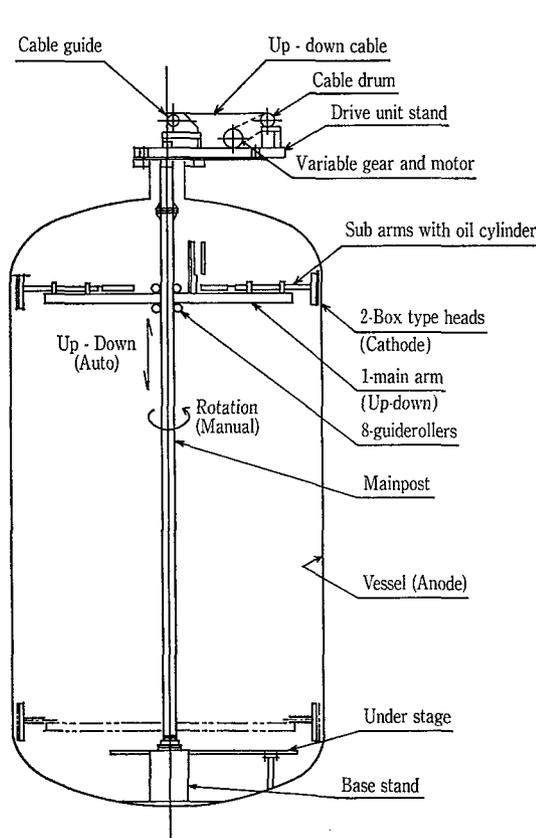
(1) 電解研磨装置

本装置は, 第7図に示す構造となっており, 昇降用双胴柱と端部に電解研磨ヘッドを取付けた昇降アームおよびアームの昇降駆動ユニット, 上部, 下部架台および運転制御盤からなっている。昇降アームには, 端部の電解研磨ヘッドを引き込み, 押し出すための油圧シリンダを内蔵している。反応機本体に対する施工手順は, 胴体部を上下昇降して施工し, 鏡部は, ヘッド付アームを回転させて行う。従って, ヘッドの移動速度, 押しつけ圧力などが主要な操作変数となる。

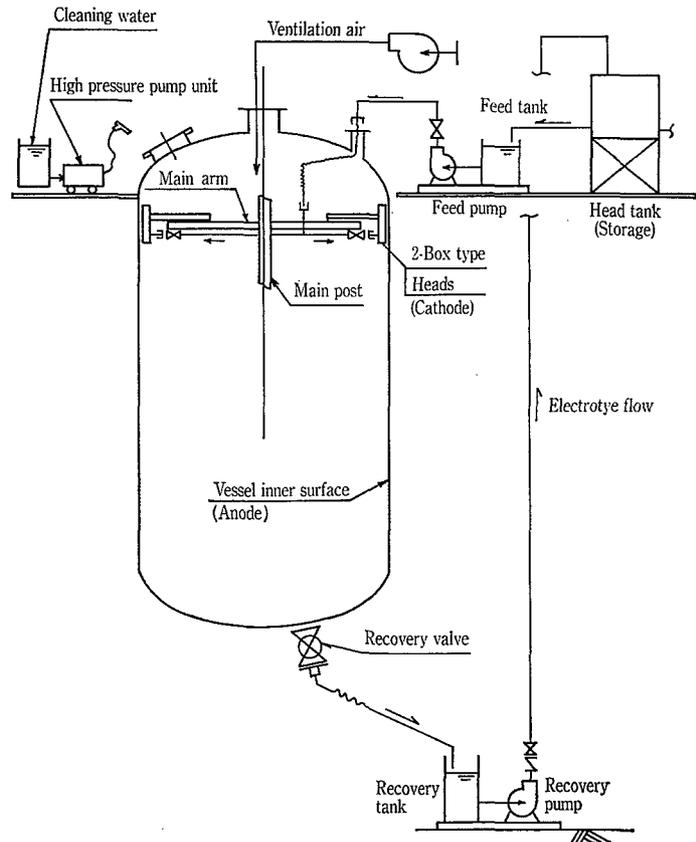
(2) 電解液給液装置

昇降アーム端部に取付けられた電解研磨ヘッドは第8図に示す構成で電解液が給液・回収され循環使用される。

具体的に, 給液タンクからでた電解液は送液ポンプ, 流量調整弁を経て, 電極ヘッドへ給液される。ヘッド電極面より浸出した液は, 反応機壁面をつたって底部排出口より機外の回収タンクへ戻る。回収タンクに所定量の電解液が回収されると上部給液タンクへ送液される。



第7図 マット法現地電解研磨装置構造図  
Fig. 7 Construction of in-situ electropolishing device by Mat method



第8図 マット法現地電解研磨システム図  
Fig. 8 System of in-situ electropolishing by Mat method

### (3) 給電装置

電解研磨のための給電装置は、直流電源の発生装置である整流器の選定と、電解研磨部の電極の設計に要約される。

特に、マット法のように移動電極の場合、その面積、形状、強度、電氣的短縮防止など細やかな配慮が必要である。

ちなみに、今回の整流器は、1次入力側、AC 220 V, 50/60 Hz, 2次出力側、DC 0~12 V, 0~4 000 A, 出力安定化装置付を用いている。

### (4) 手持式電解研磨装置

大型の機械化された装置では電解研磨が施工しにくい場所、たとえば、バッフルサポート、マンホール蓋などは、小型手持式の電解研磨装置も併用して施工することとなる。

本装置は第9図のような構造となっており、手持式電極ヘッドを給液タンク、送液ポンプ、配管、バルブなどが一体化されたユニットからなっている。

### (5) 洗浄装置

電解研磨後の洗浄は、高圧水洗浄によっている。電解研磨後の洗浄方法は種々考えられるが、一般に、電解研磨後の使用目的などによって、使いわけがなされている。

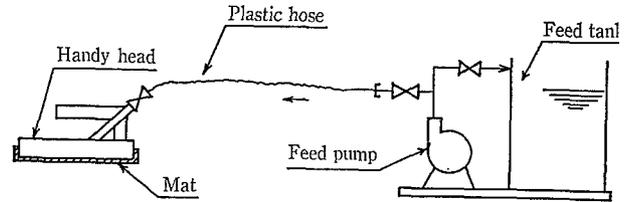
今回においては、高圧水の噴射洗浄を採用した。使用したポンプは、吐出圧力が0~100 kg/cm<sup>2</sup>の可変型である。

#### 7. 2. 2 現地施工手順

現地施工手順は、対象物の大小にかかわらず、7.1.1章で述べた手順と大差はないが、大型対象物では仮設足場の組立、撤去の作業が入ってくる。本作業は、先行する機械研磨や電解研磨および検査作業などとの取合が非常に大切である。

#### 7. 2. 3 現地工程

本工程は客先の要請もあり、最短工程となるように設備、



第9図 可搬式電解研磨装置

Fig. 9 Portable electropolishing unit

および夜勤を含めた人員配置を行った。構成要員は、1台あたり技術スタッフ1名、監督職1名、バフ研磨6名、電解研磨7名、その他検査、電気関連各1名となっている。従って、所要日数は、現地教育、準備、後片付を除き、かなりきつい工程であったが実作業は11日であった。(但し足場の組立、撤去、クレーン作業は除く。)

### むすび

以上、電解研磨の簡単な基本原理とその特長、また、当社における電解研磨の内容および仕様等級、また、現地加工に係る施工法や、施工計画および実施にあたる注意点や、実施例をまとめた。いずれの実施例においても、また他の実績についても客先の高い評価をいただいている。今後、一層の技術向上や自動化率の向上をはかり、ユーザーに対応していく所存である。

#### 〔参考文献〕

- 1) 神鋼ファウドラ-技報 Vol. 31, No. 3 (1987) p. 25
- 2) 神鋼ファウドラ-技報 Vol. 29, No. 1 (1985) p. 17
- 3) 金属表面技術協会編：化学表面加工法

# 最近の水処理設備における計装システム

## Recent Instrumentation System of Water Treatment Facilities



(環)生産部 電気計装課  
尾田 晃 朗  
Akio Oda  
遠山 一 喜  
Kazuki Toyama  
(環)技術部 積算課  
西海 静 男  
Shizuo Nishiumi

Recently, programmable Logic Controller (PLC), or sequencer is applied broadly as control system in each process field.

The PLC systems are adopted widely on our water treatment systems. As one of examples and future prospects, this paper describes the application of controlling and monitoring of process for using the PLC on the demineralization facilities.

### まえがき

近年ますます高度の自動化の要望が多くなって制御も複雑になってきている。機能的には制御のみならず運転状況、データ記録、アラーム発生時の処理など監視に関する機能を強化したシステムを用いて、一層の効率的な運転ができるように考慮する必要がある。シーケンサーとパソコンを組合せた実施例について述べる。

### 1. 概要

現在、電気計装設備のシーケンス制御は、いまだハードワイヤードリレーシーケンスが使用されているが、次の問題点を含んでいる。

- (1) ソフトウェアが固定していて、それを変更するには、ハードウェア（リレーなどの制御機器、配線など）を変更する必要がある。
- (2) 標準化が難しい。
- (3) 制御部品が多様化している。
- (4) 中央への信号取出しに対し、端子などの用意が必要である。

最近ではシーケンサーの性能向上、多機能化に伴い、特に次の項目のメリットを生かしたシーケンサーによる計装化を進めている。

- (1) ソフト（特にシーケンス）が“可変”である。
- (2) リレーシーケンス（ハードワイヤード）に比較して、工数、値段が妥当である。
- (3) 拡張が容易で、かつきめ細かい制御が可能である。
- (4) 中央への情報収集が容易で、通信インターフェースユニットにより、パソコンなどの接続が可能である。

特に当社、水処理装置群（純水装置、圧力式フィルターなど）において、入/出力のう

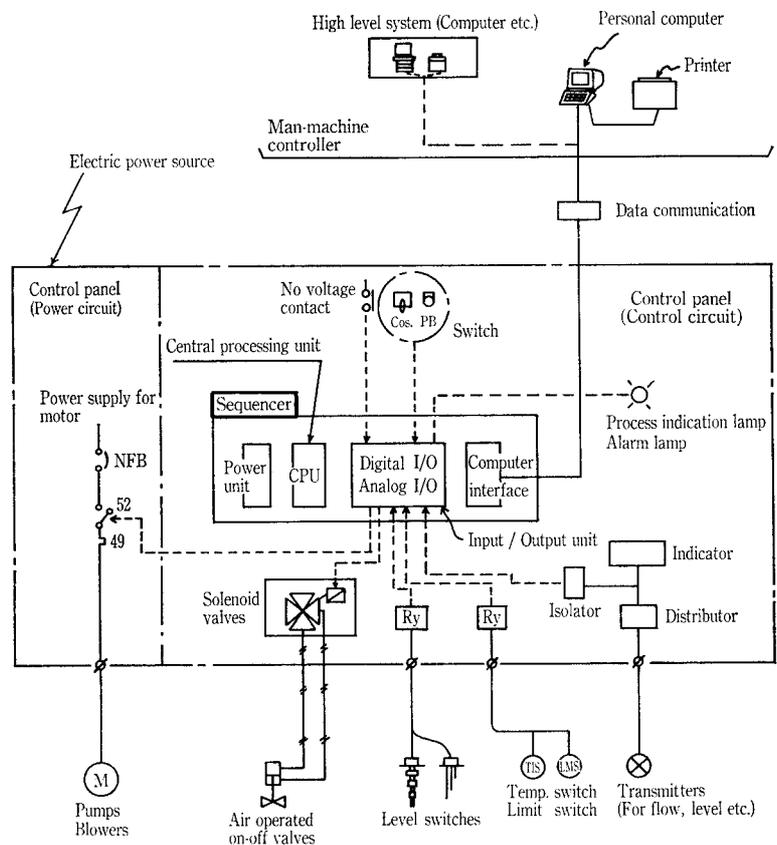
ち出力が多いという特殊性がある。現在シーケンサーは、各規模に応じモデルを選定でき、入出カードの分離・増設（カードを入れるボードを用意しておく）が簡単であることにより、採用がより一層進むのではないかと思われる。

### 2. システム構成

第1図に示すように、シーケンサーは

- ・電源部
- ・CPU (Central Processing Unit: 中央処理装置)
- ・入出力カード (Digital: ON-/OFF など)
- ・リンクユニット

の各モジュールにより構成されている。用途としては



第1図 装置のシステム構成  
Fig. 1 Configuration of sequencer system

**電源部**；シーケンサーの電源を供給する。一般的に入力電源は、AC 100 V/200 V を使用している。

**C P U**；シーケンサーの中核ユニットで、演算、メモリ素子を装備している。ソフト機能の中心部であり、プログラムローダーを接続し、ソフトの書き込み、読み出しをすることができる。

**入出力カード**；リミットスイッチ、レベルスイッチ、操作スイッチなどの入力 (Digital ON/OFF) と、モータ制御、電磁弁などの出力 (Digital ON/OFF) を出すものである。なお、特殊入出力としてアナログDC4~20 mA などの信号をやりとりするアナログ入出力ユニット、高速カウンターユニットおよびパルス出力ユニットなどがある。

**リンクユニット**；オプションなどにより上位機種 (コンピュータ、パソコンなど) と接続して、中央より制御、監視のシステムを構築できる。

シーケンサーを制御部の中心に置き、装置特有なプロ

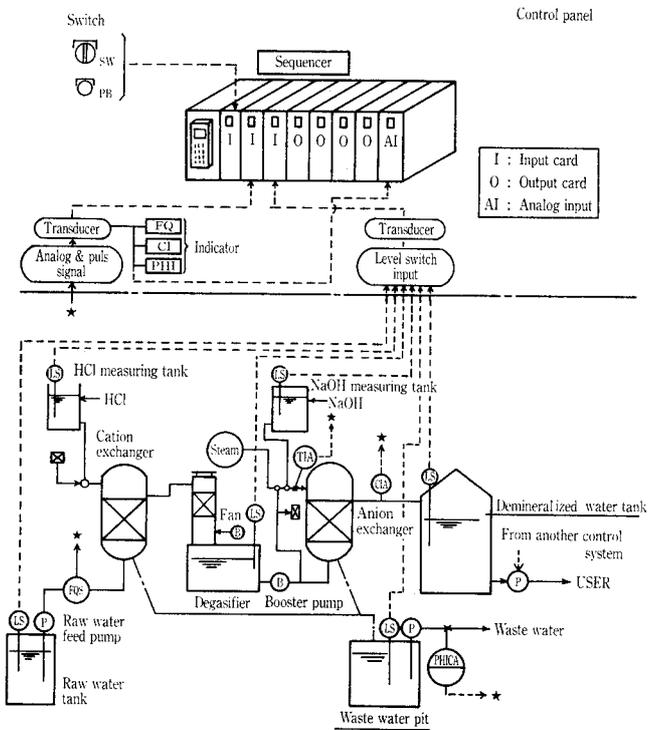
ラム (一般には、リレーシンボル式、ロジックシンボリック) により、操作スイッチ、レベルスイッチ、温度スイッチなどを入力し、ポンプ類のモータ、空気式 ON/OFF 弁用の電磁弁をプログラム (条件制御、タイマー制御、ステップ制御など) に従って、入/切、開/閉を行い、装置の運転を行う。プログラムには“停電”などにより、人間や装置に危害、影響を与えないように、特殊なメモリーの使用を考慮しなければならない。なお、運転状況はランプ、アナシメータを介し、知らされる。プログラム内容は、シーケンサー付属のプログラマー (全体を大きく見たいときは別売のラダープロセッサ) により確認することができる。

またシーケンスの内容および工業計測器のプロセス値などは、現場制御盤に指示すると共に、中央へのリンクを利用して、上位機種 (パソコンなど) により CRT 画面に表示し、プリンターにより、アラームの印字、管理日報、月報の作成をすることができる。

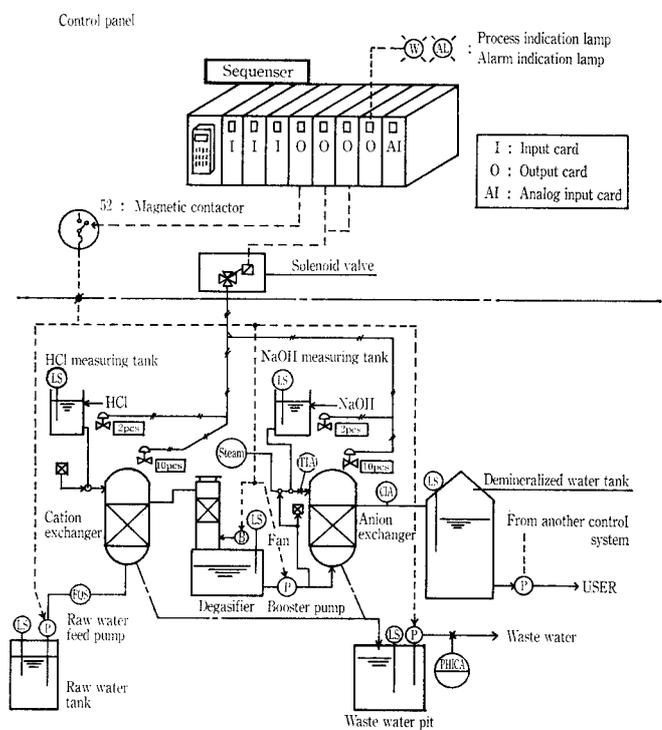
### 3. 2B3T (2 Beds 3 Towers; 2床3塔式) 純水装置への応用例

2B3T 純水装置は、第2、3図に示すように、入出力の取合いが行われている。標準的な装置について実際の入出力を算定すると、

接点入力	スイッチ信号	14~15 点
	レベル信号	15~16 点
	計器信号	5~6 点
	/計	34~37 点



第2図 2B3T純水装置シーケンサー入力  
Fig. 2 Input of sequencer for 2B3T type demineralization unit



第3図 2B3T純水装置シーケンサー出力  
Fig. 3 Output of sequencer for 2B3T type demineralization unit

出力；

モータなど 5~6 点  
電磁弁 24~25 点  
行程, アラーム 35~40 点  
/計 64~71 点

計器入力；

流量パルス 1~2 点  
水質 1 点  
PH 1 点  
/計 3~4 点

以上のように入力よりも出力の多いシーケンスとなっている。本装置は“通水”と“再生”モードの2つの大きな行程で運転している。“通水”モードは純水槽へは水を出さずに、所定時間循環を行い、水質（電気伝導度）を確認して、通水に入る。

通水流量または通水時間、および水質により“再生”モードに入る。“再生”モードに入るときは、NaOH, HCL 計量槽、使用水の保有、および排液槽の受入れ可能などを確認する。再生行程はカチオン塔；おおよそ6~8行程、アニオン塔；8~11行程の各行程からなり、各々ラップしながら行程を進め、最終的に水質を確認し終了する。各行程はレベルなどの条件要素、タイマー、カウンターの時間制御よりなり、原則

的に“再生行程”は前へ戻らない（停電、人為ストップにより）システムを構成している。

本設備をリレーシーケンス（タイマー、補助リレーなどによるハードワイヤード方式）で組上げると、パネル（制御盤）は非常に大きくなり、スペースの小さい所では収めにくい。シーケンサー計装化により、小さいスペースに

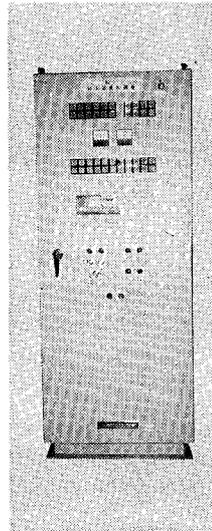


写真1 パネル前面  
Photo 1

Front view of panel

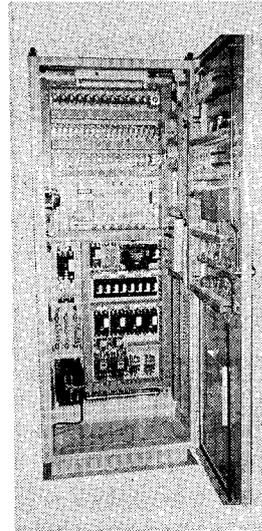


写真2 パネル内部  
Photo 2

Internal view of panel

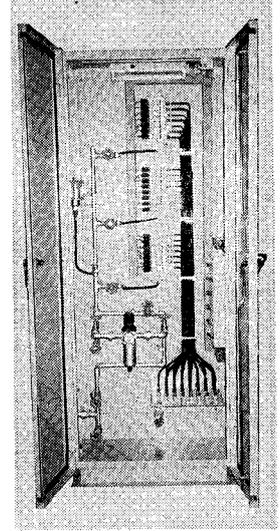
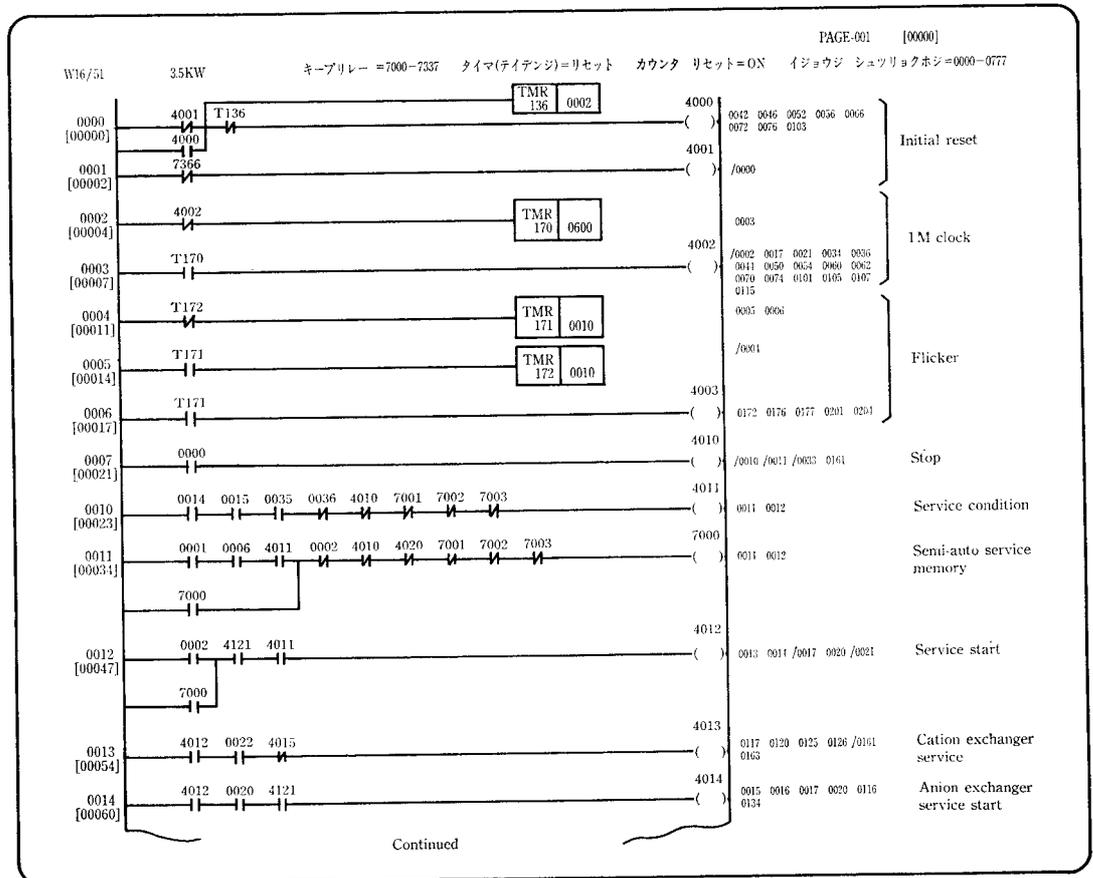


写真3 パネル裏面  
Photo 3

Rear view of panel

第4図  
シーケンサーリフト  
Fig. 4  
Ladder sequence of sequencer



取めることができる。また中央での監視、操作システムを構築することも容易に可能である。実際に現場のみのシステムにて対応したパネル写真を写真1～3に示す。

**写真1** ; パネル前面部を示し、上部より、アラーム表示灯および全体行程、プロセス(レベルなど)の表示灯、モータの電流計、再生表示灯、計器(水質計、流量カウンター)、操作スイッチを示す。

**写真2** ; パネル内部を示し、上部より、アナンシェターリレー、補助リレー、シーケンサー、および下半分は、電源分岐部、モータ駆動用回路部、端子台を示す。尚、右側面には計器群のスイッチを見ることができる。

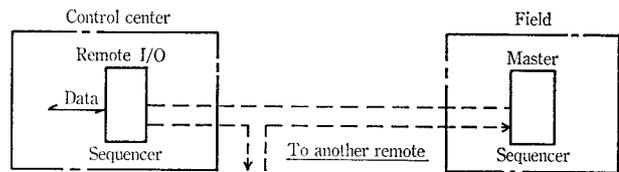
**写真3** ; パネル裏面に電磁弁を収納している。自動運転するための空気式自動弁の開閉を、この電磁弁を作動することにより行っている。自動弁操作の空気源は、コンプレッサー、または工場空気により、所定圧(通常は4 kg/cm<sup>2</sup>)にして送りこまれる。そのためのフィルター付減圧弁、空気圧監視のための圧カススイッチ(左側面)および保守用自動弁開/閉スイッチ(右側面)を取り付けている。

シーケンサーのソフトを第4図に示すが、リレーシーケンスの読める人なら説明書により、誰でも容易に判読することができる。シーケンサーのソフトは通常の停電(1週間位)では、バッテリーにより保持され、異常なく再起動運転することができる。また、万一ソフトが消失しても、コピーしておいたプログラム(テープまたはフロッピーディスクにより保存)をロードすることによって、早急に復帰できる。故障などによるシーケンサー断の対策として、手動運転可能なようにシステムを構築することを原則としている。

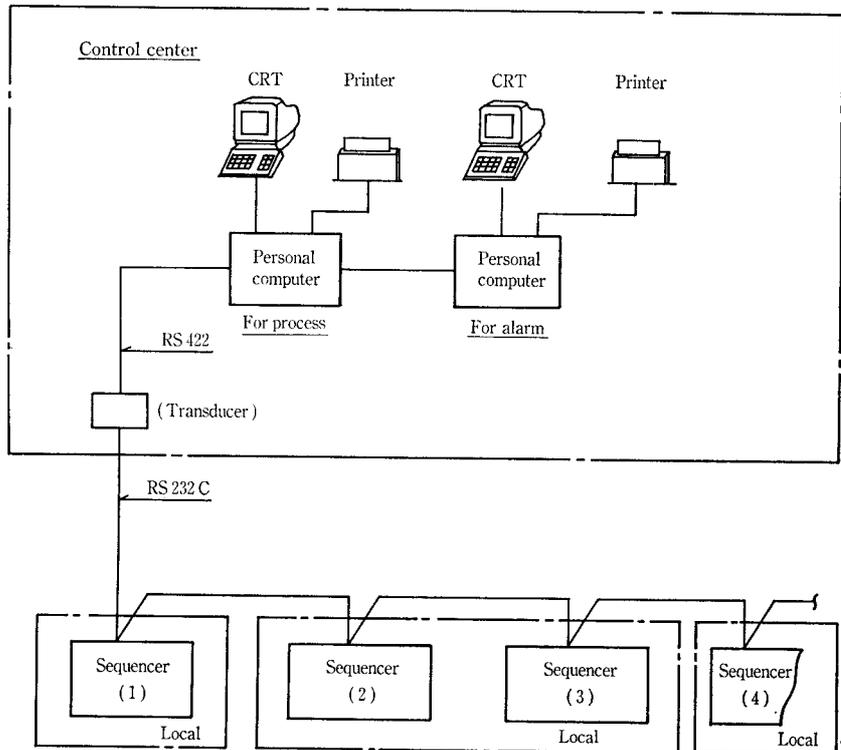
#### 4. シーケンサーより中央へ

シーケンサー現場一括制御について述べてきたが、中央よりデジタルI/Oを受ける方法として、マスター局シーケンサーおよびリモートI/Oシステムによるもの(第5図)がある。

プログラムはマスター局のみにあるが、遠隔にある入出



第5図 マスターおよびリモートI/O  
Fig. 5 Sequencer of master & remote



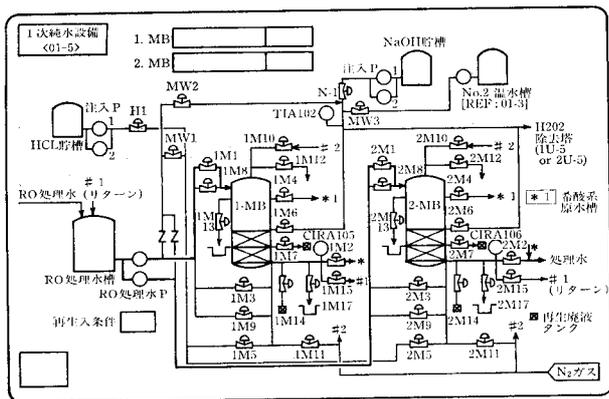
第6図 上位機種との接続  
Fig. 6 Computer system & sequencer

力ユニットの制御をデータリンクにより行うことができるシステムで、分散した遠距離入出力の配線工事の削減を目的としている。中央へのやり取りを行うには有意義である。データリンクは同軸ケーブル、光データリンクにより行うことができる。

第6図に示すように、通信インターフェースユニットを介して、上位システム(コンピュータ、パソコン)に接続し、監視、制御を行うことができる。数台のシーケンサーより情報を送り、パーソナルコンピュータに接続し、CRT、プリンターにより情報を監視している。

本設備は、プロセスおよび警報の監視のために、2系列のラインを設け、次のように管理されている。

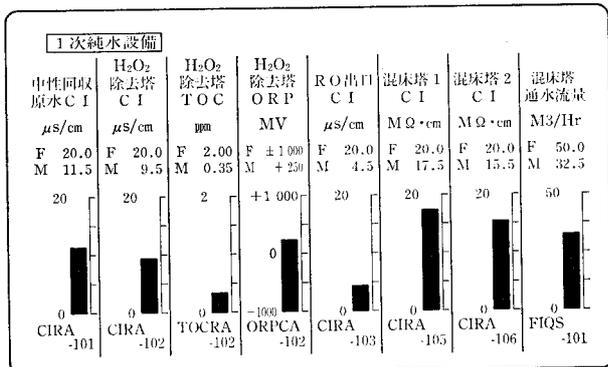
プロセス用; プロセスのフローを数枚の画面に振り分け機器の動作状況(ON……赤, OFF……緑)、装置の運転状況(通水、再生、再生行程の内容)を示している。またプロセスの変量(流量、水質、ORPなど)をモニターでき、かつ、所定時には必要なプロセ



発生日	時刻	アラームNo.	系統	アラーム名
86/5/9	18:08	501	1 W	2次純水設備 動力回路 漏電
86/5/9	18:08	502	1 W	2次純水設備 制御回路 漏電
86/5/9	18:08	503	1 W	2次純水設備 モーター過負荷

**アラーム124** 加圧ポンプ吐出圧 高  
 状況: 1) 加圧ポンプ吐出弁の調節不適切  
 2) 圧力スイッチ(PS-112)の設定値不適切, 又は不良  
 対応: 1) RO装置の各流量が確保されていることを確認しながら, 加圧ポンプ吐出弁とRO濃縮ライン出口弁のバランス調節  
 2) 圧力スイッチ(PS-112)をRO耐圧範囲にて変更及び動作チェック

第8図 アラームサマリー  
 Fig. 8 Alarm summary



上記に示されている画面, プリンター (管理日報, アラームサマリー) について, プリンター出力を参考として第7, 8図に示す。ソフト開発を初期より行ったため時間, 工数がかかったが, 今後の展望を示す一助になれば幸いである。

なお, 当社においても, パソコン (PC-9800) と各種制御ユニット (シーケンサーなど) をリンクさせたエキスパートシステムに近いソフトがある。プロセスモニタ (PMX-98) の名称で, プロセスの運転監視, 制御システム構築用のパッケージソフトである。

一方においては, 各メーカーが市販している, DCS (Digital Distributed Control System) を有効的に組合せ, 当社の永年に渡って蓄積された水処理プラントのノーハウ (Know-How) をいかし, プラントの異常時における判断機能をもたせた, いわゆる初歩的な人工知能 (AI) を組込んだシステムの実績もあり, 今後各方面からの高度な要求に対応できるであろう。

**むすび**

汎用シーケンサーは, 多くの機能を持ち, ますます高性能となっていくと推察される。また一方では, CRT, オペレーションキーボードを備え, 制御監視機能も合わせて装置した一体形のコンパクトシステムが市販されている。今後, 水処理装置のあらゆる分野にそれぞれの特長を生かしたタイプの応用がなされるであろう。コンパクトな設計, 機能性, ソフトの柔軟性などのメリットを生かし, 経済的かつ, 多機能的な当社独自のソフト, ハードの構築に努めていく。

**【参考文献】**

- 1) 神鋼ファウダラー技報, Vol. 30, No. 3 (1986) p. 1

管理日報 1

昭和61年5月31日

時刻	中 性 承 回 収 設 備										命 酸 系			
	1送水流量	3送水流量	総送水流量	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 除去塔 C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 除去塔 I	RO 出口	混床塔 A 量	混床塔 B 量	混床塔 A I	混床塔 B I	処理水流量	中水道回取水	処 理 水 C	処 理 水 I
時分	M <sup>3</sup>	M <sup>3</sup>	M <sup>3</sup>	μS	μS	μS	M <sup>3</sup>	M <sup>3</sup>	MΩ	MΩ	M <sup>3</sup>	M <sup>3</sup>	ppm	μS
22:00	32.2	0.0	32.2	0.24	1.3	1.3	0.0	35.2	0.2	16.4	32.7	0.1	0.22	9
23:00	0.2	1.6	1.8	0.24	1.3	1.3	0.0	33.3	0.2	16.4	0.0	0.19	9	
0:00	0.1	0.0	0.2	0.23	1.4	1.3	0.0	33.9	5.4	16.4	0.0	0.28	8	
1:00	0.2	1.5	1.7	0.24	1.3	1.3	0.0	34.0	3.4	16.4	0.0	0.25	8	
2:00	0.1	1.5	1.7	0.24	1.3	1.3	0.0	34.6	1.3	16.4	0.0	0.07	8	
3:00	0.3	6.0	6.3	0.24	1.3	1.3	0.0	33.8	10.3	16.5	0.0	0.00	9	

第7図 プロセス監視  
 Fig. 7 Monitoring of process

スの状況を管理日報として, プリンターに出力し, できるだけ人の手間がかからないようになっている。

アラーム用; 運転における各アラームの発生日, 時, アラームNo., および内容をCRT表示すると共にプリンターにより出力している。アラームの対処方法は, アラームNo.にて読み出すことにより, アラームの状況, 対応がCRTに表示され, 取扱説明の一助となっている。

# 超純水製造の新技術

## New Technologies of Ultrapure Water Treatment System



(環)技術部 宝月章彦  
Akihiko Hogetu  
(環)技術部 計画第3課 牛越健一  
Kenichi Ushikoshi

Shinko-Pfaunder has concluded a license agreement and distributorship agreements with Arrowhead Industrial Water Inc. U.S.A. on three unique technologies.

They are double pass RO system (II PLP) producing 1~5 MΩ·cm pure water by only two pass thin film composite RO systems, special sanitization system for point of use distribution loop (Trizone) injecting very low level ozone, ion exchange resin conditioning system (Oxitech) by 184.9nm ultra violet destructing TOC after resin regeneration.

By combination of Shinko-pfaunder's own technologies and these new three technologies we have developed the most highly polished ultrapure water producing and well systemized ultrapure water conditioning system for 4Mbit ULSI production.

### まえがき

産業のコメといわれる半導体産業はここ2-3年のリセッションがあったものの急速な成長を続け、今や日本の基幹産業としての立場を確立している。半導体製造技術の進歩はとどめを知らぬものがあり DRAM ベースにおいても、256 K ビットから 1 M ビットへと主流が交代しつつあり、ここしばらくの間に 4 M ビットへと移行しようとしている。こうして急速な半導体製造技術のイノベーションと共に半導体製造に用いられる用水、すなわち超純水のグレードも、さらに高度なものが要求されている。

当社はかねてより超純水製造設備を手がけ、これらの要求に応えるべくたゆみない努力を続けてきた。近年になり従来の技術の基礎のもとに、0.07 μm の水中微粒子を計測できるナノライザー、モジュール化超純水装置ピュアカプセル、超高効率イオン交換装置、水溜のないユースポイント配管システム、排水回収クロズド化装置、プロセスモニタリングソフトその他の独自技術を開発し、大幅な超純水製造装置技術の向上を成し遂げている。

ここで、さらに一層の技術的飛躍をするべく、このほど米国にてこの分野で指導的な立場にあるアローヘッド社 (Arrowhead Industrial Water, INC.) と技術・販売提携を行い、同社のユニークな技術として注目を集めているダブルパス RO システム (II PLP)、常温滅菌システム (Trizone)、イオン交換樹脂 TOC 低減システム (Oxitech) の3技術の製造・販売を行うことになった。

当社独自による既存技術と共に、新たに導入したアローヘッド社の技術を合理的に組合せることにより、最も高純度な超純水を製造できる合理的な超純水システムを完成した。ここにアローヘッド社の技術を紹介すると共に、新しい超純水装置について概説する。

### 1. アローヘッド社よりの導入新技術

アローヘッド社は米国で最大手の超純水装置メーカーである。同社は米国内に数カ所の拠点をもち、米国半導体メーカーに対する超純水製造装置の供給と樹脂再生を含むメンテナンスサービスを行っている。このほど、同社は半導体用超純水装置分野で画期的な新技術を開発・販売している。当社はかねてより同社の新技術に注目していたがこのほど同社との間で、技術・販売提携に関する合意が成立し同社

技術の導入が実現した。これらは次に説明する3つの主要技術より成立している。

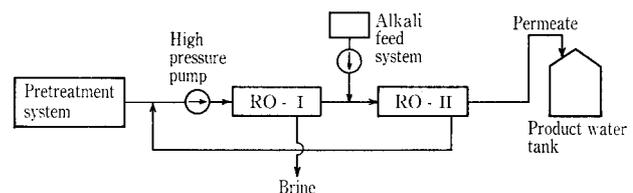
#### 1.1 ダブルパス RO システム (II PLP)

ダブルパス RO システムは低圧複合膜を2段シリーズに通すことにより、RO のみにより連続的に超純水を得ることを可能にしたシステムである。

本プロセスはナイロン系低圧合成複合膜を、1台のポンプで透過水シリーズに接合し処理を行い、1段目の RO と2段目の RO の間にアルカリを注入し処理することを特長としている。

一般に低圧複合膜は通常の 100~200 μS/cm 以上原水の処理において 98~99 % の高い脱塩率を持っている。しかし、これらの水の RO 処理水、すなわち数 μS/cm の水に対して再び RO 処理をしても処理水電気伝導度はあまり改善されず、高度な純水を得ることはできない。この原因は完全には究明されていないが、ガス体で溶解する CO<sub>2</sub> を RO 膜がほとんどフリーで通過させてしまうことや、膜表面の荷電特性によるとされている。

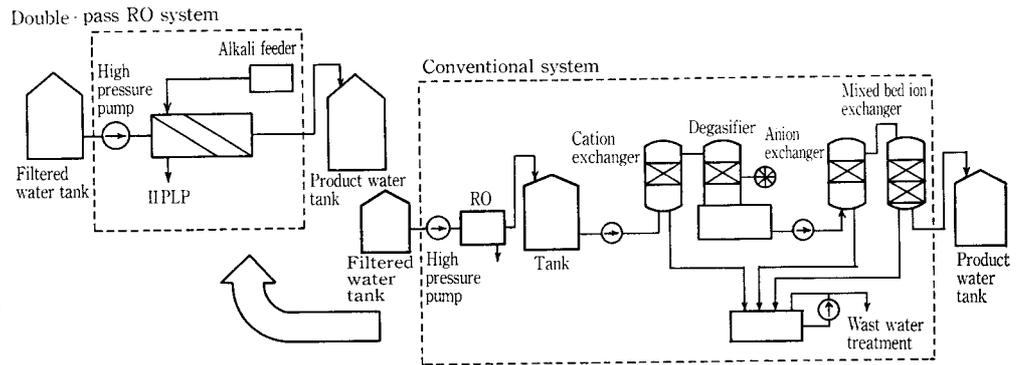
ダブルパス RO システムは、1段目の RO 透過後残存する CO<sub>2</sub> ガスをアルカリ注入による pH 上昇により HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> といったイオン状に変換し、2段目の RO により除去可能なものにすると共に、pH 変化による膜特性の変化などにより、CO<sub>2</sub> のみならず、TOC、シリカなどの除去率を高めるよう考えられたものであり、すでに米国における特許が成立し、日本にも特許申請がなされている。ダブルパス RO システムのフローシート例を第1図に示す。各段の RO は低圧合成膜のためネットの駆動圧力は、15 kg/cm<sup>2</sup> でよく、加圧ポンプは中圧 RO と同様に 30 kg/cm<sup>2</sup>



第1図 ダブルパス RO フローシート

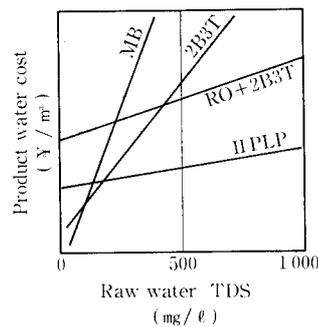
Fig. 1 Typical flow diagram of double-pass RO system (II PLP)

第2図 従来法とダブルパスRO使用フロー比較  
 Fig. 2 A comparison between double-pass RO system (II PLP) and conventional system



第1表 ダブルパスROシステム処理水質  
 Table 1 Product water quality by double-pass RO system (II PLP)

Item	Units	Raw water	Permeate of RO-I	Permeate of RO-II
Conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}$	200	5	0.4
Resistivity	$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	0.005	0.2	2.5
TOC	$\mu\text{g}/\ell$	3000	50-100	10-30
Particle	PCS/ml ( $>0.2\ \mu\text{m}$ )	$2.0 \times 10^5$	$3.0 \times 10^2$	$5.5 \times 10$
SiO <sub>2</sub>	mg/ $\ell$	30	1.5	0.01



第3図 従来法とダブルパスRO使用の経済比較  
 Fig. 3 Product water cost and raw water dissolved solid in comparison with double-pass RO system and other conventional systems

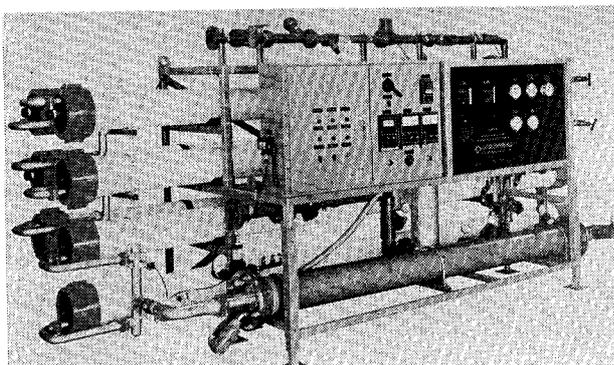


写真1 ダブルパスROシステム  
 Photo 1 II PLP double pass RO system

程度で十分である。回収率も2段階ROの濃縮水を1段階ROの入口に戻すことができるために、1段階ROと同じように60~80%をとることができる。

第1表にダブルパスROシステムによって得られた水質の一覧表を示す。本表によると処理水として2.5 M $\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗値を得ているが、一般に1~5 M $\Omega\cdot\text{cm}$ の処理水比抵抗値を期待することができる。比抵抗値のみならず、微粒子数、TOC、シリカなどにおいてもRO1段階処理水に比較して大幅に良い水質が得られている。

このように高純度な純水をROのみにより得られることにより、2床3塔型または混床型イオン交換装置のように再生を必要とするバッチシステムを必要としなくなった。こうして、取扱いのめんどろな再生薬品が不要となると共に、故障をおこしやすい再生システムや、再生排液の処理装置、さらには再生中の水を補給するための水槽まで省略することができ、システムが非常に単純化し省スペース、

省薬品、省メンテナンスのシステムが実現化した。

第2図にダブルパスROシステムと従来の方法とのフロー上の比較を示す。このようにシステムが非常に単純化される。

ダブルパスROシステムの実現化と共に超純水装置の1次純水装置は、従来のRO+再生型イオン交換の方式は、本方法におきかえることができ、システムシンプルデザインを可能にしただけでなく、1次純水々質を大幅に向上させることができた。1次純水比抵抗として10 M $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が求められる場合には、ダブルパスROシステムの後に非再生ポリシャを設置すれば容易に目的の比抵抗値を得ることができる。

第3図は造水コストと原水塩濃度との各方式の特性を示しているが、ダブルパスROシステムを用いた場合の経済効果が概念的にわかる。もちろん計装の度合などによりコストは変化するが、ダブルパスROシステムは広い範囲にわたり経済的に有効なシステムであることがわかる。

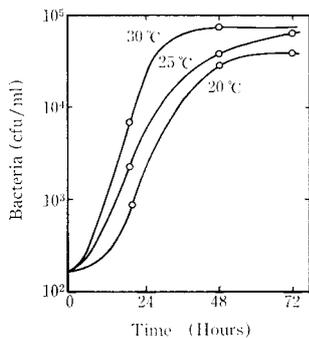
ダブルパスROシステムはこうした超純水の分野のみならず、無菌水製造用、ファインケミカル用、ボイラ給水システム用として高度な純水を要求される広範囲な分野で応用が可能である。本システムは3年前に実用化され、米国で既に20数件の実績を持ちその優秀性がみとめられている。

写真1にダブルパスROシステムの写真を示す。

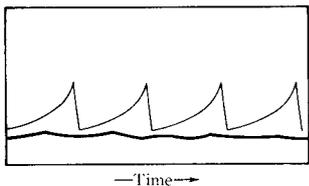
### 1.2 常温滅菌システム (TRIZONE)

トライゾーンシステムと呼ばれる常温滅菌システムは、半導体用超純水供給システムにおけるバクテリアによる問題を、一気に解決する画期的な方法である。

半導体用超純水は極限にまで純度の高められた水である。にもかかわらずバクテリアの増殖をとめることができ



第4図 超純水中における生菌増加  
Fig. 4 Propagation of bacteria in ultrapure water

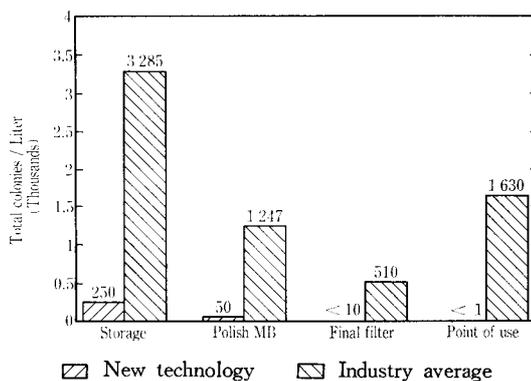


第5図 超純水配管ループにおける生菌数 (O<sub>3</sub>による連続殺菌と間歇殺菌)  
Fig. 5 Comparison between continuous versus periodic sanitization effect on bacteria levels-High purity D.I. system

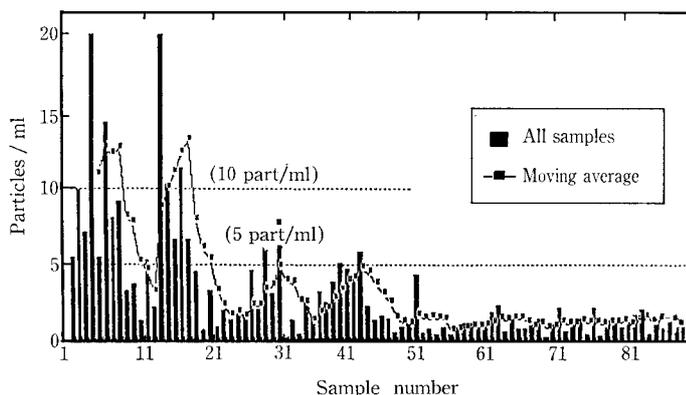
ず、超純水中に生息するバクテリアは第4図に示すように短時間に増殖してしまう。またより完全なフィルターや限外ろ過が開発されても2次側での増殖を防止できない。このためバクテリアの問題は従来より超純水システムにおいて最もめんどろな問題であった。さらにユースポイントにおける超純水中の微粒子の80%以上が、バクテリアと何らかのかかわりのある有機性コロイドであることが知られている<sup>2)</sup>。

トライゾーンシステムは半導体ウエハメーカーである米国モンサント社が、自社製造ラインにおいて長年のテストの後に開発したプロセスで、その技術の実施権がアローヘッド社に委託されたものである。

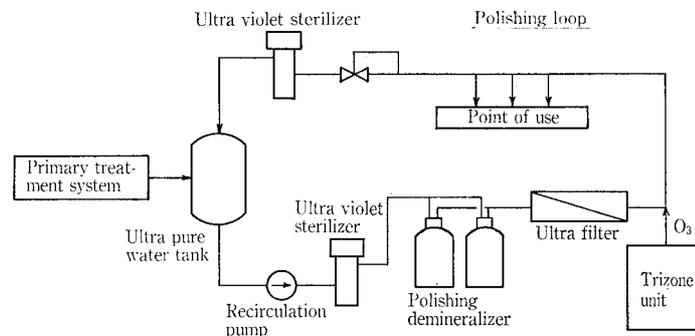
トライゾーンシステムは、超純水装置出口にごく微量の純オゾンを実連続的に注入する方法であるが、半導体の製造に悪影響を与えることなく、系内のバクテリアを殺し、ユースポイントを含め、すべて超純水のゆきわたる範囲において殺菌状態を保持することができる。このシステムを用いることにより、今まで必要としていた過酸化水素や熱水による定期的な殺菌作業を必要とせず、工場の連続稼動が可能となると共に、系内のバクテリア数を常に最少に保つことが可能である。こうしてガスなどと同じように、超純水の水質を常にコンスタントな条件に保つ、半導体製造のクリーン度の管理ベースを作ることができるようになった。第5図<sup>3)</sup>に従来のような定期的な殺菌法による不安定な超



第6図 トライゾーン法使用と従来法との生菌数差  
Fig. 6 Industry averages and Trizone bacteria

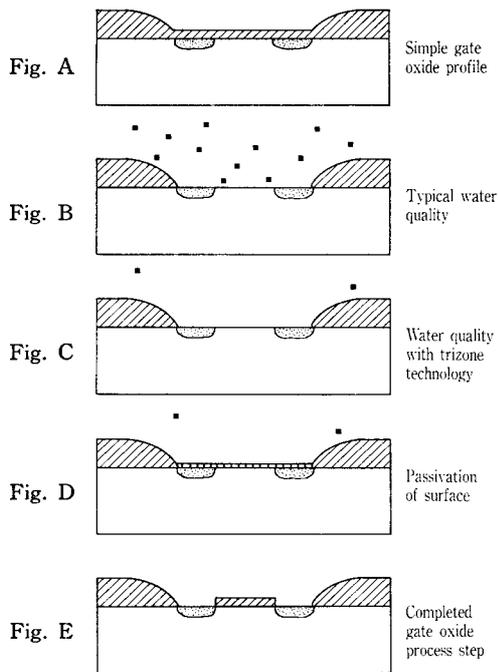


第7図 トライゾーン法採用による微粒子数変化  
Fig. 7 Particle results utilizing Trizone system



第8図 トライゾーンシステムフロー  
Fig. 8 Flow diagram of ultrapure water treatment system with Trizone system

純水々質の推移と、トライゾーンシステムの採用による安定した水質の状況を示す。第6図<sup>4)</sup>にトライゾーンを採用した場合の各ポイントにおけるバクテリア数の実績を示す。本法の採用により超純水装置出口のみでなく、ユースポイントそのものにおいても、バクテリアをこのような低レベルにコントロールできることがわかる。第7図<sup>5)</sup>に既設の超純水システムに本システムを採用し水質の向上する経過を示す。図よりわかるように本システムを用いることにより、バクテリアのみならず、これに伴う微粒子も低減し、微粒子数もきわめて低いレベルに保つことができる。本システムを採用し安定した水質を得るまでの期間は、既設の設備の状況によるがおおむね1~2週間である。



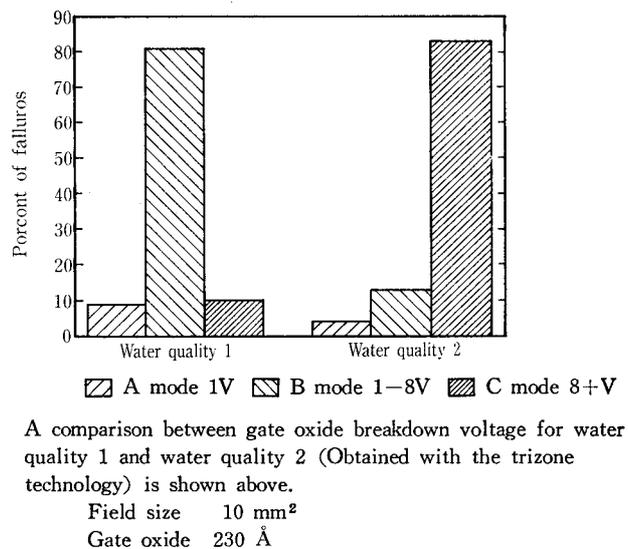
第9図 半導体製造プロセスでのトライゾーン法の効果  
 Fig. 9 Effect of Trizone process on semiconductor device processing

第8図に本システムを採用した典型的な2次超純水装置のシステムフローを示す。トライゾーンシステムにより純オゾンが2次純水装置出口に連続注入される。超純水槽がオゾンに耐える材質でない場合には、リターン部に紫外線殺菌器を設置しオゾン分解して超純水槽にリターンさせれば良い。PVDFライニングのようなオゾンに耐える材質のものが用いられている場合にはこの必要はない。

微量オゾン注入することによる半導体製造への影響は、綿密な前検討がなされており問題のないことが確認されている。第9図<sup>6)</sup>にトライゾーンシステムによるオゾン注入した場合のシリコンウエハに対する挙動を図解している。シリコンがエッチングされたあと、表面はきわめて活性な状態にあり疎水性であることにより水中に汚染物を含む場合、たちまちウエハ表面に汚染物が付着する。(Fig.-B)しかし本法によるオゾンの存在下においては、水中の汚染物が相対的に少ない上に (Fig.-C)、活性化されたシリコンウエハ表面にすぐに酸素の単分子膜が形成される。この膜は親水性であり、水中の汚染物質がウエハに付着するのを防止する役割を持つ (Fig.-D)。即ち、本システムにより2重の意味でウエハ表面の清浄化に役立つ技術であることがわかる。

第10図<sup>7)</sup>に本法を用いた水 (Water quality 2; 微粒子 <20 個/ml, >0.2 μm/TOC <20 ppb/バクテリア <2 cfu/100 ml) を用いた場合と水質管理のいきとどいていない水 (Water quality 1; 微粒子 500-1000 個/ml, >0.2 μm/TOC 100-150 ppb/バクテリア 500 cfu/100 ml) を用いた場合のゲート酸化膜破壊電圧の分布の差を示す。こうして本法を用いた超純水により製造した場合の方がはるかに良好な品質を示すことがわかる。

トライゾーンシステムを採用するに当り必要な場合半導



第10図 トライゾーン法のゲート酸化膜破壊電圧  
 Fig. 10 Oxide breakdown data before and after water change

第2表 超純水と半導体製造プロセス  
 Table 2 Ultrapure water steps in semiconductor processing  
 2.0 μm CMOS process-10 masking layers

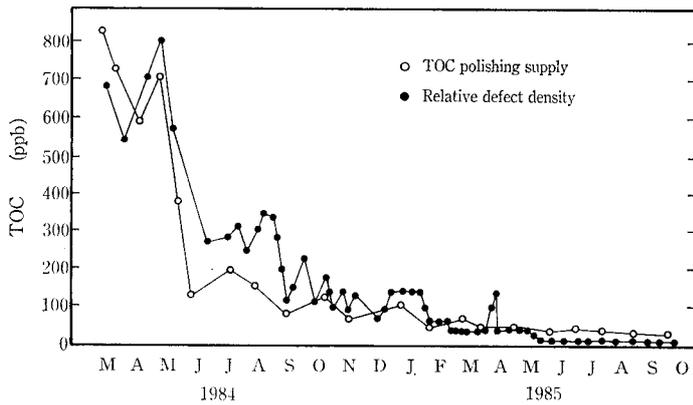
	Number of process water steps	Compatible oxidative process steps
Masking (dry/wet)	38	29
Oxidations (pre/post cleans)	16	16
Pre-deposition cleans or rinses	9	9
Others (scrubs, etc.)	8	4
Total	71	58

58/71=82%

80 to 85 % of all manufacturing steps that either precede or follow an ultrapure water rinse step are chemically compatible with an oxidative process.

体製造プロセスを十分チェックし、製造工程に支障のないことを確かめるのが良い。第2表<sup>8)</sup>に CMOS における製造プロセスの分類を示す。この表より明らかなように、製造プロセス71ステップ中58ステップ、即ち82%までが酸化プロセスにかかわりオゾン注入により問題が生じないことが確認されている。残りのプロセスについては、トライゾーンシステム採用の予備調査として、各プロセスの入口にオゾン注入、問題の有無の確認を行うことができる。その結果もオゾンが問題となるプロセスがある場合には、そのプロセス入口の超純水ラインに小型紫外線殺菌器を組み込むことによりオゾンの分解が可能であり、無オゾン水を供給することができる。

トライゾーンシステムの採用に当っては超純水に接する配管、ホース、部品などの耐オゾン性を考慮する必要があるが、PVDF、PTFEのようなふっ素系樹脂、ステンレスなどは十分な耐食性がある。PVCについては注意を要するが4年間以上使用されて問題ない例も報告されている。



第11図 超純水TOCレベルとIC不良率  
Fig. 11 TOC vs. relative defect density

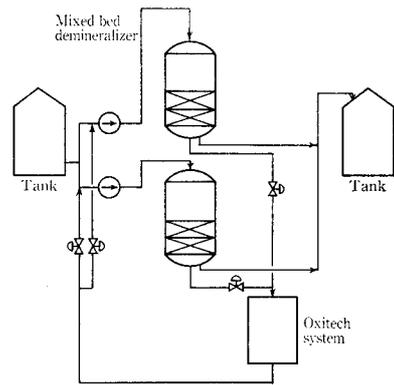
トライゾーンシステムは開発したモンサント社を始め、米国有数の半導体大手メーカーに採用され、現在 1 M bit クラスのラインでも実動が始まった。本法の基本特許が本年6月に米国で成立し日本特許も申請されている。

1.3 イオン交換樹脂TOC低減システム (OXITECH)

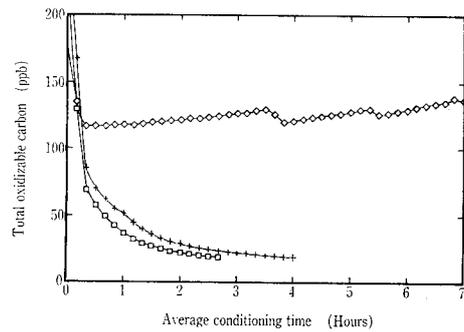
半導体の集積度が上るにつれて、超純水のTOCレベルは重要な問題となってきている。TOCの半導体の歩どまりに対する影響について、1986年 General Electric 社が発表している (第11図)。

イオン交換装置は水中のTOC成分を吸着する能力を持ち、再生時に脱着される。しかも再生後TOCの流出が続き再生直後では数百 ppb に達する。この流出するTOCは以後の超純水系内でTOCを増大させる。

オキシテックシステムは 184.9 nm の波長の紫外線を出す低圧紫外線殺菌装置を用い、この再生直後に流出するTOCを循環しながら酸化分解し、TOC流出を 20 ppb 以下にまで低減させてからサービスに供する。第12図にこのシステムのフローを示す。また循環と共にTOCが低減してゆくデータを第13図に示す。この図よりわかるように、



第12図 オキシテックシステム  
Fig. 12 Oxitech system



□ Used resin + New resin ◇ Untreated resin

第13図 オキシテックシステムによるイオン交換樹脂コンディショニング

Fig. 13 Oxitech resin conditioning

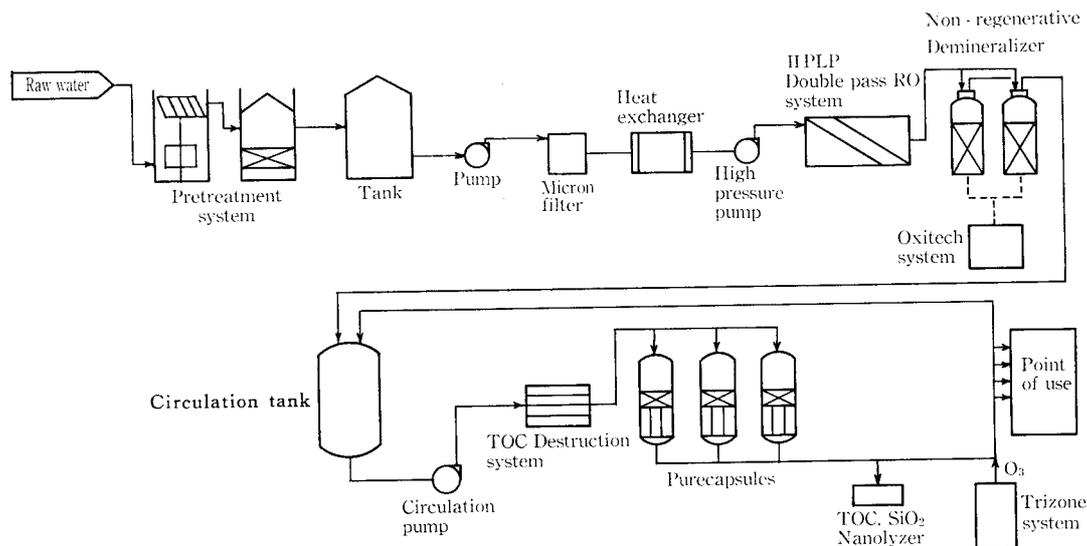
再生後の混床塔をオキシテックシステムで処理することにより2-3時間後に流出するTOCレベルが 20 ppb 程度となり通水できるようになることがわかる。

オキシテックシステムはこうして超純水装置内にある再生型イオン交換装置および非再生型イオン交換装置に用いることに加え、非再生型イオン交換装置の樹脂を再生供給する樹脂再生工場にて使用することも有効である。樹脂再

第3表 超純水々質

Table 3 Table of ultra pure water analysis

Parameters	Country & Grads	Standard in Japanese Industry		SEMI 1986		ASTM 1983	Shinko-Pfaudler's target for 4M bit DRAM
		1M DRAM	4M DRAM	Attain-able	Accept-able	Type E-1	
Resistivity	(M-ohm.cm/25°C)	> 17.5	> 18	18.3	17.9	18 (90% of time) 17 min.	> 18.2
TOC	(ppb)	< 50	< 30	20	50	< 50	< 5-10
Particle	(pcs/ml)	< 10 < 30	< 1 < 10	0.5	1	< 2	< 1 < 20
Particle size	(μm)	(0.2)(0.1)	(0.2)(0.1)	(-)	(-)	(1.0)	(0.2)(0.07)
Live bacteria	(CFU/100 ml)	< 1	< 0.5	0	6	< 1/ml	< 0.1-1.0
Total silica	(SiO <sub>2</sub> , ppb)	< 5	< 3	3	5	< 5	< 1
Dissolved oxygen	(O, ppm)	< 0.1	< 0.05	-	-	-	(< 0.05)
Sodium	(Na, ppb)	< 1	< 0.1	0.05	0.2	< 1	< 0.01
Potassium	(K, ppb)	< 1	< 0.1	0.1	0.3	< 2	< 0.01
Copper	(Cu, ppb)	< 1	< 1	0.002	0.1	< 1	< 0.01
Zinc	(Zn, ppb)	< 1	< 1	0.02	0.1	< 5	
Iron	(Fe, ppb)	< 1	< 1	0.02	0.1	-	
Chromium	(Cr, ppb)	< 1	< 0.1	0.02	0.1	-	
Manganese	(Mn, ppb)	< 1	< 0.5	0.05	0.5	-	
Chloride	(Cl, ppb)	< 1	< 1	0.05	0.2	< 2	
Residue	(ppm)	-	-	0.1	0.3	< 10	



第14図 超純水装置フローシート  
Fig. 14 Flow diagram of ultrapure water treatment system

第4表 GOLD EP 溶出テスト  
Table 4 Leach-out data of Gold EP Unit: mg/m<sup>2</sup>

	GOLD EP	PFA	PVDF	PEEK
TOC	0.025	4.8	17	3.5
Na	0.0007			0.15
K	0.003			0.07
Ca	0.012			0.113
Cl	0.0013			0.11

◦ Test conditions 80 °C, 5 days  
◦ PFA, PVDF, PEEK leach out data  
Proc. 9th international Symp.  
contamination control, Los Angeles, Sept. 1988  
selection of plastic piping material for ultrapure water  
by Koichi Yabe etc. (Converted to 5 days)

生工場で再生された樹脂はオキシテックシステムで低TOC流出型イオン交換樹脂とコンディショニングしたのち使用に供するのがよい。

本システムは米国および日本特許申請中である。

## 2. 当社の4Mbit対応超純水装置

4Mbit DRAM対応の水質は今までにない高純度の水質が要求されている。当社は当社独自の技術にアローヘッド社の新技術を最も効果的に取り入れることにより、最も高純度で効率的なシステムを完成した。第3表に日本におけるLSIの水質の参考値、米国の基準値および当社の新システムによる超純水々質の目標値を示す。

第14図に当社の4Mbit対応超純水装置のフローを示す。原水は水質の特性にあった前処理で除濁処理されたのち、ミクロンフィルターにて大きな粒子の流入を防ぎつつ熱交換器にて温度が一定に調節され、高圧ポンプにて約30kg/cm<sup>2</sup>に加圧されてダブルパスROシステム(HPLP)にて処理される。HPLP処理水の比抵抗値は1~5MΩ・cmであるので、非再生型ポリッシャーを通して17~18MΩ・cmの1次純水を得る。2次純水装置において、まず低圧UV装置によりTOC分解を行い、さらにモジュール型超純水

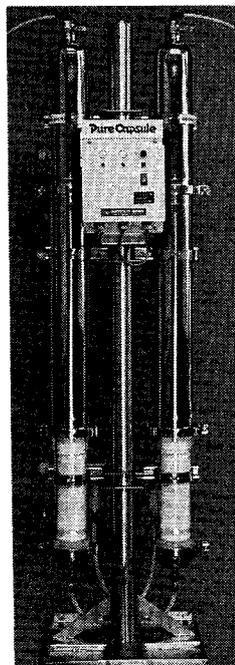


写真2 ピュアカプセル  
Photo 2 Pure capsule

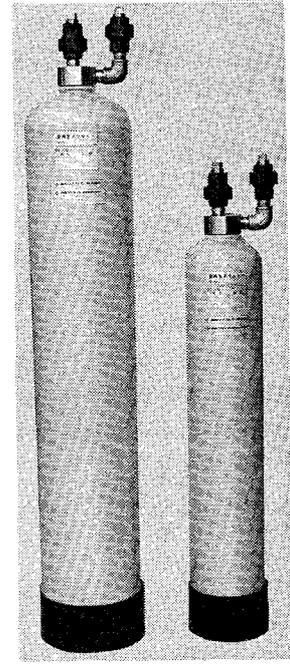
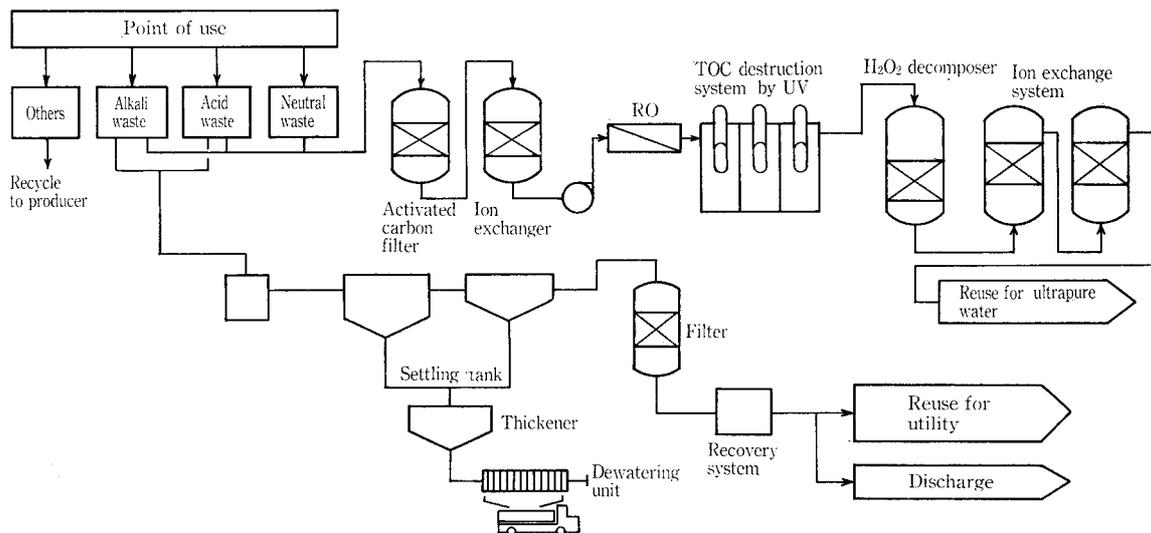


写真3 非再生ポリッシャー  
Photo 3 Polishing demineralizer

装置ピュアカプセルによりポリッシングの後、ユースポイントへ送り一部循環される。系内にて用いられる非再生型ポリッシャーの樹脂は、再生工場・樹脂工場において、または超純水装置サイトに設置されたオキシテックシステムにより、コンディショニングされたTOC流出のないものを用いる。更に、二次超純水装置出口にトライゾーンシステムを設置し純オゾンを注入することにより、ユースポイント配管系を常に殺菌状態に保持する。

また当社はステンレス鋼を電解研磨した後特殊な不動態化処理することにより、超純水による溶出を極限にまで低下させることのできるGold EP処理技術を確立している。同処理による温超純水への溶出データを第4表に示す。こ



第15図 排水処理/回収装置フローシート  
Fig. 15 Flow diagram of waste water treatment and reclamation system

の表よりわかるように GOLD EP 処理された材質は従来の合成樹脂に比して2~3ケタのオーダーで溶出が少なくおさえられることがわかる。

当社の4 M bit 対応超純水装置特長をまとめると次のようになる。

- (1) シンプルデザインによる4 M bit 対応水質をクリアする超純水製造システム
- (2) ダブルパスROシステム(II PLP) 採用により、連続システムで高純度1次純水を製造し、かつ処理水TOC, シリカ, 微粒子の低減とゼロ再生廃水化を実現
- (3) 常温滅菌装置(TRIZONE)の採用によるユースポイント配管システムの常時滅菌。従って熱水, 過酸化水素殺菌などの定期的なメンテナンス作業の省略により工場の連続稼働可能
- (4) モジュール化2次純水装置(ピュアカプセル)の採用による装置のシンプル化, 省スペース化
- (5) 紫外線によるTOC低減システム(OXITECH, 低圧UV)の採用によりイオン交換樹脂からのTOC流出防止, 低TOC処理水
- (6) 0.07 μmの微粒子をオンラインで計測する微粒子計測装置(NANOLYZER), プロセスモニタリングソフト(PROCESS MONITOR)を用いた計測監視システム

ム

- (7) GOLD EP (ステンレス低溶出化処理材) など低溶出材料の選定使用

以上のとおり当社の4 M bit 対応超純水システムは多くの特長を持ち厳しい水質要求に応えることができる。

写真2にピュアカプセル, 写真3に非再生ポリシャの写真を示す。

なお参考に第15図に当社の排水処理・排水回収システムのフローを示す。こうして当社は超純水・排水回収・排水処理のトータルシステムを効率よく設計することができる。

### むすび

発展し高度化する超純水の水質要求に対し、当社は長年の経験にもとづく独自技術の上に、アローヘッド社のユニークな新技術を加えることにより優れた超純水システムを完成した。こうした技術はさらに万全のサービス体制により支えられている。超純水装置の新規建設計画および歩留向上のための既設超純水装置の改善に当り、当社の超純水装置の特長をご理解いただき、お役に立てていただければ幸甚である。

### 【参考文献】

- 1)~8) アローヘッド社技術資料より

# 上水の高度処理技術

## Advanced Treatment in Drinking Water



(環)技術部 技術課 伸  
西尾 弘 Hironobu Nishio  
技術開発本部 南家 捷成 Toshinari Nanke

The  $K_{La}$ , nitrification and taste and odor removal in biofilm filtration, are investigated. Results of these tests are as follows;

- (1)  $K_{La}$  depends on the size of the holes of air dispersion system and  $U_{Lo}$  and doesn't depend on the packed particle size of media
- (2) In nitrification, 8100 (cal/mol) of Activation energy value was observed under the correlation of Arrhenius plot.
- (3) In removal of taste and odor, 50% removal of 2MIB, 65% removal of geosmin and 85.4% removal of Eumycetes were obtained.

### まえがき

最近、水道原水の富栄養化、汚濁が進行し、従来の浄水システム（凝集→沈澱→砂濾過）では微量有機塩素化合物やかび臭などへの対応が困難になってきている。このために水道事業体では、オゾン+活性炭、生物処理といった高度処理に対する実験、導入の動きが見られる。特に生物処理においては、緩速濾過（生物膜処理）処理水の良さが最近見直されている。当社は、この生物膜処理に多孔質の充填材を使用し、急速濾過池と同様な処理様式をとる生物接触濾過を水道原水の前処理（アンモニア性窒素、かび臭の除去）とする実験を行ってきたので、ここに現在までの知見を報告する。

### 1. 生物接触濾過における酸素移動係数( $K_{La}$ )

生物処理において、その装置の持つ酸素溶解能力を把握しておくことは肝要である。この酸素溶解能力を示す尺度として酸素移動係数（以下、 $K_{La}$  と略）が上げられ、また濾過槽内の流動状態の良否を示す指標とも考えられ重要である<sup>1)</sup>。

#### 1.1 実験方法および実験条件

実験には、 $\phi 300 \text{ mm} \times 2600 \text{ mmH}$  の塩ビ製カラムを使用し、これに平均粒径が 4 mm, 8.5 mm, 11.7 mm の多孔質充填材を 1500 mm 充填した。第1図に実験フローを示す。

$K_{La}$  測定に使用した反応系は、



である。貯槽 (1 m<sup>3</sup>) に水道水を満たし、ここに触媒として塩化コバルトを溶解させた後、所定の量の亜硫酸ソーダを加えて貯槽内の溶存酸素 (DO) を 0 にする。この水は、濾過槽に所定の量が流量計を経て流れ込む。DO の測定は、下部集水部 (A/W 式レオポルドブロックのスケールダウン) より流出して、すぐの所に DO センサーを取り付けて記録計にて記録した。同時に、ガスホールドアップ (以下、 $\phi$  と略) を測定した。これは気液が濾過槽に入る直前にボールバルブを急閉し、気液供給停止前後の液面差から求めた。実験パラメータとして、液空筒速

度 (以下、 $U_{Lo}$  と略) と空気空筒速度 (以下、 $U_{Go}$  と略) を種々変化させた。

#### 1.2 実験結果の整理

$K_{La}$  の算出には、次式を使用した<sup>2)</sup>。

$$dC/dt = K_{La}(C_s - C) \quad \text{at } t \text{ } ^\circ\text{C}$$

ここに、C : 水中の酸素濃度 (mg/l)

t : 時間 (min)

$C_s$  : 散気水深を考慮した水中の飽和酸素濃度 (mg/l)

$C_s$  は、次式にて算出した。

$$C_s(t) = C_w(t) \cdot ((1.033 + 0.1h/1.033) + O_i/21) \cdot 0.5at \text{ } ^\circ\text{C}$$

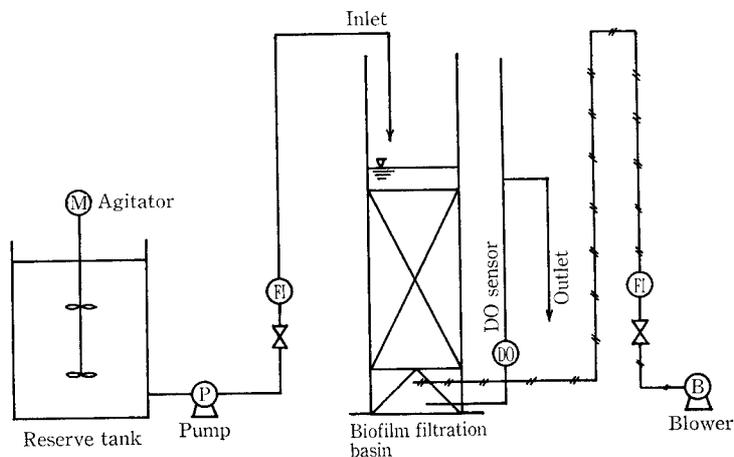
ここに、 $C_w(t)$  : t °C における飽和溶存酸素濃度 (mg/l)

$O_i$  : 出口ガスの酸素分圧 (%)

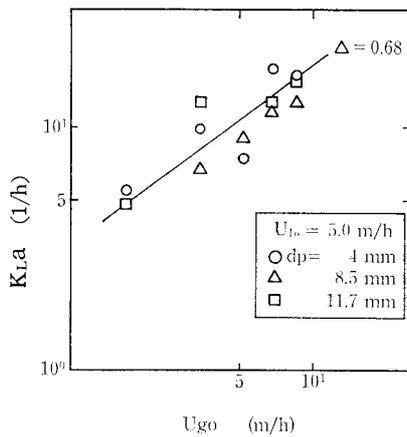
t °C で測定した  $K_{La}(t)$  を次式を使用して 20 °C における値に換算し基準化した。

$$K_{La}(20) = 1.024^{(20-t)} \cdot K_{La}(t)$$

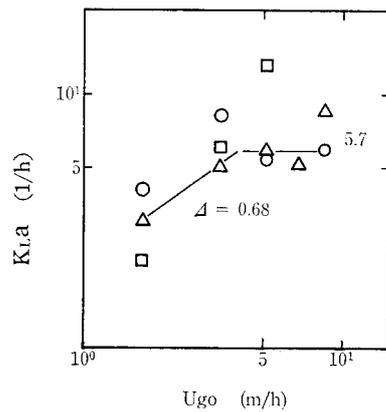
次に述べる  $K_{La}$  は全て 20 °C における値である。



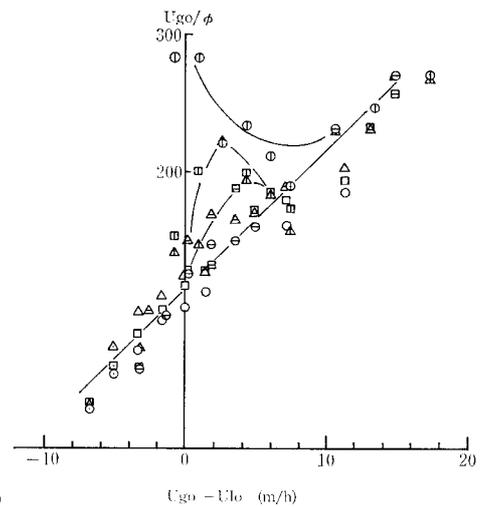
第1図 実験フロー  
Fig. 1 Flow sheet



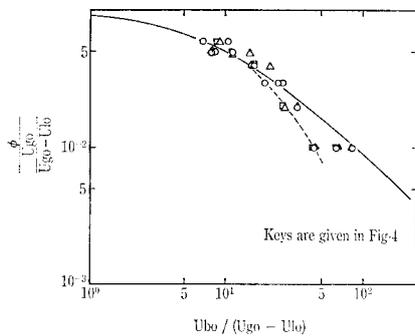
第2図 K<sub>La</sub> と U<sub>Go</sub> の相関  
Fig. 2 Relationship of K<sub>La</sub> and U<sub>Go</sub>



第3図 K<sub>La</sub> と U<sub>Go</sub> の相関  
Fig. 3 Relationship of K<sub>La</sub> and U<sub>Go</sub>



第4図 U<sub>Go</sub>/φ と U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub> の相関  
Fig. 4 Relationship of U<sub>Go</sub>/φ and U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>



第5図  
φ / (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) と U<sub>Bo</sub> / (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) の相関  
Fig. 5 Relationship of φ / (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) and U<sub>Bo</sub> / (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>)

### 1. 3 実験結果

第2図に、U<sub>Lo</sub> が 5 m/h、第3図に U<sub>Lo</sub> が 2.5 m/h の場合の K<sub>La</sub> と U<sub>Go</sub> との関係を示す。これらより、U<sub>Lo</sub> が 5 m/h の場合直線関係が認められ、傾き 0.68 が得られた。また、本実験範囲の充填粒子径の変化の幅では、K<sub>La</sub> と粒径との関係は認められない。U<sub>Lo</sub> が 2.5 m/h の場合、U<sub>Go</sub> の値が 3.5 m/h までは U<sub>Go</sub> の増加に伴い K<sub>La</sub> も増加し、その傾きは 0.68 と U<sub>Lo</sub> が 5 m/h の場合と一致するが、U<sub>Go</sub> が 3.5 m/h を超えると一定値 5.7 l/hr となることわかる。

ここで、K<sub>La</sub> と粒径との関係を調べるために、U<sub>Go</sub>/φ と充填層内の気液の相対速度 (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) をプロットしたものを第4図に示す<sup>3),4)</sup>。これより、充填粒子径によらず良好な直線関係が認められるが、U<sub>Lo</sub> が 2.5 m/h で相対速度 (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) が 6 m/h 以内の範囲では直線上に無いことがわかる。この第4図から次式の相関式が得られた。ただし、U<sub>Lo</sub> は、8.5 m/h と 5.0 m/h の場合のみである。

$$U_{Go}/\phi = 115.5 + 10(U_{Go} - U_{Lo})$$

この式の定数項 (115.5 m/h) は、この流動状態での静止液中の気泡の自由上昇速度 (以下、U<sub>Bo</sub> と略) に相当しているものと考えられる<sup>4)</sup>。ここで、φ が気体の容積流量割合で基準化された次式のように変形する。

$$\phi / U_{Go} / (U_{Go} - U_{Lo}) = 1 / (10 + U_{Bo} / (U_{Go} - U_{Lo}))$$

この式は、充填層に管群モデル (Hydraulic radius model) として、垂直円管における相関法の拡張されたものであると考えられる<sup>5)</sup>。この式で整理したものを、第5図に示す。これより、第4図で直線上にのらない部分は、U<sub>Bo</sub> / (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) の値が 15 を超える、すなわち、0 ≤ (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) ≤ 7.7 m/h の場合、上記の式からずれ、別の相関関係 (流動状態) を有するものと思われる。

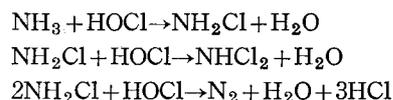
以上のことから、充填粒子径を変えても (4~11.7 mm)、その気泡上昇速度は、相対速度 (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) で代表され、これにより決定されることがわかる。従って、K<sub>La</sub> は、充填粒子径に依存しないと判断され、気泡径に依存するものと思われる。すなわち、下部集水部の空気吹き出し口の径 (6 mm) に、K<sub>La</sub> は左右されるものと思われる。

次に、第6図に K<sub>La</sub> と (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) の関係を示す。U<sub>Lo</sub> が、5 m/h、8.5 m/h の場合、K<sub>La</sub> は (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) に比例して大きくなっていくことがわかる。U<sub>Lo</sub> が、2.5 m/h の場合 (U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>) が正の領域で一定値 (5.7 l/h) をとることがわかる。

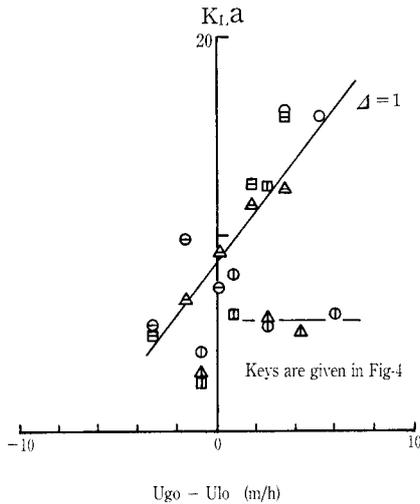
以上、気液向流充填層の K<sub>La</sub> について述べたが、今後 U<sub>Lo</sub> (河過速度)、充填層高等の影響について調査し、K<sub>La</sub> を定量的に表わしたいと考えている。

### 2. 生物接触濾過における硝化

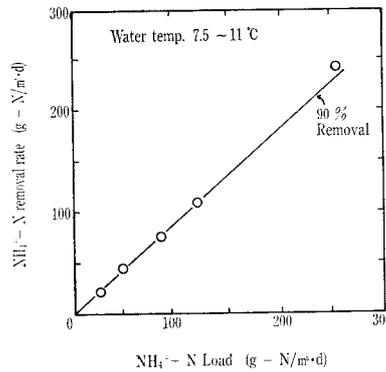
現在の浄水プロセスにおいて、おもに冬期におけるアンモニア性窒素 (以下、NH<sub>4</sub>-N と略) に対処するために、次式で示すような塩素による不連続点処理を行っている。



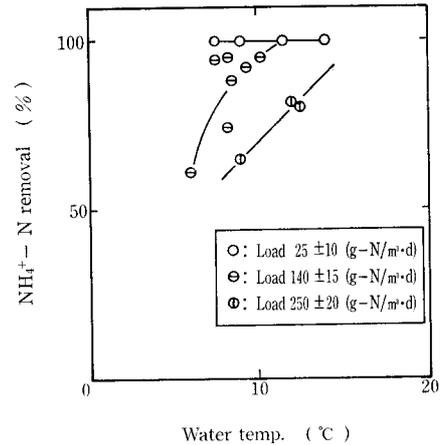
NH<sub>4</sub>-N 1 mg/l に対して、相当量の塩素が必要であることから、原水 NH<sub>4</sub>-N の変動に起因する塩素の過剰注入が問題となり、これによる副次的に生成される微量有機塩素化合物 (トリハロメタン、全有機ハロゲン化合物) もま



第6図 K<sub>L</sub>a と U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub> の相関  
Fig. 6 Relationship of K<sub>L</sub>a and U<sub>Go</sub>-U<sub>Lo</sub>

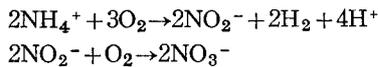


第7図 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 負荷と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 除去速度  
Fig. 7 Relationship of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N load and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal rate



第8図 水温と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 除去率  
Fig. 8 Relationship of water temp and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal

た問題となる。この NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N を除去するために、次式で示すような生物処理（硝化）を行えば、これらの問題は緩和されると思われる。



## 2. 1 実験方法および実験条件

実験に供した水は、N市K浄水場の原水（着水井より取水）を使用した。実験フローおよび実験装置は、1.の酸素移動係数で述べたものと同一である。また、これに使用した充填材は平均径 4 mm の多孔質珪材である。逆洗は週 1 回の頻度で行い、気洗浄→気水同時洗浄→水洗浄の順で行った。実験には、NH<sub>4</sub>Cl を所定の量の濃度に調整し原水ラインに薬注ポンプを使用し注入した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度は α-ナフトール法<sup>6)</sup>で、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 濃度は Cu-Cd 還元カラム法<sup>6)</sup>で、塩素要求量はセントラル科学製の塩素要求量計 (CD-20) で分析した。

## 2. 2 実験結果

生物接触汚濁の硝化における処理特性を把握するために次式で示すような NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 負荷速度、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 除去速度を使用した。

$$\text{NH}_4^+\text{-N 負荷速度} = C_{in} \cdot Q / V_m \quad (\text{g-N/m}^3 \cdot \text{d})$$

$$\text{NH}_4^+\text{-N 除去速度} = (C_{in} - C_{out}) \cdot Q / V_m \quad (\text{g-N/m}^3 \cdot \text{d})$$

ここに、C<sub>in</sub>、C<sub>out</sub>：原水、処理水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度 (g/m<sup>3</sup>)  
Q：原水流量 (m<sup>3</sup>/d)  
V<sub>m</sub>：充填珪材量 (m<sup>3</sup>)

ここで、負荷速度、除去速度ともに単位充填珪材当たり、1 日に負荷された、除去された NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 量を表わし、負荷速度と除去速度の比は NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N の除去率となる。

## 2. 2. 1 硝化における水温の影響

第7図に、水温が 7.5~11°C の負荷速度と除去速度の関係を示す。これより、負荷が 250 g-N/m<sup>3</sup>·d までは、負荷に関係なく NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N を 90% 除去できることがわかる。次に第8図に、負荷を 25±10、140±15、250±20 g-N/m<sup>3</sup>·d と変化させた場合の水温と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 除去率を示す。これより、負荷が、25 g-N/m<sup>3</sup>·d と低い場合には 7°C まで水温の影響を受けず高効率に除去することがわかる。負荷が、140 g-N/m<sup>3</sup>·d の場合 90% の除去を得るためには、水温が 8~9°C 以上、また負荷が、250 g-N/m<sup>3</sup>·d の場合ではグラフを外挿しておよそ 14°C 以上必要であることがわかる。第9図に、水温と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 負荷との関係を示す。これより、水温の減少とともに除去率 90% を得るための NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 負荷が、直線的に減少することがわかる。

ここで、先に述べたように硝化もまた微生物を介在した化学反応であり、反応速度（硝化速度）の温度変化は、次式で示すような Arrhenius の式<sup>1),7)</sup>で表わされると思われる。

$$d \ln r / dT = E/R/T^2$$

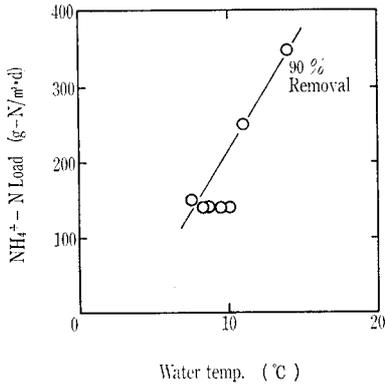
積分して次式を得る。

$$\ln r = \ln B - E/R/T$$

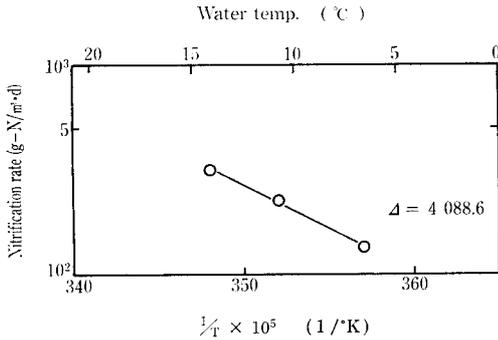
ここに、

r：硝化速度 (g-N/m<sup>3</sup>·d)  
B：積分定数 (-)  
E：活性化エネルギー (J/mol)  
R：気体定数 (J/mol)  
T：温度 (°K)

この Arrhenius の式で整理したものを第10図に示す。これより、水温 8~14°C で直線性が見い出され、傾き E/R = 4088.6 を得た。この E/R の値から、活性化エネルギーを算出すると 8100 cal/mol となり、生物学的反応の活性



第9図  
水温とNH<sub>4</sub>-N 負荷  
Fig. 9  
Relationship of  
water temp and  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N load

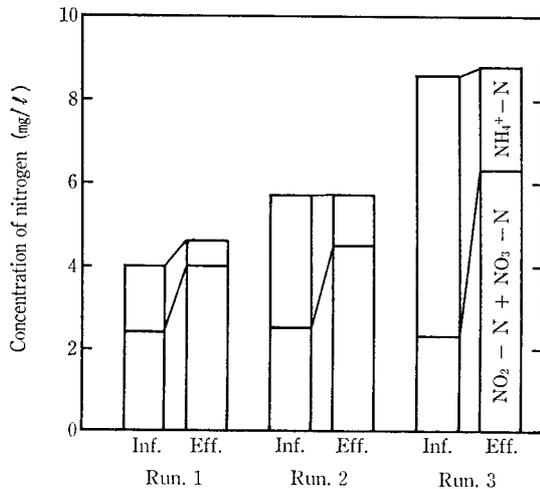


第10図 硝化速度の Arrhenius プロット  
Fig. 10 Arrhenius plot of nitrification rate

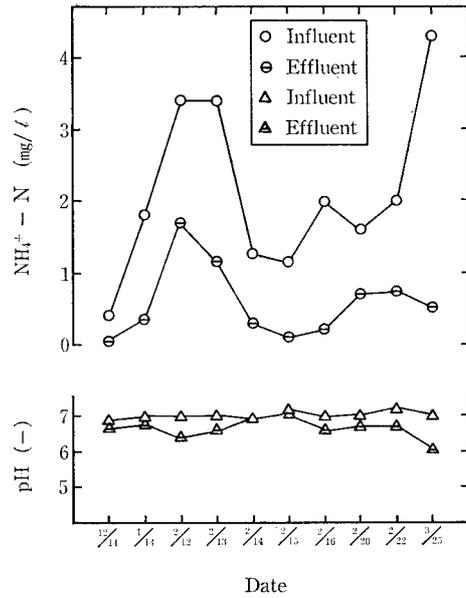
化エネルギーとして知られている値 8 000 ~ 18 000 cal/mol とほぼ一致する<sup>8)</sup>。本実験で得られた活性化エネルギーが、原水水質によって変わるのかは今後の調査・研究の課題である。また、水温 8 °C 以下の硝化速度として、この Arrhenius プロットを外挿して求めることに対して疑問が残る。これに関しては、水温 8 °C 以下の硝化について実験中であり別の機会に報告したいと考えている。

### 2. 2. 2 その他の特性

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N が、亜硝酸に酸化される時水中のアルカリ分を消費し、(理論的には NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 1 mg に対してアルカ



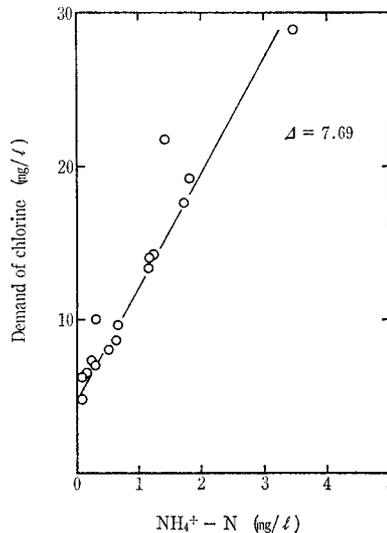
第12図 原水、処理水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N  
Fig. 12 Relationship of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N of  
influent and effluent



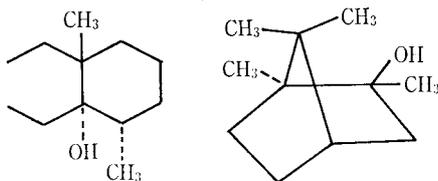
第11図 原水、処理水の pH と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N  
Fig. 11 Variation of pH and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N of influent  
and effluent

リ度 7.14 mg を消費する) pH を低下させる。第11図に、実験期間中の原水、処理水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度と pH を示す。これより、硝化される NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度が余程高くない限り、pH の低下は 0.2~0.3 であることがわかる。しかし原水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度が高く、原水のアルカリ度が低い場合に生物処理を適用するとなれば、アルカリ分を添加するなどの処置を考慮しなくてはならない。

次に、第12図に原水、処理水の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N を示す。これより、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N と NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N の和(全窒素)は、原水と処理水とではほとんど変化しないことがわかる。従って、原水中の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度が 10 mg/l を超える場合は、処理水中の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N の濃度が水質基準の 10 mg/l を超える可能性があるので、原水中の NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 濃度は 10 mg/l 以下でなけ



第13図  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N と塩素要求量  
Fig. 13  
Relationship of  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and  
chlorine demand



第14図 かび臭物質の構造式  
Fig. 14 Structural formula of musty materials

ればならない。しかし、10 mg/ℓ以上で水道水源として代替のない場合は、硝化脱窒を考慮しなくてはならず、最近その基礎研究が発表されている<sup>9)</sup>。

次に、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度と塩素要求量の関係を第13図に示す。これより、直線関係が認められ傾き7.69が得られた。これは、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の7.69倍量の塩素が必要であることを意味する。また、切片の値5 mg/ℓは、 $\text{NH}_4\text{-N}$ によらず他の安定な有機物による一定の値であると思われ、これ以下には生物処理で塩素要求量を下げることができないと思われる。

### 3. 生物接触濾過における臭気除去<sup>10)</sup>

おもに、夏期(水温20℃以上)に起こる異臭味問題は、毒性がないと言われているものの<sup>11)</sup>不快感を与えると言った問題となっている。これは、藻類が発するかび臭物質(第14図)、なまぐさ臭が原因である。現在の浄水プロセスは、これらを全く除去できず、粉末・粒状活性炭で対応している。最近、この異臭味を生物処理で除去する研究が盛んである<sup>12)</sup>。

#### 3.1 実験方法および実験条件

実験に供した水は、O市Y浄水場の原水(着水井より取水)を使用した。この臭気除去実験に用いた生物接触濾過槽は、1.の酸素移動係数で使用したものと、充填材は、2.の硝化で使用したものと同一である。

実験フローおよび生物接触濾過槽の逆洗は、2.の硝化と同一である。生物接触濾過槽は固定層式であり、濾過速度(Lv)は100~360 m/d、空間速度(Sv)は3.3~10 hr<sup>-1</sup>、EBCT(Empty Bed Contact Time)は6~18 minと変化させた。

なお、臭気除去に対する曝気量の影響を調査する以外は、曝気は行わず溶存酸素のみで実験を行った。

実験には、臭気物質として和光純薬製の2-メチルイソボ

第1表 臭気除去特性

Table 1 Characteristic of removal of taste and odor

Item	Date	8/17	8/19	8/21	9/16	9/18	9/21
Water temp		30.0	29.5	29.5	27.0	25.5	24.5
Lv (m/d)		120	100	240	266	367	224
2MIB (ng/ℓ)		284/34	190/22	650/110	158/60	241/102	1188/400
2MIB removal		88.0	88.4	83.1	62.0	57.7	66.3
Ge (ng/ℓ)		31/7	13/6	48/5	72/18	128/45	832/264
Ge removal		77.4	53.8	89.6	75.0	64.8	68.3
TON (-)		1500/120	1200/80	570/50	150/90	170/30	800/300
TON removal		92.0	93.3	91.2	40.0	82.4	62.5

(influent/effluent)

ルネオール(以下、2 MIBと略)、ジオスミン(以下、Geと略)を使用した。これら臭気物質を所定の量の濃度に調整し、原水ラインに薬注ポンプを使用し注入した。採水には、一定期間臭気物質を注入してから行い、2 MIB、Geともにパーミアンドトラップ法によるガスクロマトグラフ質量分析計により定量した<sup>13)</sup>。

#### 3.2 実験結果

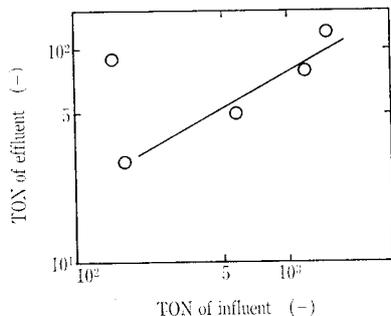
##### 3.2.1 臭気除去特性

第1表に、生物接触濾過における臭気除去特性を示す。これらより、同じようなLvでも原水濃度が異なると、処理水濃度、除去率ともに異なっていることがわかる。しかし、TON(臭気強度)の除去に関しては、Lvなどによらず良好な結果が得られた。第15図に、原水と処理水のTONの関係を示す。これから、指数関数的に生物接触濾過でTONを除去していることがわかる。ここで、臭気除去特性を2 MIB、Geの除去率だけで評価するのではなく、2.の硝化で述べたような負荷速度、除去速度(単位はともに、mg-臭気物質/m<sup>3</sup>-充填材・d)を定義した。第16図に2 MIB、第17図にGeの負荷速度と除去速度の関係を示す。これらより、2 MIB、Geともに直線性が見出しられ次式を得た。

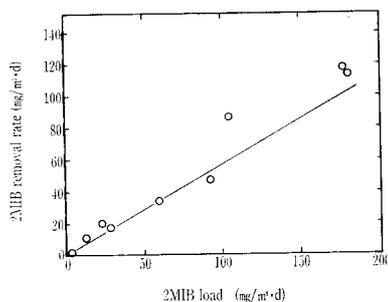
$$2 \text{ MIB 除去速度} = 6.19 + 0.5 \cdot (2 \text{ MIB 負荷速度})$$

$$\text{Ge 除去速度} = 0.24 + 0.65 \cdot (\text{Ge 負荷速度})$$

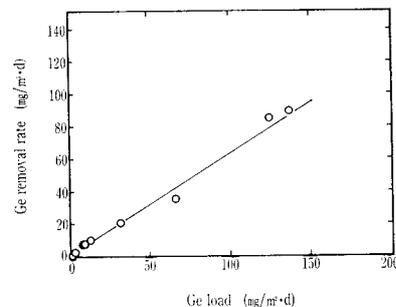
従って、生物接触濾過において2 MIBで50%、Geで65%臭気除去できることがわかる。



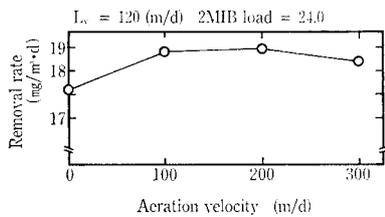
第15図 原水 TON と処理水 TON  
Fig. 15 Relationship of TON of influent and TON of effluent



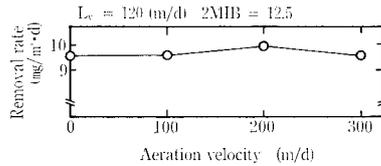
第16図 2 MIB 負荷と 2 MIB 除去速度  
Fig. 16 Relationship of 2 MIB load and 2 MIB removal rate



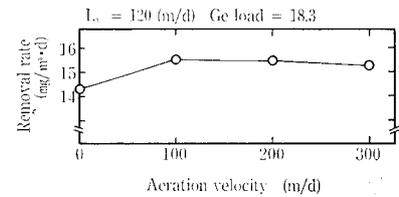
第17図 Ge 負荷と Ge 除去速度  
Fig. 17 Relationship of Ge load and Ge removal rate



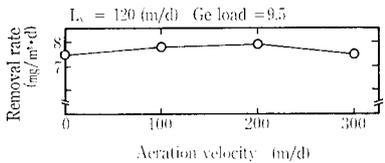
第18図 2 MIB 除去速度と曝気速度  
Fig. 18 Relationship of 2 MIB removal rate and aeration velocity



第19図 2 MIB 除去速度と曝気速度  
Fig. 19 Relationship of 2 MIB removal rate and aeration velocity



第20図 Ge 除去速度と曝気速度  
Fig. 20 Relationship of Ge removal rate and aeration velocity



第21図 Ge 除去速度と曝気速度  
Fig. 21 Relationship of Ge removal rate and aeration velocity

第2表 各項目の除去率  
Table 2 Removal of item

Item	Date	8/17	8/19	8/21	9/16	9/18	9/21
Turbidity		8.0/1.0	8.0/2.0	8.0/2.5	8.0/6.0	8.0/5.0	6.0/2.0
Color		14/4	10/4	10/7	20/12	20/12	16/8
pH		7.3/7.2	7.4/7.0	7.3/7.1	8.0/7.3	7.6/7.3	7.5/7.2
KMnO <sub>4</sub> consumption (mg/l)		5.5/2.8	4.7/2.6	5.6/3.2	2.7/6.1	1.6/0.5	0.5/9/4.9
Conductivity		126/125	123/124	122/119	123/122	120/120	122/123

(influent/effluent)

次に、臭気除去に曝気速度が、どのような影響を与えるかを調査した。実験条件として、 $L_v$  は 120 m/d で一定とし曝気速度を 0, 100, 200, 300 m/d と変化させた。臭気物質は、原水濃度として 2 MIB を 153, 297 ng/l, Ge を 117, 224 ng/l 注入した。第18, 19図に 2 MIB, 第20, 21図に Ge の負荷速度と除去速度の関係を示す。これらより、2 MIB, Ge とともに臭気除去において曝気速度は、影響を与えないものと思われる。

### 3. 2. 2 その他の除去特性

第2表に、原水、処理水の濁度、色度、pH、KMnO<sub>4</sub>消費量を、第3表に生物数数(数値は、1ℓ中の群数、個体数を表す。)を示す。第2表より、9月中の処理特性が悪くなっているが、これは  $L_v$  を上げて実験を行ったためであると思われる。各項目の平均の除去率は、濁度で60.2%、色度で48.6%、KMnO<sub>4</sub>消費量で31.8%を得た。

第3表より、藍藻類の Anabaena の除去率が 88.6%、同じ Microcystis で 77.5% と高い除去率を得た。他の藻類についても 70% 以上の除去率が得られた。すべての藻類を合計した生物総数の除去率で85.4%を得た。これらの処理特性として固定層方式が上げられる。

### むすび

以上、生物接触汚過における酸素移動係数、硝化、臭気除去について述べた。最近、おいしい水、安全な水を要望する声が高くなってきており、生物接触汚過はこれに充分に応えられるものであり、今後よりおいしい水、より安全な水を目指して更に研究開発を続けていきたいと考えている。

第3表 藻類の除去

Table 3 Removal of eumycetes

Classification	Influent	Effluent	Removal
Cyanophyceae	117 000	12 600	89.2
Anabaena spp.	42 000	4 800	88.6
Oscillatoria sp.	0	300	
Phormidium tenue	0	0	
Microcystis spp.	12 000	2 700	77.5
Others	63 000	4 800	92.4
Bacillariophyceae	141 000	27 000	80.9
Asterionella f.	0	0	
Cyclotella spp.	21 000	2 400	88.6
Synedora acus	0	0	
Stephanodiscus	0	0	
Navicula sp.	0	0	
Nitzschia sp.	12 000	2 100	82.5
Fragilaria c.	3 000	0	100
Melosira spp.	93 000	22 500	75.8
Others	12 000	0	100
Chlorophyceae	120 000	15 600	87.0
Ankistrodesmus spp.	3 000	900	70.0
Closterium	3 000	600	80.0
Staurastrum d.	18 000	600	96.7
Pediastrum b.	51 000	4 800	90.6
Dinobryon spp.	3 000	1 500	50.0
Others	42 000	7 200	82.9
Chrysophyceae	21 000	3 300	84.3
Uroglena americana	0	0	
Glenodinium sp.	3 000	300	90.0
Dinobryon spp.	0	0	
Mallomonas sp.	0	0	
Cryptomonas sp.	6 000	600	90.0
Others	12 000	2 400	80.0
Rhizopoda	3 000	0	100
Ciliata	0	300	
Rotatoria	0	0	
Others	0	0	
Total and removal	402 000	58 800	85.4

### 〔参考文献〕

- 1) 藤田賢二ら, 水道協会雑誌, 56巻8号, (1987), p. 2
- 2) 中村豊, 環境技術, 11巻10号, (1982), p. 739
- 3) 川崎博幸ら, 化学工学論文集, 9巻3号, (1983), p. 289
- 4) 川崎博幸ら, 化学工学論文集, 9巻6号, (1983), p. 695
- 5) 川崎博幸, 私信
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境整備部監修, 上水試験方法, (1986), 日本水道協会, p. 279, p. 255
- 7) 橋本健治, 反応工学, (1956), 培風館
- 8) 井戸哲夫編, 水処理工学, (1976), 技報堂
- 9) 藤田賢二ら, 第39回全国水道研究発表会講演集, (1988), p. 209
- 10) 西尾弘伸, 第39回全国水道研究発表会講演集, (1988), p. 194
- 11) 石橋良信, 水道協会雑誌, 57巻6号, (1988), p. 30
- 12) 例えば, 住友恒ら, 水道協会雑誌, 57巻4号, (1988), p. 42
- 13) 厚生省生活衛生局水道環境整備部監修, 上水試験方法, (1986), p. 42

## 社内ニュース TOPICS

### 高品位素材を追求——ソフト面もアプローチ

神鋼ファウドラは、創業以来、グラスライニング（GL）のトップメーカーとして多様化するユーザニーズに応える製品開発に積極的に取り組んできた。耐食性、耐衝撃性、耐摩耗性などの性能の向上を図ることで、ファインケミカルの発展を支えてきた。さらに多品種少量生産における生産の効率化を高めるため、自動化、多機能化を進め、FA化に対応したシステム開発やソフトからのアプローチも強力に推進する。

GL製機器は優れた耐食性から製品の品質管理のシビアな製造工程の心臓部に幅広く使われている。とくに化学、食品工業などでファイン化が進み、従来に増してGL製機器の持つ重要性が目ざされ始めている。

同社のGL製機器製品群には高品位生産を目的とした優れたガラス「グラスチール9000」が使用されている。これはGLの持つ優れた耐酸性を保ちながら、耐アルカリ性を従来に比べ2倍に向上させた。さらに内装品については、耐酸、耐アルカリとともに、耐衝撃性、耐摩耗性を加味したヌーセライト（結晶化ガラス）を採用している。また素材からの性能向上とともに自動化、省力化の研究にも力を入れている。FA化に合致したGL製センサー「メゾンデT」（温度計）、「メゾンデP」（警報器）、「メゾンデpH」（測定計）など自動化のためのセンサーを取り揃えている。そして一つの釜で多目的使用を可能とした、軸と翼が容易に脱着可能な「クライオロック・アジテーター」など機能を追求した豊富なアクセサリも揃えている。

さらに、急速に進むファイン化に対応するため、多機能反応装置の開発、FA化のためのプロセスコントロールシステムの開発など、ソフト面での技術確立でも同社は業界をリードしている。

そして子会社である神鋼ファウドラ・サービスが同社の製品の据え付け、アフターサービスなどを担当。常に最高の状態で使用できるように万全を期している。同社はフッ素樹脂ライニング、各種耐食金属も手掛けており、耐食総合メーカーとしてさらに発展を続けていくため、あらゆる要望に応える体制を整えている。

（'88.6.29 化学工業日報）

### 米アローヘッドと提携——極東で純水装置の製販権

神鋼ファウドラは25日、米国の純水装置メーカー、アローヘッド社（社長・L・Sスレーター氏、本社・イリノイ）との提携により、台湾、韓国など極東地区における同社の純水装置の製造・販売権を得たと発表した。

これはアローヘッド社が開発した純水装置の製造技術を神鋼ファウドラが譲与してもらい、日本や台湾、韓国などに向けて製造・販売するロイヤリティ&イニシャル契約。今回は低圧合成逆浸透膜を用いて超純水を製造する

「ダブルパスROシステム」と常温滅菌システム「トライゾーン」、ポリシング用イオン交換樹脂の有機物低減システム「オキシテック」の3機種 of 技術供与を受け、順次製造・出荷して行くものという。

アローヘッド社は、米国の超純水装置のトップメーカーで、これらの3機種も米国の電子・電機分野や原子力発電、半導体産業など幅広い用途において高い評価を獲得。神鋼ファウドラもこれらの実績に基づき、アローヘッド社と提携したもので、3機種で年間20—40システムの受注が見込めるとしている。（'88.8.26 日本工業新聞）

### 三星重工業（韓国）に技術供与——ABCシステム嫌気性廃水処理法

神鋼ファウドラは、このほど韓国の三星重工業との間で正式にABC（嫌気性廃水処理）システム技術供与協定書に調印し、技術者トレーニングも完了した。

同社のABCシステムは、従来の嫌気性処理の最も難題であった、バクテリアの高濃度維持を克服し、従来の3—4倍以上の処理能力を発揮する嫌気リアクターがノウハウとなっている。このほか同システムには①汚泥発生量が約4分の1以下になり、処分費が大幅に節減できる②発生するメタンガスを有効利用できる③消費電力費が30%以下に節約できる④メンテナンスが容易——など多くのメリットがあり、同システムの出現により、わが国内の微生物による廃水処理が好気性処理から嫌気性生物処理へと大きく変革している。

同システムは1982年7月販売開始以来、国内では長田産業をはじめ既に14カ所の実績を有し、リアクター容量は延べ9100 m<sup>3</sup> に達している。

かねてより、三星重工業から同システムの技術供与申し入れがあり、検討中であったが、ソウルオリンピックを契機とした韓国では環境保全・整備事業の気運が高まってきていることから、同社ではハード対応よりソフト対応がベターと判断し技術供与に踏み切った。

三星重工業では、早々と第1号機として同じ三星グループの第一合繊向けにリアクター容量約1000 m<sup>3</sup> の同システムを決定しており（我国内ベースで3億円相当）、引き続き引合も活発で神鋼ファウドラからの応援も求められている。

同社では、今後韓国においても順調な経緯を辿るものと期待するとともに、アジアNIES向けに同システムが広く採用されるものと期待して積極的に技術供与を展開する方針。

なお、ABCシステムに関する問い合わせは同社大阪支社水処理営業部（06-390-1355）あるいは、東京支社水処理営業部（03-459-5926）まで。

（'88.9.5 水道産業新聞）