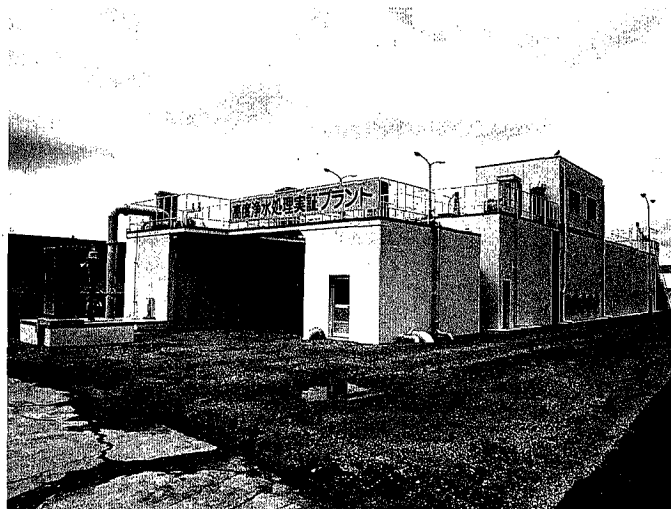


目次
CONTENTS

- [特別講演抄録] 機能性均一粒子の設計と製造方法……………1
The Design and Production Methods of Functional Monosized Particles
- 新しいライニングガラス —オキシナイトライドガラス—……………4
New Lining Glass
- プロセスモニタ PMX-98 の応用事例 ……………8
Applications of "Process Monitor PMX-98"
- 水砕スラグ製造設備の再利用水処理について……………13
Water Treatment for Reuse of Slag Granulation Plant
- 拡散透析法による硝ふっ酸回収設備……………17
Recovery Plant of Nitric and Hydrofluoric Acids by Diffusion Dialysis
- 中水道向け限外汙過装置「UF くるくる」……………23
Sewage Reclamation System by Ultra Filtration
- 化学機器に使われる高合金材料について……………28
Highly Alloyed Austenitic Materials for Chemical Equipments
- スプラッシュ型充填材の開発……………33
Splash Type Fill Developed for Cooling Towers
- 社内ニュース……………38
TOPICS



<表紙写真説明>

ますます高まる「安全でおいしい水」, 「量」から「質」へと転換期を迎える水道水のニーズに応じて, この程, 阪神水道企業団猪名川浄水場へ処理能力1700 (最大1900) m³/d の高度浄水処理実証プラントを納入した。

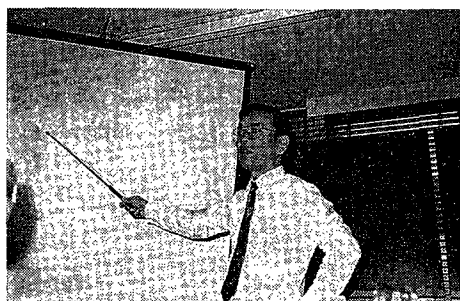
カビ臭物質の除去, 有機ハロゲン化合物質の低減など, その成果が注目される。

Standing at a turning point from quantity to quality of the drinking water, a large-scale experimental plant (Capacity: 1700 m³/d, max. 1900) of advanced treatment has been delivered to the Inagawa Purification Plant of Hanshin Water Supply Authority to meet the strong and growing demand for safe and fresh-tasting water.

Its performance concerning removal of musty odor substances and other organic chemicals is much expected.

機能性均一粒子の設計と製造方法

The Design and Production Methods of Functional Monosized Particles



埼玉大学工学部教授
松本史朗
Prof. Dr. Shiro Matsumoto
of Saitama University



抄録：技術開発本部
小林俊男
Toshio Kobayashi

This is a summary of the lecture made by Prof. Dr. S. Matsumoto of Saitama Univ. at the headquarter of Shinko-Pfaudler Co. Ltd. on October 7, 1988. The points he emphasized are as follows. The design of functional particles must be examined from both points of the application technique and the production technique. Especially, the production technique is thought to be extremely important for the design of particles.

まえがき

機能性粒子の開発においては、ある種の機能発現を備えた粒子構造の設計およびその製造法の確立が極めて重要であるが、機能はその応用技術が何であるかによって当然変わってくる。従って機能性粒子の開発にあたっては、粒子設計、製造技術、応用技術の一つの枠組みとしてとらえて考える必要がある。ここでは演者らが現在行っているこの種の研究の一端を紹介し、機能性粒子の設計方法の考え方を述べることにする。

1. 機能性粒子設計の考え方

機能性粒子の粒子設計として、第1図に示すような枠組みで、前述した粒子の製造技術およびその応用技術との関連から考えることを基本的な考え方としている。機能としては、表面機能（原子、分子レベルでの機能を含む）、粒子構造およびそれらの一様性（サイズを含めた機能の適切な配置）に注目することとしている。表面機能に関しては、既存の機能性物質や現在盛んに研究が行われている分子設計の成果をとり入れることができるであろう。

問題は応用技術に照らし合せた機能の発現が十分備わった粒子の製造技術をどのようにして確立していくかである。

粒子製造法は従来から種々の方法があるが、それらが必ずしも適用できるとは限らない。ここでは各種製造法についての詳細な吟味については省略し、機能性粒子製造法の確立における Key point は何であるかについて、現在演者らが考えていることを述べることにする。

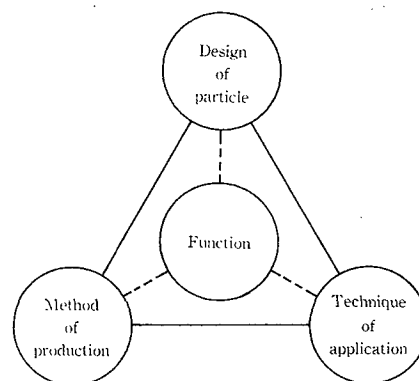
一つの重要な Point は製造プロセスにおける「現象あるいは反応場の制御」ということである。例えば、多孔体

の細孔構造は反応性、物質移動等を左右する重要な因子であることから、ある種の機能を備えた多孔性粒子を製造する場合、この細孔構造をどう制御するかが重要な意味を持つことになる。また、後述する均一な粒子製造技術においては、現象の制御および反応場の制御によって均一粒子の製造が容易に行われるようになってきている。

以上のように、機能性粒子の設計はその応用技術および粒子製造技術の両面から検討される必要がある。特に、粒子製造技術は、粒子設計において極めて重要な位置づけになると考えられる。

2. 均一液滴の生成

単孔ノズルから流出する液体 Jet に振動を付加すると、Jet は規則的に分裂し、均一な液滴が生成される。このこ



第1図 機能性粒子の設計と考え方
Fig. 1 Design and concept of the functional particles

とは Rayleigh, Weber の液体 Jet の不安定性の解析から説明される。Rayleigh の解析では、最大不安定となる波長 λ と Jet 径 d_i との関係は次式で与えられる。

$$\lambda = 4.508 d_i \quad (1)$$

このときの最大不安定振動数 f は Jet の速度 u_i を用いて

$$f = u_i / (4.508 d_i) \quad (2)$$

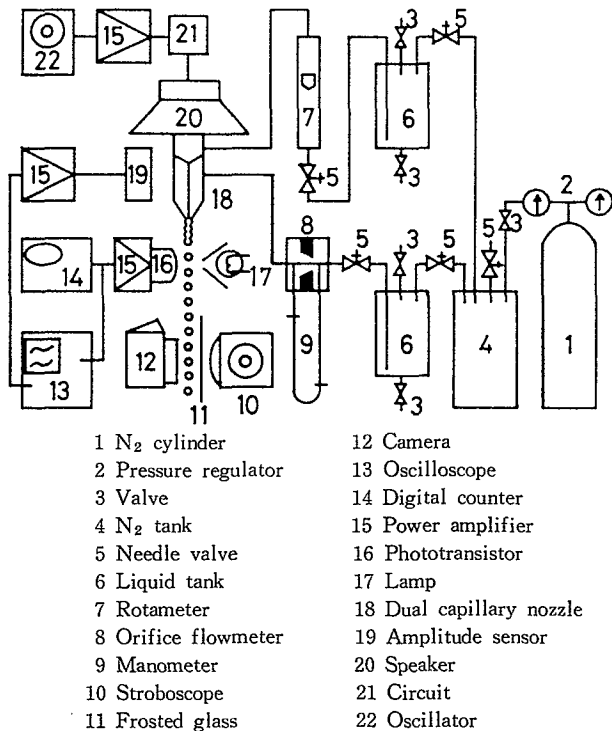
で表わされる。この振動数で単孔ノズルを流出する Jet に機械的振動を与えると写真 1 に示すように、均一な液滴が生成する。また、この方法による均一液滴生成法は、加えた振動数に相当する液滴が生成することから、供給流量 Q 、振動数 f を用いて、粒径 d は次式で与えられる。

$$d = \left(\frac{6Q}{\pi f} \right)^{1/3} \quad (3)$$

3. 均一な多孔性粒子の製造

ノズル振動法による均一液滴生成法を二重ノズルにしてカプセル化技術へと展開した、均一多孔性粒子の製造法について次に示す。

第 2 図は二重ノズル振動法による均一な同心二相液滴生成のための実験装置の概略である。第 3 図は二重ノズルの中心および環状部を流れる流量を一定に保ち、ノズルに与える振動数を変化させたときの液滴の生成状況の一例である。200~500 Hz の範囲で規則的に分裂が起こり、均一な



第 2 図 均一同心二相液滴を生成するための実験装置概略図
Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for generation of monodispersed concentric two-phase drops

同心二相液滴が得られ、生成液滴径（二相液滴の外径）は単孔ノズルの(3)式において、流量 Q を二液の流量の和にすることによって評価できる。

同心二相液滴の外側液体を何らかの方法で固化するとカプセル粒子が得られる。カプセルは広範囲の応用が期待されており、液滴からの粒子化技術の一つの方向性を持つものと考えられる。

ここでは二重ノズル振動装置を用いたカプセル化方法について簡単に紹介する。

カプセルの芯物質として、ビタミン E、皮膜物質としてアルギン酸ナトリウムおよび HPMC-AS (Hydroxy Propyl

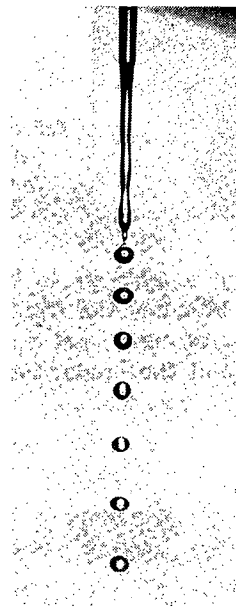
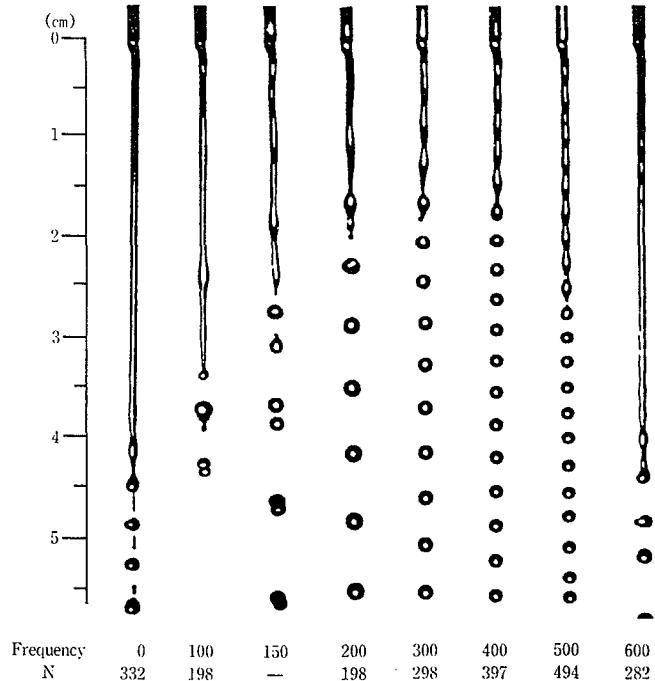
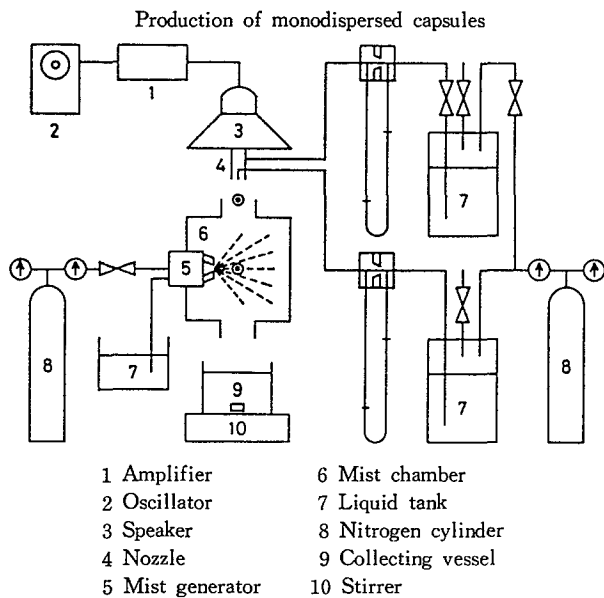


写真 1 ノズル振動法による均一液滴の生成
Photo. 1 Generation of the monodispersed drops by nozzle vibration method



第 3 図 均一同心二相液滴の生成例
Fig. 3 Examples of generation of monodispersed concentric two-phase drops



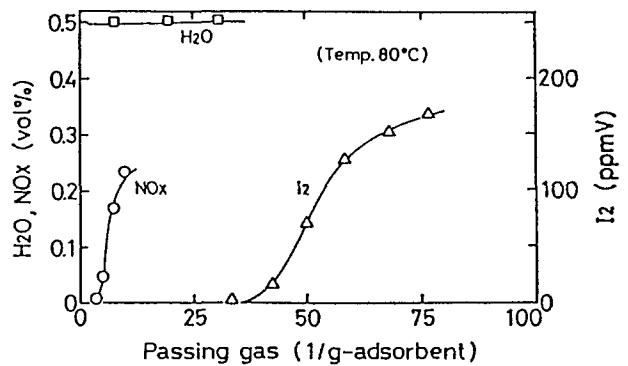
第4図 カプセル化法の概略図
Fig. 4 Schematic diagram of the encapsulating process

Methyl Cellulose Acetate Succinate) を用いた場合、アルギン酸ナトリウムは塩化カルシウム水溶液中で容易にゲル化ができ、カプセル化には問題ない。しかし HPMC-AS で被覆したカプセルを得るには工夫を要する。このことはカプセル粒子を同心二相液滴により得ようとする場合、被覆物質の選択によってカプセル化そのものに、十分留意しなければならないことを意味している。

アルギン酸ナトリウム水溶液で被覆された同心二相液滴は塩化カルシウム水溶液中へ落とせば、すぐにゲル化が起こり、ゲル化速度も極めて速いので、容易にビタミンEを内包するカプセル粒子が得られるが、HPMC-AS で被覆しようとする場合第4図に示すようなカプセル化プロセスによってカプセル化に成功している。この場合、HPMC-AS の固化速度がそれほど速くないために、硬化浴中に落下させる方法ではカプセル化はできず、ある程度落下中に硬化を起こさせておく必要がある。

次に、カプセルを反応器とするポリマ粒子の製造法が考えられ、均一なポリマ粒子を作ることができる。すなわち、モノマをカプセル内に封じ込め、重合中にモノマ同志の合体および分裂が起こらず、重合して粒子化されるまでカプセル容器内にとどめ重合完了後カプセル容器を除去し、ポリマ粒子を得ることができる。(写真2)

ポリマ粒子はクロマトグラフの担体等いろいろな応用が考えられるが、現状技術では数10 μm以下の均一な粒度のものの製造技術は確立されているが、数百 μm以上の均一粒度のものの技術は確立されていないことから、均一液滴生成技術を基にした均一粒径の粒子化技術の確立は工業的に極めて重要であると考えられる。



第5図 銀添着疎水性吸着材の破過曲線
Fig. 5 Break through curve by the hydrophobic adsorbent impregnated with silver

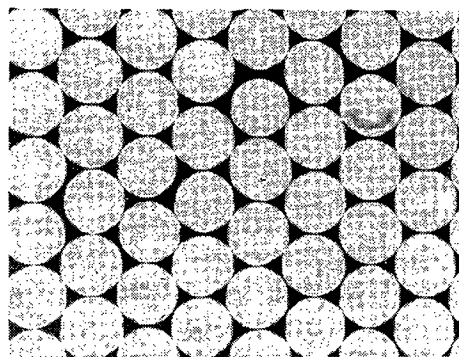


写真2 直径 2.35 mm 球形樹脂の写真
Photo. 2 Photograph of spherical resin diameter 2.35 mm specific surface 125 m²/g

4. 再処理オフガス処理用吸着材への応用

カプセル重合法によって多孔性スチレン・ジビニルベンゼン共重合体のビーズを製造し、それに硝酸銀を添着した疎水性吸着材を作製した。再処理の溶解工程から発生するオフガスは水蒸気、NOx が共存しており、よう素のみを選択的に吸着除去することが必要とされている。現在開発中の疎水性よう素吸着材の性能評価の一例を第5図に示す。

疎水性であることから、水蒸気は最初から破過が起こり、当初の目的は達成されているが、NOx は多少吸着してしまうことから、今後改善の必要がある。なお、この吸着材の細孔構造は必ずしも制御されておらず、現在、よう素吸着性能の向上をも考慮した細孔構造の制御方法を検討中である。

むすび

機能性粒子は何であるかの定義もまだ明らかでないのに、機能性粒子の設計方法について現状での考え方および機能性粒子の製造法の一部を述べてきたが、まだまだ今後研究を積み重ねなければならないことが多くあるのが現状である。また、ここで紹介できなかった最近のこの種の研究開発の状況をよく調査、検討することが必要である。

新しいライニングガラス

—オキシナイトライドガラス—

New Lining Glass



技術開発本部

原 龍 雄
Tatsuo Hara
和田 耕 一
Koichi Wada

The Nitrogen-containing glass "Oxynitride glass" has lately attracted considerable attention because of its high mechanical strength and excellent corrosion resistance, and it is promised that oxide glass presently used as many applications will be replaced with this new oxynitride glass.

We have started to research the application technology of this new glass for the glass-lined chemical equipments.

In this paper, the characteristic of the oxynitride glass is outlined.

まえがき

オキシナイトライドガラスは、ガラス成分中に窒素を導入したもので、従来の氧化物系ガラスと全く異なる設計思想のもとに生み出された素材である。窒素を導入することにより、ガラスの機械的性質や化学的性質が飛躍的に向上することから、世界的に注目を浴びている。

当社では、この新しい素材をガラスライニングに適用すべく研究開発を進めている。本稿では、その結果の一部を紹介する。

1. ガラスライニング

1.1 複合強化のメカニズム

ガラスライニングは、金属材料にガラスを物理的、化学的に結合させた複合強化ガラスであり、30余年にわたり、化学工業分野の反応機用素材として使用されている信頼性の高い材料である。

ガラスライニングの強化のメカニズムは、金属材料とガラスという熱膨張係数の異なる2種類の物質が、高温域で反応結合するため、常温域においてガラスの内部に残留圧縮応力が生ずることによる。¹⁾ このため、ガラス層は基材である金属材料の降伏点まで割れずに耐えることができる。

次に、ガラスライニングの複合化過程でのガラスと金属材料の挙動について説明する。

ガラスの熱膨張特性は第1図(a)に示すように、低温域で熱膨張係数が金属より小さいこと、また熱膨張係数が急変する転移点(Tg)とガラスが軟化流動し始める軟化点(Ts)の2つの特異点を持つことにある。ガラスを金属材料と複合化しようとする場合、上述の転移点(Tg)の存在がガラスライニングの施工性や機械的特性に大きな影響を及ぼしている。

ガラスと金属の複合化過程において、第1図(b)と(c)に示すように、高温から冷却されてくる際、ガラスにはTg付近を最大値とする引張応力が生じてくる。この引張応力値が高くなりすぎると、ガラスにクラックを生じることになる。さらに冷却されると、逆にガラスに圧縮応力が加わるようになる。このような変化を経て、最終的に常温まで冷却されたガラスの内部には、残留圧縮応力が内在することになる。

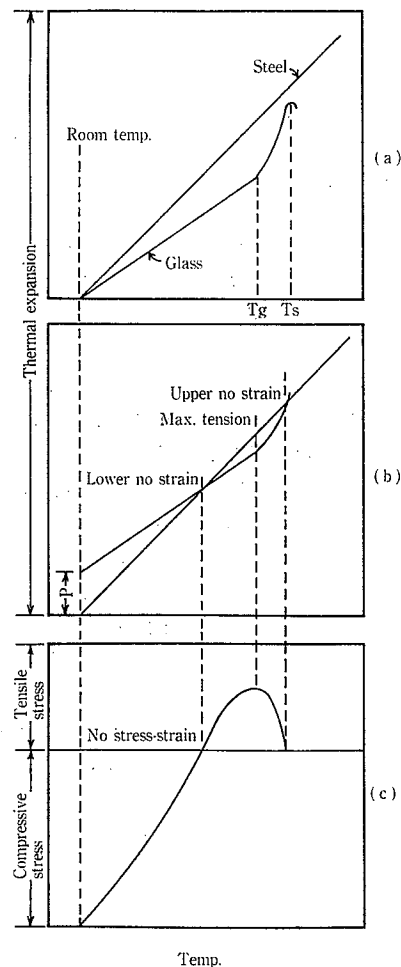
当社のガラスライニング用ガラスは、上述のTg領域に

おける引張応力値および、常温域における圧縮応力値を所定の値になるように成分設計をしたものである。

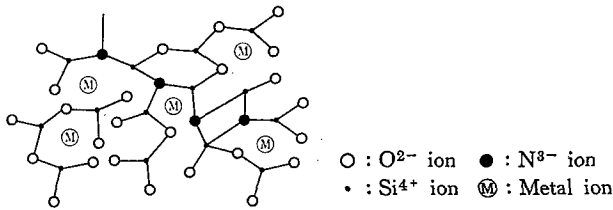
1.2 ガラスの成分設計技術

前項で述べたように、ガラスの熱膨張特性は、金属材料と複合化する上で重要である。

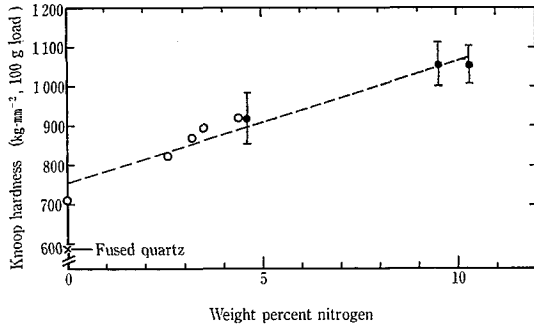
一般にガラスの熱膨張係数と組成との関係については、次のアッペン²⁾の式がある。



第1図 ライニングガラスと素地金属の熱的特性
Fig. 1 Thermal property of lining glass and steel



第2図 オキシナイトライドガラスの構造模式図
Fig. 2 Model structure of oxynitride glass



第3図 Y-Al-Si-O-N系ガラスのヌープ硬度と窒素含有量の関係
Fig. 3 Relationship between Knoop hardness and nitrogen contents for Y-Al-Si-O-N glasses

$$\alpha = \sum a_{1i} \cdot \alpha_{1i} / \sum a_{1i}$$

ここに

α : ガラスの熱膨張係数

a_{1i} : 酸化物成分 I の mol %

α_{1i} : 酸化物成分 I の熱膨張係数因子 (半経験的定数)

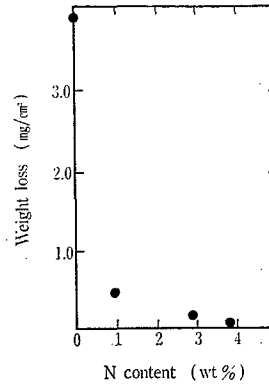
この式により、ガラスの熱膨張係数は、大体において決定することができるが、ガラスの最も重要な耐食性を満足しなければならない。この場合、経験的な要素が多く耐酸、耐水性を向上させるには SiO_2 を多量に含有させる必要があり、また耐アルカリ性を向上させるには ZrO_2 を含有させる必要がある。³⁾ しかし、 SiO_2 や ZrO_2 の添加量を増やすことは、焼成温度が著しく上昇するのみならず、熱膨張係数が小さくなり、小R部におけるガラスのはく離など、さまざまな問題を生ずる。当社ではこれらの点を十分に考慮し、これまでに蓄積されたノウハウをもとに添加成分の組成比を調整し、ユーザのニーズに応えるガラスを提供している。

酸化物材料を用いたライニング用ガラスの成分設計は、長い歴史の中でほぼ頂点に達したといえる。最近注目されているオキシナイトライドガラスは、非酸化物系成分を添加するものであり、また優れた特性を持っていることから、今後のライニング用ガラスとして新たな展開が期待できると考えている。

2. オキシナイトライドガラスについて

2.1 新しい成分設計

オキシナイトライドガラスとは、通常のガラスの中に、窒素を導入したガラスで、ニューガラスの一つとして注目されている。最初の研究は、窒化珪素セラミックスの粒界に生成するガラス相の強度特性を把握することから始まっ



第4図 Na-Si-O-N系ガラスの腐食減量と窒素含有量との関係
試験液; 40°C-蒸留水
Fig. 4 Relationship between weight loss and nitrogen content for Na-Si-O-N glasses⁷⁾
Test solution; 40°C-distilled water

た。その後、次のような興味と必要性で盛んに研究が行われるようになった。⁴⁾

- (1) ガラス構造中に窒素がどのような形で入り、またガラス組成としてどの程度まで窒素を含有させることができるか。
- (2) 酸化物系組成と異なる新しい組成のため、今までにない機械的および化学的特性を持ったガラスが生成される可能性があること。

当社においては、前に述べたように、ライニングに必要な数多くの要求特性を同時に満足するための成分設計を行ってきた。オキシナイトライドガラスは、従来の陽イオン(Na, Al, Si,..... など)の成分設計から、陰イオンを含めた成分設計へと設計の自由度が飛躍的に広がる。すなわち、従来の酸化物系ガラスでは得られない機能が発現できる可能性がある。

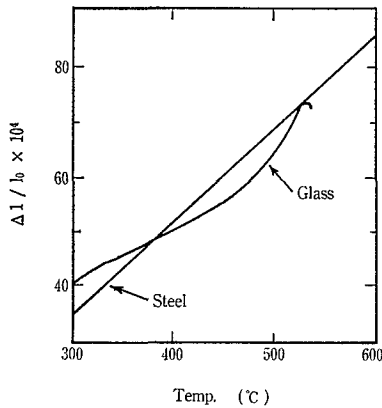
しかし残念ながら、オキシナイトライドガラスの構造ばかりでなく、従来の酸化物ガラスの構造さえも完全には解明されておらず、盛んに基礎研究がなされているのが実状である。オキシナイトライドガラスの構造モデルを、第2図に示した。⁵⁾ シリコンと窒素およびシリコンと酸素は、理論的に同じ程度の結合強度を持っている。窒素は手が3本あり、酸素は2本であるので、ガラス構造中の酸素の一部が窒素に置き換わることにより全体の強度が強くなる、と言われている。陰イオンを導入するオキシナイトライドガラスの表現方法としては、元素の形で示するのがベターであり、一般には“ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系ガラス”よりも、“Y-Al-Si-O-N系ガラス”のように表現される。

2.2 オキシナイトライドガラスの特長

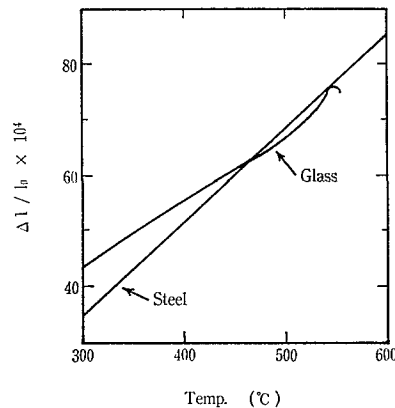
オキシナイトライドガラスの構造はさておき、どのような特長を持っているかという点については、数多くの研究成果が、発表されている。第3図は、Y-Al-Si-O-N系ガラスにおける、ヌープ硬度と窒素含有量との関係を示したものである。⁶⁾ 窒素の含有量の増加にしたがって、ガラスの硬度は直線的に増加し3 wt% (4 atm%)の窒素添加でガラスの硬度は約30%増加する。

第4図は、Na-Si-O-N系ガラスの水に対する腐食減量と窒素含有量との関係を示したものである。⁷⁾ 窒素含有量が増加するにつれて耐水性が向上することがわかる。

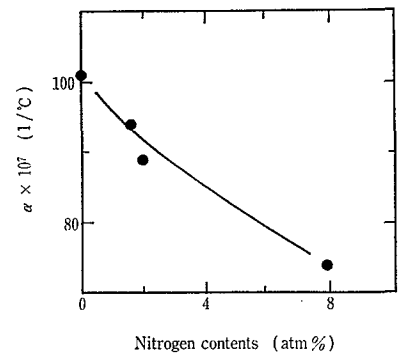
図より、わずか1 wt% (1.4 atm%)の添加で、約8倍も耐水性を向上させる効果がある。この場合、30 Na₂O-70 SiO₂ (モル比) ガラスをベースの酸化物ガラスとしているが、耐水性の良い SiO₂ を1モル%だけ Na₂O と置換し



第5図 現在の酸化ガラスと炭素鋼の熱膨張特性曲線
Fig. 5 Thermal expansion curves of present oxide glass and steel



第6図 オキシナイトライドガラスと炭素鋼の熱膨張特性曲線 (窒素; 1.6 atm%)
Fig. 6 Thermal expansion curves of Oxynitride glass and steel (Nitrogen; 1.6 atm%)



第7図 熱膨張係数(α)と窒素含有量の関係
α; 50—400 °Cの平均値
Fig. 7 Relationship between thermal expansion coefficients (α) and nitrogen contents
α; Average value from 50 to 400 °C

ても一般に耐水性は2倍も向上しない。

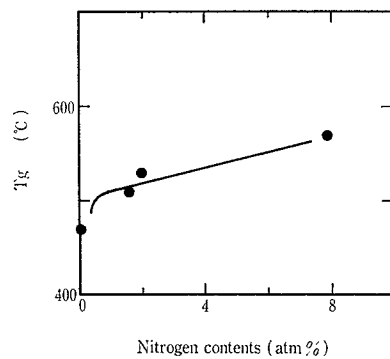
当社は、ライニングガラスとしての可能性を追求する目的で、基礎研究を進めてきた。ライニングガラスに必要な要求特性としては、まず熱的特性が挙げられる。前述の第1図に示したように、高温で素地金属に対してガラスが引張応力を受ける原因の一つは、ガラスの熱膨張係数が転移点で急変することである。一般にガラスは常温では固体としてふるまうが、温度を上昇させて、転移点を過ぎると「過冷却液体」と呼ばれる状態になる。

すなわち SiO₂ の網目構造が、転移点を境として急変するといわれて

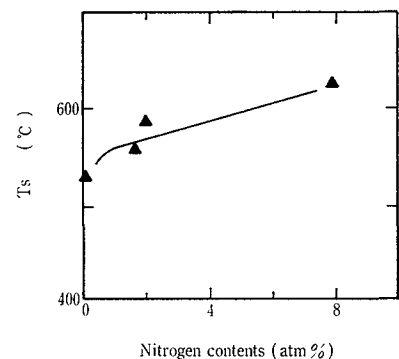
いる。一方、第2図に示したように、窒素を含有するガラスの網目構造は、Si-Nの結合によって強固なものとなっていると仮定すると、転移点付近でのガラスの挙動は、窒素を含有するかどうかでかなり変わると予想される。この点に注目し、各種オキシナイトライドガラスを合成し、その熱膨張特性を調べた結果、ガラス転移点以上の温度域での熱膨張係数が、転移点以下のそれとあまり変わらなくなることを見出した。^{8),9)} 一般のライニングガラスにおいては転移点温度の前後で、熱膨張係数の数値は 100×10^{-7} (1/°C) 以上変化するのに対し、窒素を添加したガラスでは、 100×10^{-7} (1/°C) 以下の変化量で、特に窒素を 3 atm% 含有したガラスの転移点前後の熱膨張係数値の差は、約 10×10^{-7} (1/°C) 程度に小さくなることが判った。これらの基礎研究の成果を踏まえ、さらにライニングガラスの各種物性を調べた結果を次に示す。

3. ライニングガラスの試作結果

3.1 熱的特性



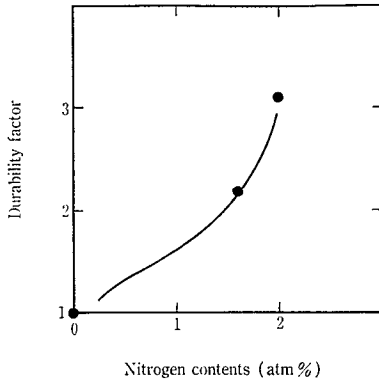
第8図 ガラス転移点(Tg)と窒素含有量の関係
Fig. 8 Relationship between glass transition temperature (Tg) and nitrogen contents



第9図 ガラスの軟化点(Ts)と窒素含有量の関係
Fig. 9 Relationship between dilatometric softening point (Ts) and nitrogen contents

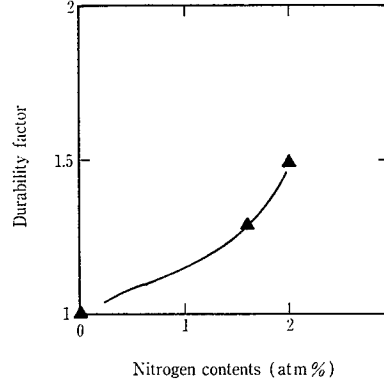
ライニングガラスとして代表的な、ソーダ・ジルコニア・シリケート系多成分ガラスをベースのガラスとして、窒化珪素を混合し、従来の溶解法によって、オキシナイトライドガラスを合成した。試作した、酸化ガラスおよび R-R' -R''-Zr-Si-O-N (R; アルカリ金属, R'; アルカリ土類金属, R''; アルミニウム, ホウ素など) 系ガラスの熱的特性を、それぞれ第5図および第6図に示した。これら二つの図を比較すると、前述の引張応力の生ずる範囲が、窒素導入によって非常に狭くなることがわかる。すなわちライニングとしての性能が良くなることを示している。各種酸化物の組成比が同じであるにもかかわらず大きな変化をすることは従来にない画期的な現象である。

次に、第7図、第8図および第9図に上記と同じガラスの各々熱膨張係数、ガラス転移点および軟化点と窒素含有量との関係を示す。熱膨張係数は窒素含有量の増加とともに減少し、転移点および軟化点は上昇する傾向にある。炭素鋼を基材としてライニングする場合、ガラスの熱膨張係



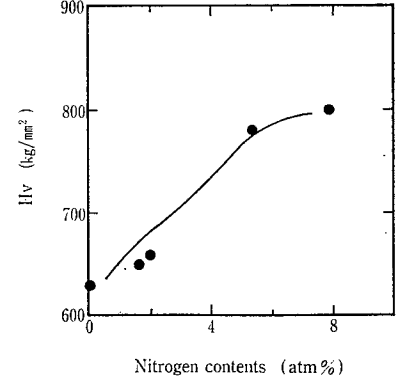
第10図 窒素を導入することによる耐水性の向上効果
テスト液；沸騰水
窒素なしのガラスの耐水性=1とした

Fig. 10 Enhancement factor of water durability for oxynitride glasses
Test solution; Boiling water
Factor of non-nitrogen glass=1



第11図 窒素を導入することによる耐アルカリ性の向上効果
テスト液；0.01 N-NaOH (80 °C)
窒素なしのガラスの耐アルカリ性=1とした

Fig. 11 Enhancement factor of alkaline durability for oxynitride glasses
Test solution; 0.01 N-NaOH (80 °C)
Factor of non-nitrogen glass=1



第12図 マイクロビッカース硬度 (Hv) と窒素含有量の関係

Fig. 12 Relationship between micro-vickers hardness and nitrogen contents

数が小さくなり過ぎると前述のように小R部のガラス剥離が生じやすく、また軟化点の上昇はライニング温度を上昇させ、炭素鋼の高温強度低下で構造物としての形状を維持できなくなる可能性がある。以上のことを勘案すると、炭素鋼を基材として用いる場合のライニングガラスへの窒素添加量は制限される。第6図は、窒素を1.6 atm%含有したガラスと炭素鋼の熱膨張特性曲線を示したもので、軟化点は約550 °Cと従来ガラスに比べ20 °C程度の上昇でとどまり、かつ転移点付近の引張応力が小さくなっている。これはライニング性が改善されていることを示している。

3. 2 耐食性

前述と同じガラスで窒素含有量が2 atm%以下の組成のものを選び、水およびアルカリに対する耐食性を調べた。第10図および第11図に、その結果を示す。これらの図より、わずか2 atm%の窒素を導入することにより耐水性が3倍になり、同時に耐アルカリ性も1.5倍になることがわかった。従来の酸化物系ガラスの場合、耐水性を向上するSiO₂の含有量を増加すると、逆に耐アルカリ性が低下する傾向があり、この点が従来の成分設計の限界であった。ライニングガラスは、この耐食性のみならず、前述の熱的特性や機械的特性など数多くの要求特性を同時に満足する成分設計が必要であるので、耐水性と耐アルカリ性が同時に向上する結果は、総合的な成分設計の自由度を広げることにつながる。

3. 3 硬度測定結果

第12図に、同じガラスのビッカース硬度の測定結果を示す。前述の第3図と比べると、ベースのガラス成分系は異なるが、窒素を導入することによる硬度の増加幅はほぼ同じとなった。なお参考のため、一般の窓ガラスおよび石英

ガラスのビッカース硬度値は、それぞれ約550および700 kg/mm²である。⁴⁾ガラスが硬くなることにより、耐摩耗性を要求されるガラスライニング機器への適用が期待される。

むすび

オキシナイトライドガラスを、ライニングガラスに適用するための、基本的な特性を調べた結果についてその概要を紹介した。今後、新しい成分設計技術とこれまでに蓄積されたノウハウを合わせ、熱的、機械的、化学的および電気的などの各種機能を持った新製品を開発し、顧客のニーズに応えたいと考えている。

最後に、オキシナイトライドガラスに関する研究指導をしていただいた、科学技術庁・無機材質研究所・第9研究グループ・(併任)総合研究官、東京大学・工学部・教授の牧島亮男先生に深く感謝致します。

〔参考文献〕

- 1) 沢田, 神鋼フアウドラー技報, 29 (2) (1985) p. 14
- 2) A. A. Appen, "Chemistry of Glass", p. 328-329, Chemical Publisher, Leningrad, U. S. S. R. (1970)
- 3) 土橋, S P G応用技術研究会・創立3周年記念フォーラム講演予稿集, (1986) p. 24-43
- 4) 牧島, 「機能性ガラス入門」(株)アグネ, (1984) p. 99
- 5) 牧島ら, 「新しいガラスとその物性」(株)経営システム研究所, p. 673 (1984)
- 6) D. R. Messier and A. Broz, J. Am. Ceram. Soc., 65, c-123 (1982)
- 7) 杉本ら, 日本窯業協会・第23回窯業基礎討論会講演予稿集, 2c18 (1985)
- 8) 特願昭・63-5488
- 9) 牧島, 原, 日本窯業協会・第23回窯業基礎討論会講演予稿集, 3E09 (1988)

プロセスモニタ PMX-98 の応用事例

Applications of "Process Monitor PMX-98"



技術開発本部
広岡隆志
Takashi Hirooka
橋岡啓司
Keiji Hashioka
平田逸郎
Itsuro Hirata

In 1987, we developed the Process Monitor PMX-98 for constructing a process operating and monitoring system utilizing a personal computer and measuring and control equipment such as sequencers, loop controllers, and recorders. PMX-98 makes it unnecessary to write the program for such a system. Many systems utilizing PMX-98 are at work in water treatment plants, chemical plants, pilot plants, laboratories, buildings and various factories. It has been enjoying great popularity among many users for its simplicity of application and low cost.

This paper shows some examples of application and their major features.

まえがき

産業分野へのパソコンの利用は、今や常識となり各種の工場で大いに活用されている。しかしながら、一品料理的なシステム開発が行われており、ソフトウェアの生産性を考えたとき大きなネックとなっている。我々はこの問題に取り組み、同時に処理スピード、リアルタイム性、マルチタスク処理といった高度な要求にも応えられるパッケージ・ソフトとして、PMX-98を開発した。PMX-98は計測・制御分野へのパソコンの利用を容易にし、パソコンの能力をフルに発揮させ、これまでの同分野へのパソコン利用の問題点を解決するソフトウェアとして、発売以来ユーザから高い評価を得ている。これまでに、納入してきたケースとして次のようなものがある。

- (1) エンド・ユーザがソフトウェア単品で購入し、自らシステム構築を行って自社の設備に応用されたケース。
- (2) エンジニアリング会社などが購入し、システムを構築してエンド・ユーザに納入されたケース。
- (3) 当社がシステム構築、および特注の追加プログラムを製作してソフトウェアとして納入したケース。
- (4) 当社の製品である水処理プロセスや化学プラントなどに組み込んで納入したケース。

などである。

また応用分野も多岐にわたり、各種排水処理プロセス、上下水処理プロセス、化学プラント、ビル管理、各種パイロット装置、FAシステムなどに応用されている。

本稿ではPMX-98を簡単に紹介し、そのあとこれらの中から、今後の応用の参考になるような特長のある応用システムを紹介する。

1. PMX-98の紹介

1.1 PMX-98の概要

PMX-98はパソコンと市販の計測制御機器（シーケンサ、調節計、記録計など）から構成されるプロセス運転監視システムをプログラムレスで構築できるパッケージ・ソフトウェアである。パソコンはNECのPC-9800シリーズ、FC-9800シリーズが使用可能で、接続される計測制御機器はRS-232CやRS-422で通信可能なもの、専用

（各社独自のネットワークなど）のインターフェイス・ボードを持つ機器、各種I/Oボード（A/D変換、DI/Oボードなど）などである。

PMX-98の主な機能として、

- (1) イベント監視
- (2) データ収集
- (3) グラフィック画面表示
- (4) トレンドグラフ表示
- (5) メッセージ表示
- (6) 運転条件の設定操作
- (7) レポートファイルの作成

などがある。そして、これらの機能はプログラムレスで設定、構築することができ、メニュー形式で入力項目を選択し、文字データはキーボードからFIF (Fill In the Form: 空欄記入) 形式で、グラフィック・データはマウスでデータの入力が行える。第1図にシステム構築の手順を示す。最初に接続機器の構成(DI:128点, DO:32点など)を設定すると、機器構成に合わせたタグ・リストが自動的に展開される。このときユーザは、ハードウェアの詳細仕様やデータ入出力についての詳しい内容を知る必要はない。このタグ・リストにタグ名を登録すれば、その他のソフトウェア機能の設定は、全てタグ名のみで行える。

第1表にPMX-98の機能を、第2表に仕様を示す。また、第3表には現在標準品として供給可能なハンドラ（接続機器とのインターフェイス・プログラム）を示す。この中でPMX98-RSはRS-232C汎用ハンドラで、RS-232Cインターフェイスを持つ機器であればほとんどの機器に対応でき、通信コマンドをデータとして設定することで、その機器専用のハンドラを作成できるものである。

1.2 オプション

現在、次のようなオプションが用意されている。

1) C言語ライブラリ

PMX-98はフレキシブルな構成のため、ユーザが独自のアプリケーションを追加したいといった場合にも、本ライブラリを使用してバックグラウンド・タスク、フォアグラウンド・タスクを、C言語で作成可能である。

第1表 「PMX-98」の標準機能
Table 1 Standard function of "PMX-98"

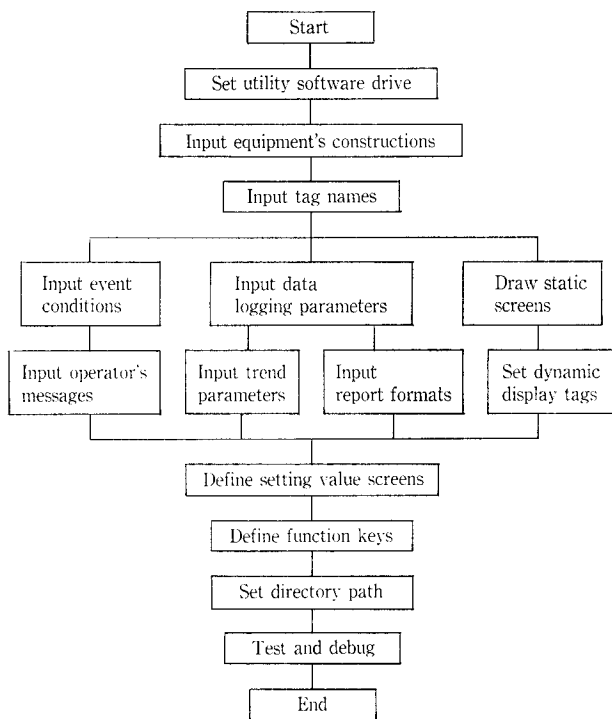
Event monitor	Alarm, message and status Print out
Date logging	Interval driven type Event driven type
Graphic display	ON/OFF of digital tags by characters, special symbols and their attributes Display of analog tags by numerical values and bar graphs
Trend graph	Historical trend graph Real time trend graph
Message display	Historical alarm Operator message Guidance Setting
Setting values	Setting ON/OFF of digital tags Setting upper or lower limits of analog input tags Setting upper or lower limits of analog output tags Setting initial values of timers or counters Setting set values and upper or lower limits of loop controllers
Output of report files	Output of daily reports to files or a printer

第2表 「PMX-98」の仕様
Table 2 Specification of "PMX-98"

Connected equipment	Max 4
Tag	Max 1024
Event	Max 512
Data logging condition	Interval type and event type
Data logging tag	Max 60/type
Trend graph	Max 16 screens/type (Historical and real time type)
Trend graph pen	Max 6 pens/screen
Graphic display	Max 128 screens
Tag for dynamic display	Max 64 points/screen
Message	Max 512
Guidance	Max 256
Setting values	Max 16 screens
Tag for setting	Max 8 points/screen
Output of report file	Max 16 files

第3表 PMX-98用標準ハンドラ
Table 3 Standard handlers for "PMX-98"

PMX98-M1	for MELSEC-A series
PMX98-O1	for SYSMAC-C series
PMX98-Y1	for YOKOGAWA Hybrid recorder (3081, 4081)
PMX98-C1	for CHINO-SK series
PMX98-RS	for various equipment with RS-232C interface



第1図 システム構築手順
Fig. 1 Flow of building up systems

これにより、プログラム制御、銘柄管理などのアプリケーション・ソフトの作成が可能である。

2) 演算ハンドラ

演算ハンドラは、パソコン内に仮想の内部演算器を設けることにより、上・下限演算、演算制御などを行うようにするものである。演算式はC言語の記述によって簡単に定義ができ、定義された演算式はCソースジェネレータによりCソースプログラムに変換作成され、コンパイル、リンク後、演算ハンドラが作成される。ユーザはこれらの演算結果も、タグ名でのアクセスができる。

3) 上位通信機能

ホストコンピュータからのデータの要求に対して応答する機能で、インターフェースはRS-232Cを使用する。ホスト側から要求できるデータは、

- (1) タグ登録されている全データ
- (2) ロギングファイルに収められているデータの、指定日時から指定長さ分のデータの二種類である。

1. 3 PMX-98の特長

概要説明の最後にPMX-98の特長を掲げておく。

- (1) 経済性の高いシステムが容易に短期間で構築できる。
- (2) 新設、既設のあらゆるプロセスに幅広く応用できる。
- (3) リアルタイム・マルチタスクOSの採用により、高速、高機能である。
- (4) MS-DOSのファイル構造を持つので、市販ソフトからデータを利用できる。
- (5) ユーザ作成プログラムを同時に走らせることができる。
- (6) 市販されている計測制御機器が広く接続利用できる。

2. PMX-98 応用事例の紹介

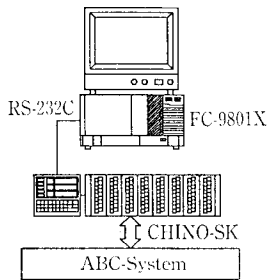
次にPMX-98を利用したシステムの事例をいくつか紹介する。

2. 1 ABCシステム運転監視システム

本システムは当社の嫌気性水処理設備である「ABCシステム」に、PMX-98を応用した事例である。

2. 1. 1 概要と特長

第2図に機器構成図を示す。パソコンにはNECのFC-9801X、計測制御機器としてチノ製SKシリーズを使用している。通信回線はRS-232Cが使用されている。SKのユニットとしては、調節計6ユニット、アナログ4点



第2図 ABC運転・監視システム
Fig. 2 ABC operating and monitoring system

入力2ユニット，デジタル12点入力4ユニットが使用されている。本システムでは演算ハンドラを使用しており，運転管理に必要なTOD負荷量，除去率，ガス発生量などの運転指標を各センサからのアナログ・データをもとに計算し，画面表示やデータ収集を行うとともに，日報として出力することができるようになっている。また，設計条件，機器仕様などのドキュメントがファイル化されており，キー操作によっていつでも画面に表示できるようになっている。

2. 1. 2 演算ハンドラの活用

演算ハンドラの一つの演算ユニットは最大五個の入力タグから一個の出力タグを生成できる。設定により，演算結果を自動的に出力することもできるので，演算制御や警報出力も可能である。可能な演算には次のようなものがある。

- (1) C言語で定義されている四則演算および算術関数
- (2) 上限，下限演算。結果はデジタル・タグになる。
- (3) PMX-98で定義されている関数（積算値，微分値，平均値，各種補正など）

また，出力タグは他の演算ユニットの入力タグとして使用することもできるので，複雑な演算にも対応可能である。

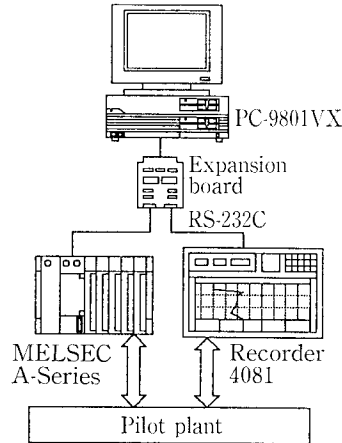
本システムでは，この演算ハンドラを使用して，TOD負荷量，TOD除去率などの水処理における指標や，嫌気性リアクタのガス発生量などを計算している。また，これらの値の上下限値を判定する演算ユニットも定義されており，この結果がイベントとして設定されている。上・下限値は初期値を設定しておけるが，オンラインでは設定操作画面にて変更が可能である。演算結果はタグ名で参照できるので，グラフィック表示を行ったり，レポート・ファイルに書き込んだりが簡単に行える。

2. 2 パイロット装置用データ収集システム

本システムはあるパイロット装置の運転監視を行うとともに，各種アナログ・データを収集し，実験データの整理をOA化したシステムである。

2. 2. 1 概要と特長

第3図に機器構成図を示す。ここでは，パイロット用であるということで，パソコンにはPC-9801VXを使用している。また，計測制御機器として，シーケンサに三菱電機製 MELSEC・A シリーズ，アナログ・データの収集用として，横河電機製のハイブリッド・レコーダ4081を使用している。また，RS-232Cポートを二つ使用するため拡張用のインターフェイス・ボード（ベルコーポレーション製マルチサーバチャンネル-2）を追加し，ハンドラもそれぞれのものを搭載している。PMX-98は標準の機能のみを使用しているが，レポート・ファイルを“Microsoft



第3図 パイロット運転・データ収集システム
Fig. 3 Pilot plant operating and data logging system

Multiplan”に読み込ませ，データの整理を行っている。

2. 2. 2 レポート・ファイルの“Multiplan”での利用

レポート・ファイルは指定期間の設定時間ごとのロギング・データ，その中で最大・最小値，平均値，合計が各項目ごとに出力される。これらは，コマンド区切りのテキスト・ファイルとして出力されるので，“Multiplan”や“Lotus 1-2-3”などでそのまま読み込むことが可能である。

本パイロット装置は連続プロセスであるので，毎日レポート・ファイルを作成して，それらを“Multiplan”に取り込み，実験期間中のまとめを作成したり，さらにはグラフ作成ソフトの“Microsoft Chart”でデータをグラフ化したりしている。

2. 3 電話回線利用空調設備管理システム

本システムは複数の遠隔地にある，ある種のビルで使用されている空調設備のデータを，公衆電話回線を利用して収集し管理に利用するためのシステムである。

2. 3. 1 概要と特長

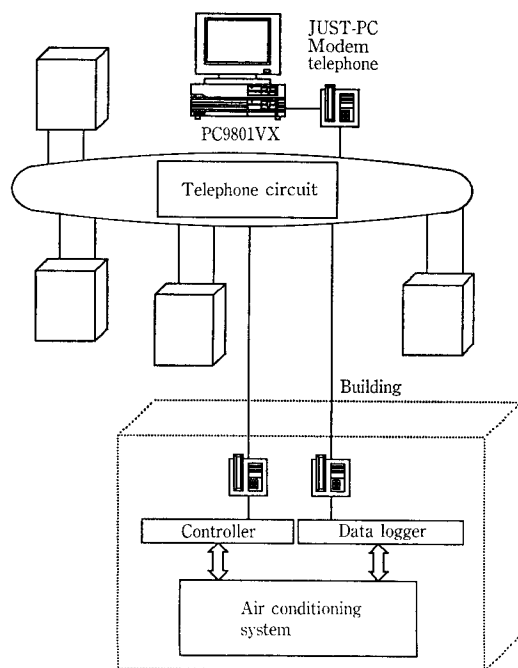
第4図に機器構成図を示す。ホスト・コンピュータとしてPC-9801VX，ホスト側一台，各ビル側二台のモデム（JUST-PC方式），ビル側の機器として専用機（制御とデータ・ログ機能を持つ）とデータ・ロガーで構成されている。

本システムはPMX-98を利用した特殊システムで，ビルを選択するとユーティリティ・ソフトで設定されたデータベース・ファイルが入れ換えられ，そのビル用のシステムが起動するようになっている。また，動作モードにもつぎのような複数のモードがある。

- 1) 各ビルと一日に一回自動的に接続し，二台の機器から一日のロギング・データを吸い上げてロギング・ファイルに書き込む。接続は自動的に切り替えられて設定されたすべてのビルのデータを取り込む。ホスト側のロギング・ファイルはビルごとに異なるファイルにロギングされる。
- 2) あるビルを選択すると自動的に接続され，現在時刻までのデータを入力し，トレンド・グラフの作成，レポート・ファイルの作成が行える。
- 3) 接続した状態でリアルタイムにPMX-98の標準機能を使用できる。

2. 3. 2 電話回線の利用

本システムでは公衆回線を使用し，JUST-PC方式のモ



第4図 電話回線利用空調設備管理システム
Fig. 4 Supervising system for air conditioning systems of buildings by the use of a telephone circuit

テム (NEC 製 MEDIASTAR 11) で、遠隔地のビルとホスト・コンピュータを結んでいる。回線の接続は一度に一つのビルだけであるから、通常は接続されていない他のビルとのリアルタイムなデータ入出力は行えない。リアルタイムな処理も行いたい場合は、専用回線を使用して常時接続された状態で使用しなければならない。ここでは、その必要がないので公衆回線を使用し、必要な時のみ接続している。データとしては各種のアナログ値やアラーム発生履歴を収集している。

2. 3. 3 対象システムの切り替え

管理の対象となるビルは最大三十としているが、これらはユーティリティ・ソフトで作成される通常のデータベース・ファイルを、それぞれのビルごとに作成し、それらを入れ換えることで切り替えられる。切り替えるときには、同時に接続機器も切り替えるわけである。ただし、この方式は接続が切れたときにはリアルタイムな処理を行うことができないので、アラームの通知などには向かない。データの収集、管理、遠隔操作などを行うようなシステムに向けた方法である。

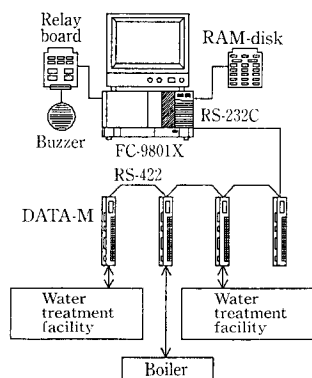
このシステムは、対象を小規模な下水処理設備として応用することもできるし、またローカル側の機器としてもパソコン+PMX-98を使用するなど、他にもいろいろな応用が利くだろう。

2. 4 データ伝送装置利用異常監視システム

本システムは工場内に散在しているユーティリティ設備 (排水処理設備、ボイラ設備など) の異常警報を、データ伝送装置を利用して集中監視するシステムである。

2. 4. 1 概要と特長

第5図に機器構成図を示す。パソコンはFC-9801Xを、デジタル入力装置としてエム・システム技研製データム各設備に使用し、パソコンとデータム間はRS-232C、デ



第5図 警報集中監視システム
Fig. 5 Centralized alarm monitoring system

ータム同志はRS-422で接続されている。また、アラームの発生を知らせるためコンテック製リレー・ボード (ACO/DCO-8 (98)) を使用し、ブザーを接続している。アラームが発生するとブザーが鳴ると同時に、プリンタにメッセージと発生日時が出力される。また、本システムはアナログ・データの処理がなく、メモリに余裕があるので、RAM・ディスクを使用している。これによりプリンタ出力用のスプール・ファイルの作成や、画面の切り替えが非常に高速に行える。

2. 4. 2 複数設備の集中監視

工場内の散在した設備を集中監視したい場合、長い距離の通信が必要になる。このような場合にはRS-232Cでは無理 (15mまで) なので、RS-422または光ファイバなどを使用することになる。近年、シーケンサが安価になっているので、デジタル信号を伝送するだけならシーケンサを用いた方がいいが、データムには多重伝送の機能があるので、このメリットを生かせる場合 (例えば、既設の多重伝送システムのリプレースなど) にはこれを用い、さらにそこにPMX-98をつなぎ込むことで、機能アップがはかれる。

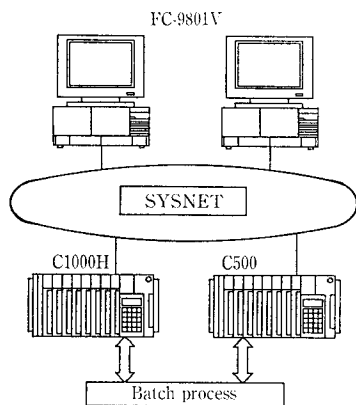
このシステムではデジタル入力だけであるが、データムのユニットにはアナログ入出力もあるので、データ・ロガーなどの機能を持たせることもできる。

2. 5 ネットワーク利用バッチプロセス運転監視システム

本システムは、あるバッチ式化学プラントの運転監視を行うもので、ネットワークを利用している。ネットワーク上には、二台のパソコンと二台のシーケンサが接続されている。

2. 5. 1 概要と特長

第6図に機器構成図を示す。パソコンはFC-9801Vが二台、シーケンサはOMRON製C-1000HとC-500が、それぞれSYSNETにて接続されている。シーケンサは一台は仕込と反応、もう一台はデリバリ用である。パソコンは一台は計装室に、もう一台は現場に設置されており、ソフト的には全く同一である。このシステムでは、製造銘柄の変更に対応するために、シーケンスを変更する場合はオフラインで他のプログラムを利用して、シーケンサのプログラムをダウンロードしている。また、シーケンスまで変更しなくとも、タイマ値やカウンタ値の変更のみでよい場合については、ユーザがC言語ライブラリを利用して作成したフォアグラウンド・タスクで、設定値をダウンロード



第6図 パッチ・プロセス運転・監視システム
Fig. 6 Batch process operating and monitoring system

している。

2. 5. 2 ネットワークの利用

この事例では二台のパソコンが全く同一の働きをしており、単に異なる場所から操作が行えるというだけである。しかし使い方としては、これとは違った使い方も考えられるだろう。例えば、二台を並べて一台は警報専用、もう一台はそのほかの機能というふうに異なる機能をもたせ、一台にかかる負荷を軽減してやり、よりパフォーマンスを上げることができるだろう。

ネットワークを介してホスト・コンピュータに接続したローカルなシステムを構築することもできるので、将来のグレード・アップを考慮した使い方が期待できるシステムである。

3. PMX-98 活用方法の紹介

ここでは、PMX-98の標準機能だけでは機能不足である、という場合にどうすればよいかについて述べる。

3. 1 C言語ライブラリの利用

接続機器とのプロセス・データ入出力をユーザ・プログラムで行うため、プログラム・インターフェイス用のライブラリ（サブプログラム）が用意されている。本ライブラリは“Lattice C VER J4.0”用のライブラリである。

このライブラリを用いて、制御の各パラメータ設定値を接続機器へダウンロードするプログラムを作成し、プログラム制御や、多品種少量生産における銘柄管理などを行うこともできる。ライブラリには、フォアグラウンドタスク用とバックグラウンドタスク用があるので、リアルタイム処理のアプリケーションも、マン・マシン・インターフェイスも作成できる。

また、本ライブラリにはリアルタイム・マルチタスク・OSのファンクション・コール関数や、コンソール・コントロール関数、グラフィック関数などが含まれている。

3. 2 上位通信パッケージの利用

ホストコンピュータからのデータの要求に対して応答する機能で、インターフェイスはRS-232Cを使用する。ホスト側から要求できるデータは、

- (1) タグ登録されている全データ
- (2) ログイン・ファイルに収められているデータの、指定日時から指定長さ分のデータ

である。

これにより、PMX-98のさらに上位の管理が行えるので、トータル・システムの構築が可能になる。

3. 3 汎用ハンドラの利用

RS-232Cインターフェイスを持つ計測制御機器と接続するためのインターフェイス・プログラムである。データの設定により、その機器専用のハンドラを生成できる。

計測制御機器の通信プロトコルは通常、スタート・コード、送信テキスト、チェック・サム、エンド・コードなどから成るコマンドを送信すると、同じくスタート・コード、データ・テキスト、チェック・サム、エンド・コードなどから成る返送データが返されてくるというタイプになっている。本ハンドラはこのような通信プロトコルを持つ計測制御機器であれば、利用可能である。

また、相手の機器がまとまったデータを一回の通信で送ることができる場合は、そのことを設定しておくことで通信の効率を上げることができるようになっている。

3. 4 演算ハンドラ

演算ハンドラについては何度も触れてきたが、ここで使用方法をまとめておく。

- 1) アナログ値を入力タグとして、上・下限値の判定を行う。このとき結果はデジタル値となる。
- 2) 最大五個までのアナログ値を入力タグとして、算術演算、C言語標準ライブラリ関数による演算、PMX-98で定義されている関数（微分値、積分値、平均値など）による演算を行い、結果を出力する。

これらは演算のインターバルを設定すると、常時そのインターバルで演算が行われ結果を保持しており、設定しなかった場合は、データの要求があったときのみ演算を行う。また、これらの演算結果を自動的に指定のタグへ（ループ・コントローラの設定値などへ）出力するように指定することもできる。したがって、演算インターバルを設定し、出力タグを指定しておくことで、一定時間毎の演算制御も可能である。

このオプションを利用するには、“Lattice C VER J4.0”が必要である。

むすび

PMX-98は、もともとプロセス分野での使用を目的として設計されているが、他の分野であっても接続器の種類やパソコンの使われ方は共通した部分が多いので、既に紹介したようにさまざまな分野で使用されている。ここで紹介した事例以外にも、ミニコンと接続してグラフィック・ターミナルとして使用した例もあり、ユーザのアイデアによりさらにユニークな使用方法も現われるだろう。

これまでに納めさせていただいたユーザから、いろいろなご意見、ご要望をいただいております。それらを参考にしてさらに優れたパッケージ・ソフトにすべく努力していきたい。また、進歩の速いハードウェア、ソフトウェアにも順次対応し、その時点で利用可能なソフト、ハードの最高のパフォーマンスを引き出して、提供するつもりである。

(注記)

- MS-DOS, Multiplan, Microsoft Chart は米国マイクロソフト社の登録商標である。
- Lotus 1-2-3 は米国ロータス社の登録商標である。

水砕スラグ製造設備の再利用水処理について

Water Treatment for Reuse of Slag Granulation Plant



技術開発本部
佐藤 栄 祐
Eisuke Sato

The granulation slag is produced by spraying a large amount of pressurized water to molten slag discharged from blast furnace. This spraying water has been reused by separating granulated slag at granulated slag basin, fine wooly slag at settling tank and cooling down. Since fine wooly slag cannot be separated sufficiently by sedimentation, it requires large area or causes wear and heap problems to the equipment.

Rasman Filter is a drum type filter developed for separating efficiently fine wooly slag from reused water with Nakayama Steel and Rasa Corporation.

This report describes an outline and operation data of Rasman Filter.

まえがき

水砕スラグは、高炉で生成される溶融状のスラグに大量の圧力水を噴射することにより吹製される。吹製水は従来、水砕槽で粗粒を分級した後、沈降槽で微粒子を沈降分離し、冷却、再利用していたが、この沈降槽には大きな敷地面積が必要であった。また沈降法ではウールと呼ばれる微粒子状の水砕の除去が難しく、系内を循環し設備の摩耗、堆積などを生じていた。

これらの問題を解決するために、再利用水中に含まれる微粒子状の水砕を処理するドラム型フィルター（ラスマンフィルター）を（株）中山製鋼所、ラサ商事（株）と共同で開発し（株）中山製鋼所において運転実績を得たので報告する。

1. 水砕製造設備の概要

高炉に、鉄鉱石、コークス、石灰石などを装入し吹錬すると、銑鉄とスラグが炉底にたまる。これを取り出し、比重差により分離すると溶融スラグが得られる。スラグは銑鉄1トン当たり約300kg生成する。

第1図にスクリーコンベアシステムによる水砕製造設備を示す。

高炉の出鉄口より取り出された約1500°Cの溶融スラグを吹製ボックス①に導入し、1~3kg/cm²の圧力水を噴射、急冷粒状化し水砕スラグを製造する。

吹製水と混合された粒状スラグは、水砕槽②で沈降分離され、スクリーコンベア③で水切り排出された後、ホッパー④に貯留される。噴射水はラスマンフィルター

⑤で微粒子状の水砕を除去された後排熱塔⑧で冷却され、再利用される。この水は、水砕設備の蒸発水量が大きいため補給水が多量に必要で、またSSなど汚濁量も比較的多いので、全量再利用し系外には排出しないようになっている。

水砕槽よりオーバーフローする微粒子状の水砕は、従来は沈降槽で分離していたが、比重が比較的小さいために重力だけで沈降させるのは困難であった。ラスマンフィルターはこの微粒子を、フィルターの濾過面に堆積した水砕のケーキ層でケーキ濾過を行うので微粒子の除去が可能となる。これにより極めて少ない設置場所で微細粒子の除去が可能となり、SS分の少ない高品質の循環水を製造することができる。

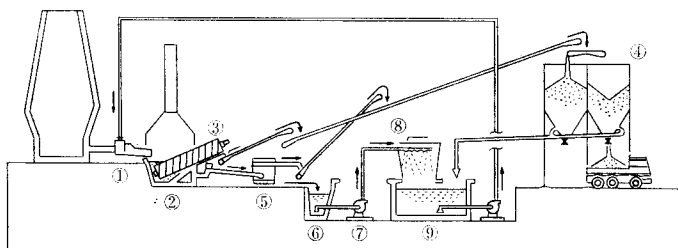
2. ラスマンフィルター

2.1 ラスマンフィルターの概要

ラスマンフィルターは第2図に示すように、原水はドラムの外側から内部方向に入り、円筒面に設置した濾過網で濾過を行う。処理水はドラム内部より外部に流出する。濾過網に捕捉された微粒子状の水砕は、ドラムの回転によって上部に持ち上げられエアースプレーにより濾過網から剥離し、ドラムの中心部を軸方向に走るスクリーコンベアの上に落下しドラム外に搬出される。ドラムは両端を車輪で支持されており、チェーンを介して可変減速機で駆動される。

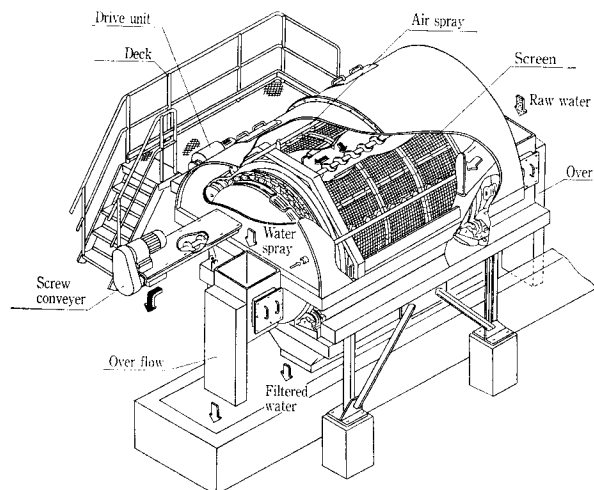
2.2 ルースの濾過式

ラスマンフィルターは濾過面に形成されたケーキ層によ



第1図 スクリューコンベアによる水砕製造設備
Fig. 1 Slag granulation plant associated with screw conveyor system

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| ① Granulation box | ⑥ Hot water reservoir |
| ② Granulation slag basin | ⑦ Cooling tower pump |
| ③ Screw conveyor | ⑧ Cooling tower |
| ④ Product silo | ⑨ Water reservoir |
| ⑤ Rasman Filter | ⑩ Water supply pump |



第2図 ラスマンフィルター
Fig. 2 Rasman Filter

り濾過が行われるのでルースの濾過式が成立する。¹⁾

$$\frac{dV}{Adt} = \frac{P}{\mu(\alpha W/A + K_m)} \quad (1)$$

ここに V: 濾液量 (m³/s)
t: 時間 (s)
A: 濾過面積 (m²)
P: 濾過圧力 (P_a)
μ: 液粘度 (P_a・s)
α: ケーキ比抵抗 (m/kg)
K_m: 濾過網抵抗 (1/m)
W: ケーキ量 (kg)

ケーキ量Wは、濾液に含まれていた固形物で、原液の濃度を S (kg/kg)、濾液密度を ρ (kg/m³) とすると、次のようになる。

$$S = \frac{W}{W + \rho V} \quad \text{より} \quad W = \frac{\rho S V}{1 - S} \quad (2)$$

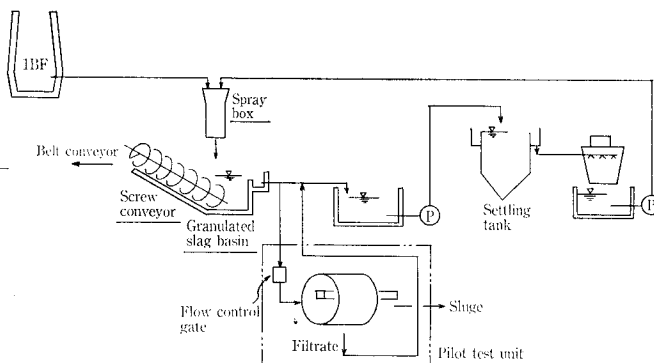
濾過網の抵抗はケーキ層の抵抗より小さいので αW/A ≫ K_m より、αW/A + K_m = αW/A、また S は最大でも 5000 mg/l (0.005 kg/kg) なので 1 ≫ S より 1 - S = 1 とみなせる。(2)式を(1)式に代入し、境界条件 t = 0 のとき V = 0 で積分すると(3)式が得られる。

$$\left(\frac{V}{A}\right)^2 = \frac{2Pt}{\alpha \rho \mu S} \quad (3)$$

2.3 ラスマンフィルター濾過式

ラスマンフィルターはドラムの回転により新しい濾過面が供給され、ドラム内部に流入した原水に接触している間濾過が行われる。

見掛けの濾過面積 A_a (m²/s) は、



第3図 テスト装置フローシート
Fig. 3 Schematic flow sheet of pilot test unit

第1表

テスト用ラスマンフィルター概要

Table 1
Specification of Rasman Filter for test unit

Item	Specification
Diameter × Width	φ1.2 m × 0.3 m W
Screen	30 mesh, 40 mesh
Revolution	0.86 ~ 5.0 rpm

$$A_a = \pi D L N \quad (4)$$

濾過時間 t (s) は、

$$t = \frac{\phi}{N} = \frac{\pi \phi D}{v_t} \quad (5)$$

ここに D: ドラム濾過面直径 (m)
L: ドラム濾過面有効幅 (m)
N: ドラム回転数 (1/s)
φ: 浸液比 (ドラム円周長さに対する濾過部分の長さの比)
v_t: 濾過面周速 (= πDN) (m/s)

処理量 Q (m³/s) は、

$$Q = A_a \frac{V}{A} \quad (6)$$

(6)式に(3)(4)(5)式を代入し、変形すると

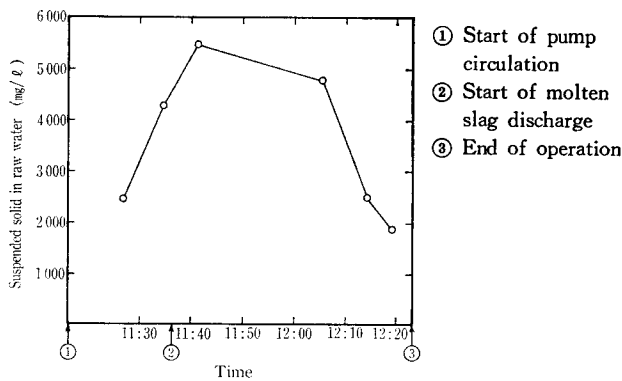
$$\frac{Q}{\pi D L} = K \left(\frac{v_t}{\alpha S}\right)^{1/2} \quad (7)$$

濾過面単位面積当たりの処理量が得られる。ここでKは、濾過水位 (濾過圧力、浸液比) 一定の条件下で、装置定数である。

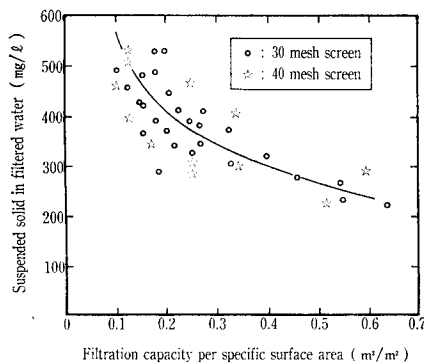
3. パイロットテスト

3.1 テスト方法

実装置の製作に先立ちパイロットユニットで性能を確認した。テストに用いた原水は、従来型の沈降槽を持つスクリーンコンベア方式の1BF水砕設備の水砕槽オーバーフロー水を分岐して用いた。第3図にテストユニットのフロー



第4図 水砕設備の運転開始から終了までの経時変化
Fig. 4 Time chart of concentration of raw water



第5図 運転条件による処理水質の変化
Fig. 5 Filtered water quality vs operation condition

の概要を示す。第1表にテストユニットの仕様を示す。

原水流量の設定は、テストユニットの入口ゲートの開度を調節することにより行い、また回転数を変化させその時の沝過水位を測定した。

3.2 分析方法

原水および処理水のSS濃度およびSSの粒度分布、また、回収した微粒子水砕の水分をそれぞれ測定した。

SS濃度はJIS K0102のGFP法、水分はJIS K0102の全蒸発残留物よりの換算法によった。粒度分布は、粒径44 μm～数mmの範囲は湿式ふるい法、粒径3～100 μmの範囲はコールターカウンター法により測定した。

3.3 テスト結果

3.3.1 原水水質

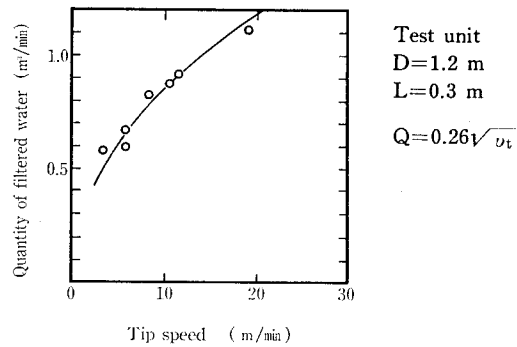
原水SS濃度についての、水砕設備の運転開始から終了までの経時変化の例を第4図に示す。

溶融スラグが導入される前の水循環運転時のSS濃度が約2000 mg/lとなっているが、これは沈降槽でオーバーフローし系内に循環している微粒子水砕の影響によるものと考えられる。

更に、吹製が始まると製造された水砕の1部が水砕槽をオーバーフローするので、その分が付加され、原水のSS濃度が5000 mg/l前後まで上昇している。

3.3.2 処理水質

同じ処理量であってもドラムの回転数により処理水質は変化する。これは、沝過の初期には網目より細かい粒子は



第6図 テストユニットでの周速と処理量の関係
Fig. 6 Tip speed vs quantity of filtered water of test unit

第2表 水砕設備概要

Table 2 Specification of slag granulation plant

Item	Specification
Slag quantity	Nor. 1.0 ton/min, max. 1.3 ton/min
Water quantity	13 m³/min
Rasman filter	φ2 040 × 2 000 L (Effective 1 800 L) 5.5 kW × 440 V × 60 Hz
Rolling screen	φ600 × 2 400 L 0.75 kW × 440 V × 60 Hz

漏れるが、網目にケーキ層が形成されるに従い微細な粒子も捕捉されるようになるためである。

沝過単位面積当りの沝液量 Q_a (m³/m²) を(8)式で定義した場合、単位面積当りの沝液量と処理水濃度の関係を第5図に示す。

$$Q_a = \frac{Q}{\pi D L N} \quad (8)$$

第5図より回転数を小さくし単位面積当りの沝液量 Q_a を多くすると、処理水中のSS濃度が低下していることがわかる。

また、今回のテストでは30メッシュの網と40メッシュの網をテストしたが、両者の間に顕著な処理水質の差はなかった。

3.3.3 処理性能

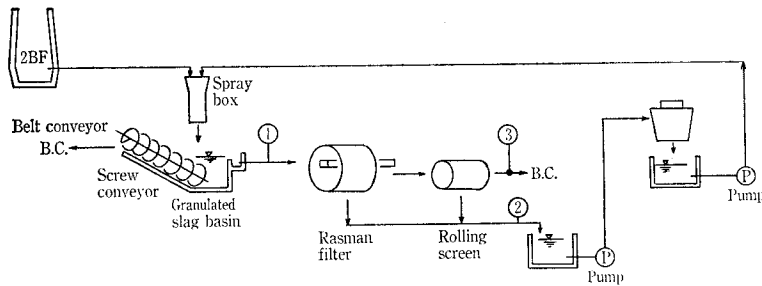
水砕の製造中の、周速と処理量の関係を第6図に示す。この時の原水SS濃度は2000～5000 mg/l、沝過水位は0.6 m (= D/2) 付近に維持したものである。

スクリーコンベアから排出される微粒子状の水砕の水分は65～80%であった。この濃度の変動幅はサンプリング個所による差が主で、運転条件との相関はなかった。

4. 実装置への適用

4.1 設備概要

以上のテスト結果をもとに、2BF水砕設備にラスマンフィルターを適用した。第2表に設備概要を示す。回収した微粒子状の水砕は水分が75%より高くなると勾配のついたベルトコンベアでの搬送が困難になるので、搬送途中



Item	①	②	③
Quantity (m ³ /min)	13	13	0.018
Concentration(mg/ℓ)	670	285	27.4(%)
Solid (kg/min)	8.7	3.7	5.0

第7図 水砕設備フローシート
Fig. 7 Schematic flow sheet of slag granulation plant

で更に水切りができるようにローリングスクリーンを設置した。

第7図に水砕設備のフローとマテリアルバランスを示す。運転開始3週間後に、2回分の出滓の時間帯を15分ごとにサンプリングし平均したものである。フィルターおよびスクリーンの洗浄水量はごくわずかであるのでマテリアルバランスには含んでいない。

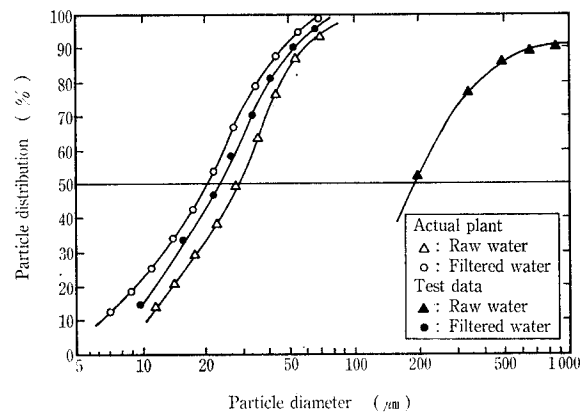
4. 2 運転結果

ラスマンフィルターの運転は、原水SS濃度が590~800 mg/ℓの時に、処理水平均SS濃度290 mg/ℓを得て、所期の目的を達している。

原水濃度がテスト時より低い値となったのは、2BFにラスマンフィルターを設置し長時間に渡る運転を行ったために、常時系内を循環している微粒子の量が低減したことによる。

第8図にテスト時と実運転時の原水および処理水の粒度分布を示す。測定はコールターカウンターで行ったが、1BFでのテスト時の原水は粒子径が大きいために湿式ふるい法によった。但し湿式ふるい法は針状の粒子が網に絡まって捕捉されるために、実際の粒子径より約2倍位大きく計測される傾向があった。処理水SSの平均粒子径は、25 μm前後で、フィルターの性能はテスト時と実運転時とほぼ同じであった。

25 μm以上の粒子を沈降させるためには直径28mの沈降槽が必要であったが、ラスマンフィルターに置き換えることにより必要面積が20分の1以下になり、敷地面積を



第8図 水砕スラグ粒度分布曲線
Fig. 8 Distribution curve of slag particle

大きく低減することができた。

むすび

水砕製造設備における再利用水のラスマンフィルターによる処理について紹介した。フィルターで微粒子状の水砕を効果的に除去することにより、コンパクトな設備で、循環水質が改善されるので、今後、各方面の水砕プラントにご利用いただけるものと確信している。

最後に、本装置の建設、運転に際し多大なご協力、ご助言をいただきました(株)中山製鋼所およびラサ商事(株)の関係各位殿に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 白戸紋平:「化学工学の進歩8・河過工学」化学工学協会編, p. 121, 1974, 楨書店。

拡散透析法による硝ふっ酸回収設備

Recovery Plant of Nitric and Hydrofluoric Acids by Diffusion Dialysis



(環)技術部 計画第3課
西本 俊 士
Yoshihito Nishimoto
山本 和良
Kazuyoshi Yamamoto

Recovery plant of nitric and hydrofluoric acids, and pickling wastewater treatment plant have been installed to the pickling factory of stainless steel. The recovery plant of pickling waste acid by diffusion dialysis recovers free nitric and hydrofluoric acids from the waste acid and provides with following advantages; 1) saving makeup acids, 2) saving neutralizing chemicals, 3) reduction of sludge disposal and 4) reduction of discharged nitrogen. The pickling wastewater containing NO_2^- is treated favorably with the oxidation-coagulation-sedimentation process.

まえがき

金属表面処理の一工程として、酸洗は広く用いられている。ステンレス鋼の製品化においても、表面の酸化スケールを除去するために、硫酸、硝酸、ふっ酸や、これらの混酸による酸洗が行われている。酸洗工程では、鉄、ニッケル、クロムなどの金属が酸洗液に溶解し、その酸洗能力を低下させるので、酸洗能力維持のために全量又は一部を廃酸として排出し新酸を補給する必要がある。この廃酸には、遊離の酸と金属塩が多量に含まれており、その中から酸を安価に回収し再利用することは、省資源および環境対策の両面から重要である。当社は、特殊鋼の国内大手メーカーであるA社のステンレス鋼用酸洗設備の新設に際し、拡散透析法による硝ふっ酸回収設備と酸洗排水処理設備を導入したので、その概要を次に報告する。

1. ステンレス鋼材用酸洗設備の概要

従来、薄板以外のステンレス鋼材の酸洗工程は、酸洗槽と水洗槽をならべ、鋼材を順次回分式に浸せきする回分式酸洗設備が一般的であった。しかし最近では、設備連続化への技術上の問題点を解決し、酸洗工程の合理化と品質の向上および均一化のために、連続酸洗設備を導入する方向にある。第1図に、一般的なステンレス鋼用連続酸洗設備の概略工程を示す。各種ステンレス鋼材は、熱延一焼鈍（または水鈍）一矯正一ショットブラストの各工程の後、鋼種および形状により決められた酸洗条件のもとに、酸洗設備で酸化スケールが除去される。連続酸洗設備では、被処理材をローラ上を移動させながら、上下スプレーで酸洗および水洗などの工程を連続的に行う。酸洗液としては、加温された硫酸と硝ふっ酸が、中和剤としては苛性ソーダが一般的に用いられている。

2. 硝ふっ酸回収プロセス

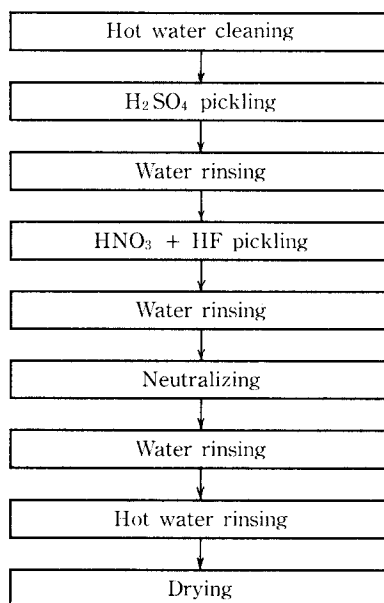
現在実用化されている硝ふっ酸回収プロセスは種々あり、膜法と溶媒抽出法に大別される。溶媒抽出法には、ふっ酸の回収率は比較的低いながら、硝酸を高率で回収する日新プロセス（TBP法）と鉄抽出によりふっ酸の回収率も高くなった川鉄プロセス（D2EHPA+TBP法）がある。いずれも硝酸の回収率は95%程度と高いが、酸回収設備が複雑で設備費も高くなる。膜法には、陰イオン交換膜を利用

し安価に廃酸中の遊離酸のみを回収する拡散透析法と、最近注目をあびているバイポーラ膜を利用した、廃酸中の遊離酸と金属塩より硝酸とふっ酸をより高効率で回収できるAQUATECH System¹⁾がある。

硝ふっ酸回収プロセスのなかでは、拡散透析法が比較的経済性の高いプロセスである。しかし、金属塩の含有率が高く、遊離酸が少ない廃酸に対しては、酸回収率が低いため、窒素の放流規制を満足しない地域もあり、AQUATECH Systemなどの適用が必要となる。

拡散透析法の特長を次に示す。

- (1) 廃酸中の遊離酸のみを回収対象としている。そのため金属塩の濃度が高く、遊離酸濃度が低い場合は酸回収率が低くなる。
- (2) 遊離硝酸の回収が容易であるので、排出窒素負荷を比較的安価に低減することができる。
- (3) 設備スペースが少なくよい。
- (4) 省エネプロセスで、運転も容易である。
- (5) 設備実績が他プロセスに比べ多い。



第1図
ステンレス鋼用連続酸洗設備概略工程
Fig. 1
Flow diagram of continuous pickling line of stainless steel

3. 拡散透析法の原理

拡散透析法は膜分離技術の一つで、液の濃度差を物質移動の駆動力とし、膜の持っている選択透過性を利用して溶液中の物質の分離を行う方法である。第2図にその原理を示す。

陰イオン交換膜は膜自体に陽電荷を持ち、金属塩などの陽イオンはほとんど透過させないが H^+ イオンは通しやすいという特性がある。この陰イオン交換膜を隔膜として、硝酸、ふっ酸およびそれらの金属塩を含有した廃酸を透析室の下部より上向流で入れ、水を拡散室の上部から下降流で流すと、廃酸と水の濃度差により陰イオンの NO_3^- 、 F^- は膜を通過して拡散する。一方、陽イオンの Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} などの金属イオンは陰イオン交換膜の正電荷により反発され、通りやすい H^+ のみ優先的に膜を透過し、水側に HNO_3 や HF を回収する。水と廃酸は向流で接触するため、膜全体で効率よく拡散透析が行われ、最も酸濃度が高くなる透析槽下部より回収酸を取り出す。一方、上部からは遊離酸を回収し低濃度の酸と金属塩廃液を透析廃液として取り出す。

拡散透析槽での溶質の移動量は次式で示される。

$$W = U_0 \cdot A \cdot \Delta C$$

ここに、
 W : 単位時間あたりの溶質移動量 (mol/h)
 U_0 : 総括透析係数 (mol/h·m²·(mol/l))
 A : 有効膜面積 (m²)
 ΔC : 膜の両側の平均濃度差 (mol/l)

$$\Delta C = \frac{(C_r - C_d) - C_0}{\ln \{(C_r - C_d)/C_0\}}$$

ここに、
 C_r : 廃酸中の溶質濃度 (mol/l)
 C_d : 回収酸中の溶質濃度 (mol/l)
 C_0 : 透析廃液中の溶質濃度 (mol/l)

また、総括透析係数 U_0 は、膜内の拡散抵抗 U_m と膜—液境界層の拡散抵抗 U_e と次の関係にある。

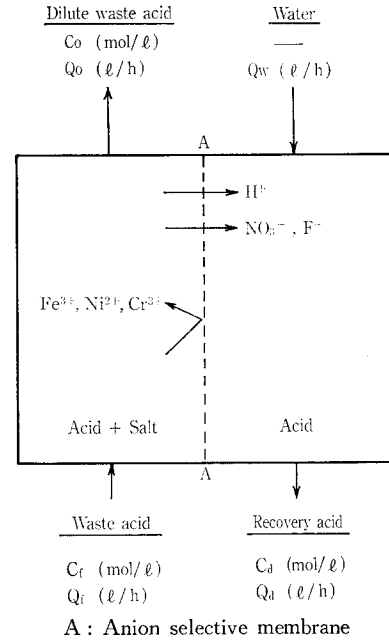
$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{U_m} + \frac{1}{U_e}$$

次に拡散透析槽での溶媒（水）の移動量は次式で示される。

$$I_w = O_w - D_w$$

ここに、
 I_w : 廃酸側への水の移動量 (l/h)
 O_w : 浸透圧差による浸透水量 (l/h)
 D_w : 溶質拡散に伴う拡散水量 (l/h)

拡散水量は、酸の移動量に伴って多くなるので、廃酸の酸濃度が高くなると多くなる。膜を介しての浸透圧差は、廃酸の塩濃度が高くなるほど大きくなり、浸透水量も多くなる。一般には、酸と塩を含む溶液の場合、塩濃度が低い場合には I_w は負、すなわち透析廃液量の減少、回収酸



第2図 拡散透析の原理
 Fig. 2 Principle of diffusion dialysis

の増加がみられ、塩濃度が高くなると I_w は正となり、透析廃液が増加し、回収酸が減少する。

拡散透析の性能を示す、回収酸への酸回収率、塩の移動率は次式で示される。

$$\text{回収率} = \frac{C_d \cdot Q_d}{C_r \cdot Q_r} \times 100 (\%)$$

4. 硝ふっ酸回収設備

4.1 設備仕様

A社に納入した、拡散透析法による硝ふっ酸回収設備の概略フローを第3図に示す。また、設備のマスバランスを第4図に示す。設備の主な仕様は次のとおりである。

1) 計画基準

廃酸処理量	379 l/h (200 m ³ /month)
稼動時間	24 h/d × 22 d/month
廃酸中の遊離酸	2.02 N
遊離酸回収率	77.5 % 以上
鉄イオン除去率	90 % 程度
廃酸排出温度	60 °C 以下

2) 主要設備仕様

拡散透析槽	徳山曹達(株)製	TSD-50-720
陰イオン交換膜	ネオセプタ	AFN
有効面積	360 m ²	
廃酸貯槽	FRP製	10 m ³ × 3 槽
回収酸貯槽	FRP製	30 m ³ × 1 槽
多段フィルター	PVC製	700 φ × 7 段 × (1+1)基
チェックフィルター		
	PVC製	1 μ × 12 本入 × (1+1)基
水チェックフィルター		
	PVC製	5 μ × 12 本入 × (1+1)基

第3図
硝ふっ酸回収設備フローシート
Fig. 3
Schematic diagram of recovery
plant of HNO₃·HF waste acids

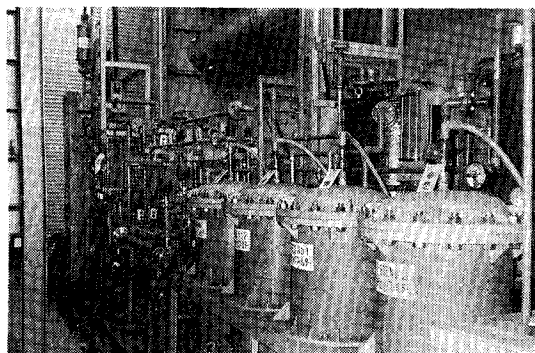
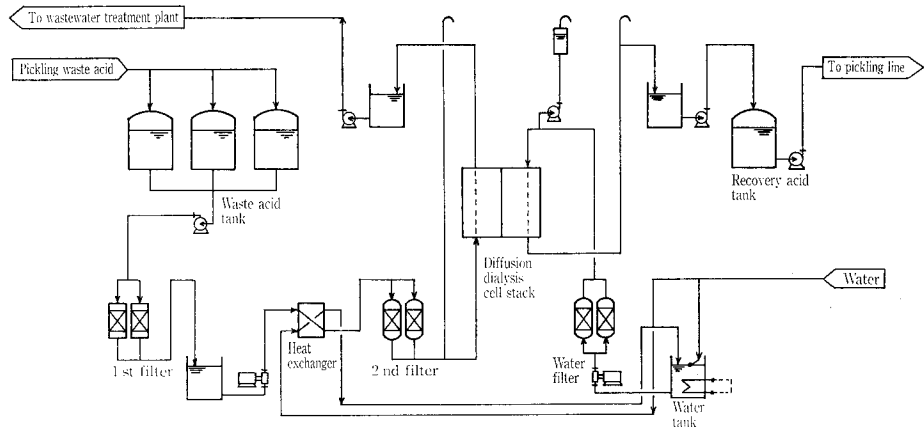


写真1 拡散透析前処理設備
Photo. 1 Pretreatment facility of diffusion dialysis

各中継タンク FRP製 0.2 m³×4 槽
架台寸法 1700 mm^W×8000 mm^L

4. 2 設備概要

硝ふっ酸回収設備は次に示す設備より構成されている。

- (1) 廃酸および回収酸貯留設備
- (2) 前処理設備
- (3) 拡散透析槽

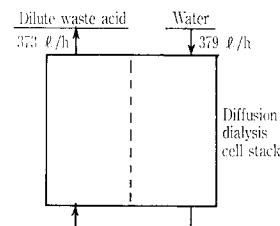
前処理設備と拡散透析槽は、共通架台上にコンパクトにまとめられ、屋内に設置されている。廃酸および回収酸貯留設備は、防液堤内屋外設置となっている。

4. 2. 1 廃酸および回収酸貯留設備

廃酸貯槽は、廃酸の貯留および放置冷却の目的と共に、廃酸中に含まれる酸化スケールによる懸濁物質（SS）を沈降分離するため、三槽切替方式を採用した。前処理設備の多段フィルターのSS負荷を少なくし、多段フィルター洗浄回数を極力少なくするため、廃酸槽は受入・沈静・移送の3工程に各槽が個別に対応できるよう自動化されている。一方、拡散透析槽により回収された回収硝ふっ酸は、酸洗設備の補給酸として再利用するために回収酸貯槽に貯留される。いずれの槽も耐酸ライニングをした防液堤内に設置され、酸移送ラインの配管類は、温度変化、耐震、耐食などを配慮した設計となっている。

4. 2. 2 前処理設備（写真1）

三槽切替方式の廃酸貯槽により、大部分のSSは除去されるが、廃酸中に残留する微量のSSは拡散透析槽の陰イ



	Waste acid	Recovery acid
	379 l/h	385 l/h
T-HNO ₃	69.0 g/l	57.6 g/l
T-HF	31.3 g/l	13.8 g/l
Fe	8.5 g/l	0.81 g/l
Ni	1.75 g/l	0.17 g/l
Cr	1.75 g/l	0.17 g/l
H ⁺	2.02 N	1.54 N

第4図 拡散透析槽マスバランス
Fig. 4 Material balance of Diffusion dialysis cell stack

オン交換膜面に付着して、拡散透析装置の能力低下を引き起こす恐れがある。これを防止するために、二段階のフィルターを掛けて微細SSを除去した。一段目のフィルターは、三種類のプラスチック材を交互に積層したSS粗取り用多段フィルターで、SSを10 mg/l以下にする。二段目のチェックフィルターは目開き1 μmのカートリッジフィルターで、SSを1 mg/l以下にまで濾過することができる。

廃酸は貯槽で放冷されるが、高温の場合は約40 °C以下に冷却するため、チューブラ式耐酸熱交換器がチェックフィルターの手前に設置されている。熱交換器を通過した冷却水は、加温が必要な拡散透析槽供給水として利用し熱回収を行う。拡散透析槽に供給する工水は、水タンク内で電熱ヒーターにより約40 °Cに加温し、目開き5 μmのカートリッジフィルターで濾過した後、拡散透析槽に送られる。工水を加温する理由は、高温の方が透析係数が上昇し、酸回収効率がよくなること、および水中の空気溶解度が低下し、透析槽内での空気の滞留が少なくなるためである。

4. 2. 3 拡散透析槽（写真2）

拡散透析槽に用いられる陰イオン交換膜は、硝酸やふっ酸などの強酸化性の酸に耐久性のある、スチレン・ジビニ

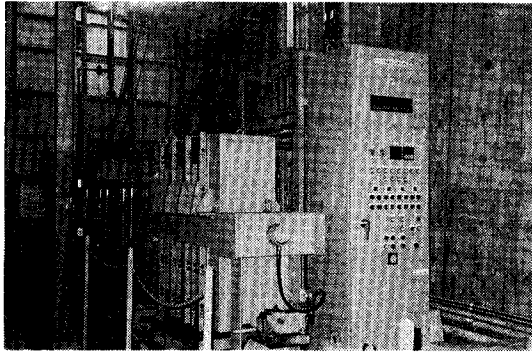


写真 2 拡散透析槽
Photo. 2 Diffusion dialysis cell stack

ルベンゼン・ビニルピリジン系の厚さ 0.15~0.20 mm の膜からできている。拡散透析槽には陰イオン交換膜とスペーサ用ガスケットを交互に積層した 0.5 m²×240 枚の陰イオン交換膜を組込んだスタックが 3 個並べられ、両サイドより手動油圧プレスで締付けられている。廃酸および水の入口となるガスケットは、額縁状の耐硝ふっ酸用合成ゴムシートでできており、内部にはスペースを保持し、膜面に液が均等に接触できるように、プラスチック網が組込まれている。透析槽内の液流速は非常に遅いため、透析中に気泡が槽内に滞留する可能性がある。気泡が滞留すると液の分配が乱れ、透析性能の低下原因となる。この防止策として、供給水の昇温と共に、透析槽の水入口側にエア抜きポンプを設置し、間欠的に透析槽内の気泡を吸いあげて排除する方法が用いられている。

前処理された廃酸は、ダイヤフラム式定量ポンプで一定量拡散透析槽の下部から供給され、一方前処理された供給水は、同じく定量ポンプで一定量拡散透析槽の上部より供給される。拡散透析槽の下部より出た回収酸は、中継タンクにいったん受けられた後、ポンプで回収酸貯槽に移送され再利用される。一方拡散透析槽の上部より排出された透析廃液は、いったん中継タンクに受けられた後、ポンプで当社納入の排水処理設備に移送され処理される。透析廃液には、多量の金属塩と少量の未回収遊離酸が含まれるが、遊離酸の約 80 % が回収されるので、その分に相当する中和剤使用量とスラッジ量が減少できる。また回収酸分の窒素およびふっ素量が排水負荷より低減されることになる。

4. 3 拡散透析槽の性能影響項目

硝ふっ酸の回収における、拡散透析槽の設備条件として次のような項目が処理性能に影響を与える。²⁾

- (1) 廃酸の単位膜面積あたりの処理流量
- (2) 廃酸と供給水の比率
- (3) 硝ふっ酸濃度
- (4) 廃酸中の鉄濃度
- (5) 温度条件

4. 3. 1 廃酸の単位膜面積あたりの処理流量

硝ふっ酸廃液の単位膜面積あたりの処理流量を大きくすると、液と陰イオン交換膜との接触時間が短くなるため、酸回収率、金属移動率とも低くなる。酸回収率を高くするためには、単位膜面積当たりの処理流量を少なくすればよいが、必要膜面積が多く必要になる。これらを総合して、一

第 1 表 硝ふっ酸回収設備運転結果

Table 1 Operating result of recovery plant of HNO₃·HF waste acids

	Waste acid	Recovery acid	Recovery ratio %
Flow rate ℓ/h	378	360	—
Free acid N	2.21	1.89	82
Free-HNO ₃ N	1.04	1.33	122
Free-HF N	1.17	0.56	46
			Removal ratio %
Fe ³⁺ g/ℓ	20.84	2.22	90
Ni ²⁺ g/ℓ	2.43	0.34	87
Cr ³⁺ g/ℓ	2.60	0.21	92
Mn ²⁺ g/ℓ	0.23	0.02	92

般的には硝ふっ酸の単位膜面積当たりの処理流量は、0.8~1.2 ℓ/h·m² が経済的な値となっている。

4. 3. 2 廃酸と供給水の比率

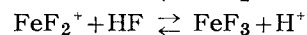
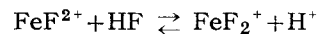
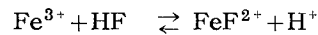
硝ふっ酸廃液処理量に対し、供給水の流量を増加させると、酸回収率は上昇するが、回収酸の酸濃度は低下する。しかし、回収酸を再利用する際には、補給酸量に容量上の制限があるため、回収酸の酸濃度を高くする必要がある。このため一般的には、廃酸と供給水の流量比率を 0.9~1.0 の範囲で拡散透析槽を運転している。

4. 3. 3 硝ふっ酸濃度

ふっ酸と鉄濃度を一定とした場合、硝酸濃度が高い程、全遊離酸(H⁺)回収率と、遊離ふっ酸回収率の両方もが上昇する傾向にある。この傾向を利用して、高価なふっ酸の回収率を上げるため、透析槽の前に硝酸を添加する方法が実施されている報告もある。³⁾ しかし、本設備では設備の複雑化を避けるため実施していない。一方、硝酸と鉄濃度を一定とした場合、ふっ酸濃度が高い程、ふっ酸回収率は上昇するが、H⁺回収率は減少する傾向にある。

4. 3. 4 廃酸中の鉄濃度

鉄濃度が増加すると、ふっ酸の回収率は大きく低下し、硝酸の回収率は増加する。これは、鉄濃度が高くなると、次の反応式に示すようにふっ化鉄錯イオンを生成する右側への反応が進行して、遊離のふっ酸が減少するものと考えられている。⁴⁾ この反応で発生した H⁺ は硝酸イオンと共に移動して硝酸として回収される。このため、ふっ酸の回収率の低下につながり、逆に硝酸の回収率の増加になると考えられる。



4. 3. 5 温度条件

一般に温度が上昇すると、透析係数が上昇するので、膜の耐熱性能の範囲内で、できるだけ高温側で透析する方が透析効率は良くなる。計画条件仕様で 35 °C と 15 °C では H⁺ 回収率で、約 9 % 程度の差が生じる。

4. 4 運転結果

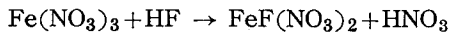
硝ふっ酸回収設備の運転結果の一部を第 1 表に示す。拡

第2表 ふっ硝酸回収メリット

Table 2 Saving merit of HNO₃·HF waste acids

Running cost	×10 ⁸ yen/y	Remarks	
Operating cost	1 192	Electricity	¥15/kwh
Maintenance cost	1 728	Water	¥20/m ³
Total (1)	2 920		
Saving merit			
HNO ₃ recovery	10 800	65 %HNO ₃	¥50/kg
HF recovery	11 000	55 %HF	¥180/kg
Neutralizing chemical	2 900	Ca(OH) ₂	¥20/kg
Sludge disposal	1 640	Sludge disposal	¥10 000/ton
Total (2)	26 340		
Cost saving	23 420		

散透析法で回収可能な遊離酸(H⁺)の回収率として、80%以上を示し、全酸としても約54%の回収率となった。廃酸中の硝酸の約70%が回収され、またFe, Ni, Crなどの金属イオンの除去率も約90%と良好な値となっている。遊離硝酸の回収量が、廃酸量以上となっているのは、廃酸中の鉄濃度が高いことによるものと思われる。拡散透析において、硝酸とふっ酸の拡散係数は、硝酸がふっ酸の5倍以上の値を持つため、硝酸が優先的に回収酸側へ透過する。そのため硝酸濃度が減少し、次次に示すようなふっ化鉄錯イオンを生成しやすくなる。



ふっ化鉄錯イオンが発生すると、遊離ふっ酸が減少し、遊離H⁺が硝酸として回収されるため、遊離硝酸の量が多くなる。一般にこの現象は、鉄濃度が高くなるに従って大きくなる。

4.5 硝酸ふっ酸廃液の回収メリット

第2表に廃酸処理量200m³/月の計画基準ベースでの硝酸ふっ酸回収メリット計算結果を示す。ランニングコスト2920(千円/年)に対し、回収メリットは26340(千円/年)あり、年間23420(千円)の合理化となる。更に廃酸中の溶解金属濃度により差があるが、上記の合理化以外に廃酸の回収により公共水域への排出窒素負荷を、約65~85%程度低減することができる。

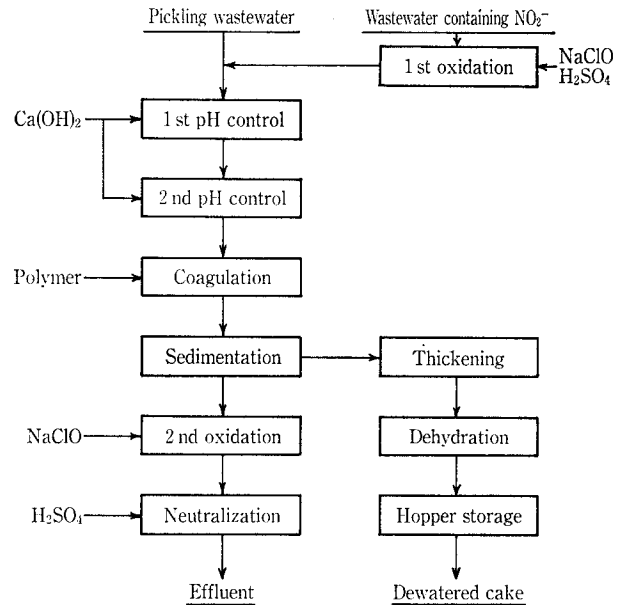
5. 酸洗排水処理設備

5.1 設備仕様

A社の既設および新設の酸洗設備よりの排水をこの設備で処理して放流する。主仕様を次に示すと共に、概略処理フローを第5図に示す。

1) 計画基準

処理水量	水洗水	45 m ³ /h
	廃硫酸	0.85 m ³ /h
	透析廃液	0.38 m ³ /h
	排ガス洗浄排水	0.66 m ³ /h
	苛性ソーダ排液	0.91 m ³ /h
稼働時間	24 h/d	連続



第5図 酸洗排水処理設備処理プロセスフロー

Fig. 5 Process flow diagram of pickling wastewater treatment plant

2) 主要設備仕様

原水槽	鉄筋コンクリート製 地下槽耐酸仕上	123 m ³
廃硫酸貯槽	F R P製地下槽内 設置	50 m ³
沈殿槽	鉄筋コンクリート製 地上槽	8 m ² ×1 槽
スラッジ濃縮槽	鉄筋コンクリート製 地上槽	4 m ² ×1 槽
脱水機	自動フィルタープ レス	1 m ² ×50 室
ケーキホッパー 薬注設備	鋼製懸垂式 消石灰, 希硫酸, 凝集助剤, 次亜塩素酸ソーダ	6 m ³ ×2 室

5.2 設備概要

酸洗排水処理設備は、次に示す設備より構成されている。

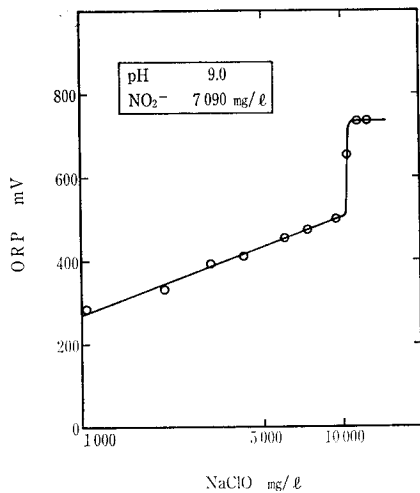
- (1) 排水貯留設備
- (2) 酸化・凝集沈殿処理設備
- (3) スラッジ脱水処理設備
- (4) 自動薬品調整・注入設備

5.2.1 排水貯留設備

酸洗設備より、水洗水、廃硫酸、廃苛性ソーダ、排ガス洗浄排水が、また酸回収設備より透析廃液がポンプで移送されてくる。一方、既設酸洗設備からの水洗水、廃硫酸が自然流下してくるため、各受槽は地下槽とした。廃硫酸は高温(Max. 80℃)でバッチ排出されるので、槽内温度の急激な変化による耐酸ライニングのクラック発生の危険があるために、FRPタンクを用いて地下に設置とした。酸系排水の移送配管は、すべて耐食性のよい無可塑硬質塩化ビニール管の外周をFRPで補強した配管を用い、また安全のために地下ピット配管方式を採用した。

5.2.2 酸化・凝集沈殿処理設備

この設備は、次の3工程より構成されている。



第6図 排ガス洗浄排水の酸化特性
Fig. 6 Oxidation properties of exhaust gas washer wastewater

- 1) 排ガス洗浄排水などに含まれ、COD源となる NO_2^- の次亜塩素酸ソーダによる酸化処理工程。
- 2) 水洗水、廃硫酸、透析廃液などに含まれる、Fe, Cr, Ni などの金属イオンおよびFを除去するための pH 調整・凝集沈殿処理。
- 3) 沈殿処理水の残留 NO_2^- の酸化および後中和処理工程。

硝ふっ酸の酸洗設備には、排ガス中のミストや NO_x を除去するための排ガス洗浄装置が設置される。この排ガス洗浄装置の循環液は、一部ブローされるが、この中にCOD源となる多量の NO_2^- が含まれている。この排液は、酸化剤である次亜塩素酸ソーダをORP制御により、酸化処理を行う。排ガス洗浄排水の酸化処理におけるORP値の変化の様子を、第6図に示す。酸化に必要な次亜塩素酸ソーダの当量点付近で、ORP値の大きな変化が見られ、ORP計による制御が可能となる。

5. 2. 3 スラッジ脱水および薬注設備

沈殿槽で沈降分離された、水酸化鉄、ふっ化カルシウムを主体とするスラッジは、スラッジ濃縮槽で濃縮される。濃縮スラッジは、建家2階に設置されたダイヤフラム圧搾形自動フィルタープレスにより、低含水率の脱水ケーキに脱水される。脱水ケーキは直下に設置されたホッパーに貯留した後、工場外に搬出される。薬品としては、消石灰、凝集助剤、硫酸、次亜塩素酸ソーダが使用された。各薬品の溶解および供給はすべて自動省力化されている。

第3表 酸洗排水処理設備運転結果

Table 3 Operating result of pickling wastewater treatment plant

	Influent				Effluent
	①	②	③	④	
Flow rate m^3/h	45	0.45	0.40	<0.5	—
PH	2.7	H_2SO_4 165.4 g/l	HNO_3 36.6 g/l	12	6.6
SS mg/l	10	—	—	—	5.6
COD mg/l	10.9	—	—	3750	3.7
F mg/l	33.3	—	28100	—	7.0
T-Fe mg/l	71.6	25600	15800	—	0.19
Ni mg/l	9.7	4050	3420	—	<0.13
T-Cr mg/l	18.1	3480	3280	—	<0.13

①: Rinse wastewater ③: D.D waste acid
②: H_2SO_4 waste acid ④: Exhaust gas washer wastewater

5. 3 運転結果

第3表に酸洗排水処理設備の運転結果を示す。排ガス洗浄排水は、pH 約9, ORP 500 mV で次亜塩素酸ソーダにより酸化された。水洗水、廃硫酸、透析廃液および酸化された排ガス洗浄排水は、消石灰でpH 約9~9.5に調整して凝集沈殿処理した。処理水は良好であり、脱水処理も給泥スラリー濃度は約8%で、脱水ケーキ含水率は51~54 wt%の低含水率であった。

むすび

硝ふっ酸を使用する各産業分野では、硝ふっ酸の回収およびクロード化が、省資源および排水の窒素排出低減のために、大きな問題として取り上げられようとしている。本稿では、当社が納入した、拡散透析法による硝ふっ酸回収設備および酸洗排水処理設備の概要を述べた。当社では、バイポーラ膜を使用することにより、硝ふっ酸をさらに高効率で回収することができる AQUATECH System の他に、水洗水の回収による完全クロード化や排水処理の総合システムの提供が可能である。今後とも高度化するユーザ各位のニーズに対応したシステムの研究開発を更に図っていく所存である。

【参考文献】

- 1) 西本: 神鋼フアウドラ-技報, Vol. 30, No. 30, (1986) p. 17
- 2) 日本機械工業連合会, ほか: 半導体集積回路等の製造に不可欠な硝ふっ酸廃液の最適処理方法に関する調査研究報告書(1988), p. 60
- 3) 佐藤, ほか: 実務表面技術, Vol. 32, No. 5 (1985), p. 220
- 4) 高張, ほか: 鉄と鋼, 11, 1605 (1984)

中水道向け限外汚過装置「UF くるくる」

Sewage Reclamation System by Ultra Filtration



(環)技術部 技術課
久新正三郎
Shozaburo Kyushin
梶山吉則
Yoshinori Kajiyama

The application of ultra filtration membrane to the activated sludge process in place of sedimentation tank can save the installment space and reclaim the wastewater into reuses economically. Rotating membrane disk filter (UF-KURU-KURU) has been developed to reclaim the wastewater in the building into the reuses for mainly toilet flush. UF-KURU-KURU can get a high flux under the less energy consumption by the effect of cross flow share caused by the rotation of membrane disk.

Through over 8000 hours operation of actual size test unit, we studied its performance and durability.

まえがき

有機性排水の処理技術としては、活性汚泥法を中心とする生物処理法が広く普及している。しかしこれら生物処理法においても改良すべき点は決して少なくないと考えられる。その一方法として、限外汚過法を生物処理法に組込むことにより、生物処理法において一層の改善が望まれている。固液分離の確実性、設備のコンパクト化、運転管理の容易化、水質の安定化などが期待できる。そこでまず、近年需要の高まっている中水道分野に適用できる限外汚過装置の開発に着手した。

中水道分野に限外汚過 (UF) 法を適用するに当たっての最大の問題点は、第1図に示すように膜表面に形成するゲル層の影響で圧力を増加しても透過流速 (FLUX) がそれに比例して増加せず、一定に収束してしまうことである。そこで、通常被処理液 (原液) を膜表面に平行に通過させ、せん断力によりゲル層の成長を抑制するクロスフロー方式が採用されている。これはモジュールの構造によっては、ポンプ動力の増大を招き処理コストに大きく影響してくる。

当社では、この膜面横流速を得る方法として膜自身を回転させることにより消費動力が少なくてすむ、回転式限外汚過装置「UF くるくる」を開発し、実証運転を行ったのでその概要を報告する。

1. 回転式限外汚過装置「UF くるくる」

1.1 構造・原理

回転式限外汚過装置「UF くるくる」の概略構造を第2図に、膜ディスクの構造を第3図に示す。

密閉容器内で、中空軸に取付けた膜ディスクを回転させながら、容器下部より原液を供給し上部より濃縮液を取り出し循環しながら汚過をする。膜を通過した透過液は、中心軸内を通りロータリージョイントを介して回収する。また、膜表面の汚れは回転させながらディスクとディスクのすきまにブラシを挿入し簡単に除去することができる。

膜ディスクは、円盤状汚板の両面に膜が張りつけられ、中心部に原液を供給する開口部を備えており、回転による遠心力により外周部へ原液を送り出すとともに中心部と外周部の圧力差により液を循環し膜表面に生成するゲル層を

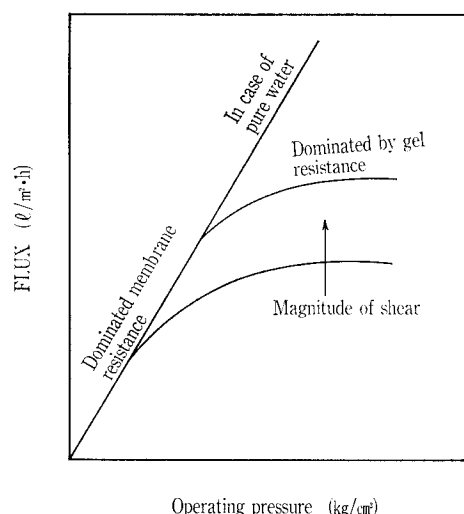
抑制する横流速を得ることができる。

1.2 膜の選定

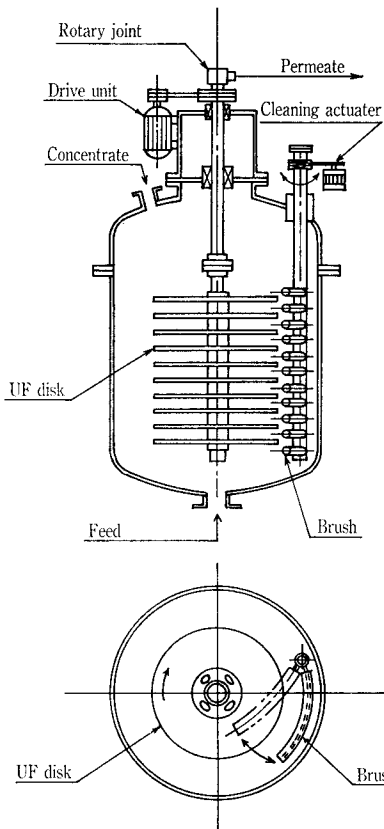
活性汚泥のフロックは、精密汚過膜 (MF) で十分に阻止できる粒子径であるため、安価で、材質、孔径の種類の多いMF膜の適用を当初は考えた。

そこで、第1表に示す各種MF膜とUF膜を用いて活性汚泥の汚過性能を比較した。実験に使用したモジュールは、上下に分かれた枠の上側に膜を固定し、下部にマグネット回転子を入れてスターラーで膜面流速を得る構造のもので、その有効膜面積は $2.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ である。モジュールへの供給は、4連式のペローズポンプで行い、圧力の調整はモジュール出口の背圧弁で一定に保った。また、FLUXの測定は、透過液をシリンダーに受け10分ごとにその重量を電子天秤で計測した。

供給活性汚泥と各膜の透過液の水質結果を第2表に示す。各細孔径の異なるMF-1 ($0.04 \mu\text{m}$)、MF-2 ($0.02 \mu\text{m}$)、MF-3 ($0.1 \mu\text{m}$)のMF膜とUF膜においてもSSは完全に除去され、その他の項目についても大差なく、汚



第1図 限外汚過法における操作圧力と膜透過速度
Fig. 1 Effect of operating pressure on FLUX in ultra filtration (UF)



第2図 「UF くるくる」概略構造図
Fig. 2 「UF-KURU-KURU」 schematic

第1表 実験に使用したMF膜, UF膜
Table 1 Characteristics of membrane used for test

Membrane	Materials *	Effective pore size μm
● MF-1	PP	0.04
◇ MF-2	PP	0.02
■ MF-3	PP	0.1
△ UF	PAN	**

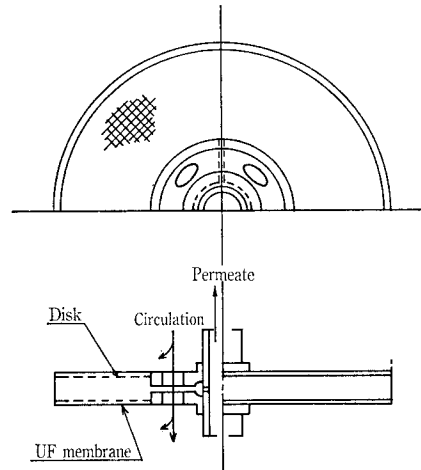
* PP: Polypropylene PAN: Polyacrylonitrile
** Molecular weight cut-off 40 000

第2表 水質分析結果
Table 2 Quality of feed water and permeate

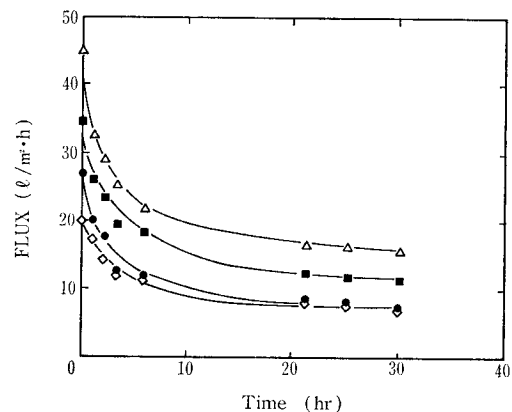
Item	Feed water	Permeate			
		●MF-1	◇MF-2	■MF-3	△UF
PH	7.3	8.2	8.1	8.0	8.0
COD (mg/l)	42.2*	14.9	15.2	12.7	11.9
TOC (mg/l)	33.3*	8.1	8.5	7.6	6.8
MLSS(SS) (mg/l)	1 500	ND	ND	ND	ND
Conductivity ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	770	753	747	722	719
Colour	30*	25	23	18	17

* Filtrated (No. 5A)

過液の水質はMF膜, UF膜いずれもほぼ同じであった。しかし, FLUXの経時変化は, 第4図に示すようにUF膜が高いFLUXを示した。これは, UF膜の場合は膜表面にゲル層が形成し, FLUXを低下させるのに対して, MF膜の場合は細孔に汚泥が詰まり透過抵抗を増大するものと考えられる。このことは, 後述する実証装置の運転の結果からも明らかのように, UF膜の場合はブラシによる膜面



第3図 膜ディスク構造図
Fig. 3 Structure of disk



Keys ●MF-1 ◇MF-2 ■MF-3 △UF
Test condition
Feed water : Activated sludge
MLSS 1 500 mg/l
Operating pressure : 1.0 kg/cm²
Operating temperature: 13 °C
Recirculation ratio : 250 ml/min

第4図 各種膜のFLUX経時変化
Fig. 4 Deterioration of FLUX in several kind of membranes

洗浄で元のFLUXに回復するのに対して, MF膜はブラシ洗浄を行っても元のFLUXに回復しなかったことから確認されている。このように, 中水道における膜分離においてはUF膜が適当と考えられる。

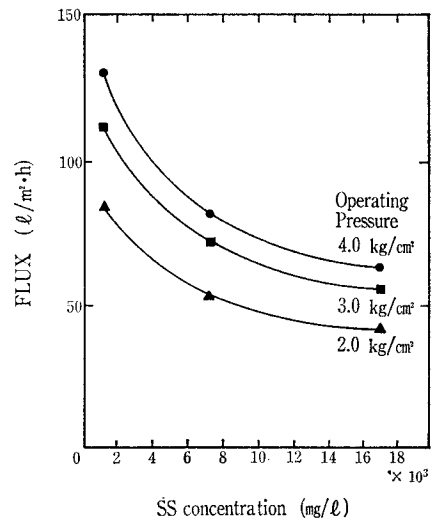
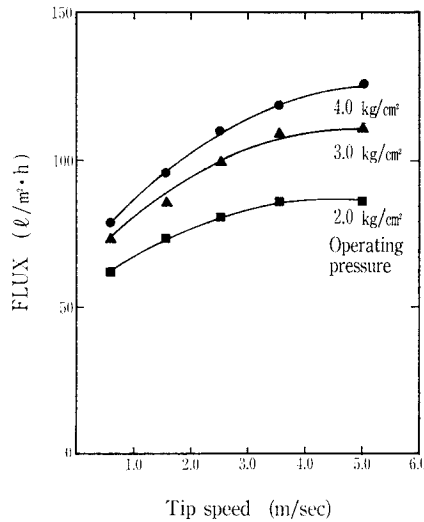
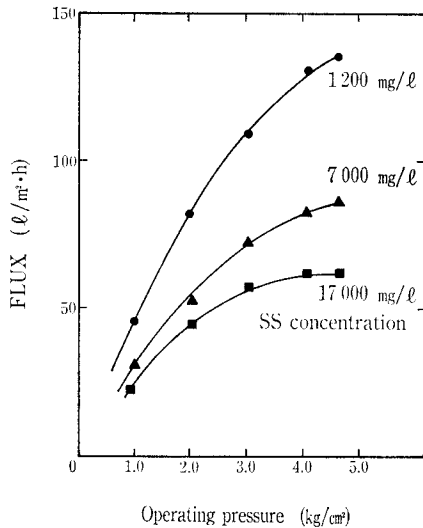
2. 回転式限外濾過装置「UF くるくる」の基本性能

ブラシ洗浄を行うと2~3時間後にFLUXは急激に減少し, その後はほぼ一定に推移するが, この落ち着いた時点で膜の特性実験を行った。

2.1 圧力とFLUXの関係

供給液のSS濃度が1 200, 7 000, 17 000 mg/lのときの操作圧力とFLUXの関係を第5図に示す。このときチップスピードは3.5 m/s, 液温度22.5 °Cであった。

SS濃度の低い原液の場合, FLUXは圧力にほぼ比例して増加し, 圧力への依存性が高いことを示した。しかしSS濃度の高い場合は, 操作圧力が高くなるとFLUXの増加は鈍化する。これは透過方程式¹⁾から次のように考えられる。



Temperature : 22.5 °C
Tip speed : 3.5 m/sec

第5図 SS濃度と操作圧力とFLUXの関係
Fig. 5 Effect of operating pressure on FLUX at each SS concentration

Temperature : 22.5 °C
SS concentration : 1200 mg/l

第6図 SS濃度とチップスピードとFLUXの関係
Fig. 6 Effect of tip speed on FLUX at each operating pressure

Temperature : 20.0 °C
Tip speed : 3.5 m/sec

第7図 操作圧力とSS濃度とFLUXの関係
Fig. 7 Effect of SS concentration on FLUX at each operating pressure

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{d\theta} = \frac{P}{\mu(\alpha \cdot W/A + Km)}$$

ここに、
V : 汙液量 m³
θ : 時間 sec
P : 圧力 kg/cm²
μ : 液粘度 kg/m·sec
A : 汙過面積 m²
α : ケーキ汙過抵抗 m/kg
Km : 膜抵抗 1/m
W : ケーキ量 kg

高濃度のSSはFLUXが増大すると膜表面に堆積する速度が早くなり、ケーキ汙過抵抗(α)を増大する。一方、膜抵抗(Km)はほぼ一定であるためα≫Kmとなる。ここでFLUX(左辺)がPに関係なく一定となることは、αがPに比例して増加していることを表しており、膜表面に形成されるゲル層の圧密によりケーキ汙過抵抗が圧力につれて増大し、FLUXを収束していくものと考えられる。

2.2 チップスピードとFLUXの関係

チップスピードとFLUXの関係を第6図に示した。このときの供給液のSS濃度は1200 mg/l、温度は22.5 °Cであった。各操作圧力とも、回転により膜表面に対して平行な流速が得られ、ゲル層の剥離が行えているものと考えられ、チップスピードの増大とともにFLUXは増大するが、3 m/sec以上ではその影響が小さくなりFLUXの増加は鈍化する傾向が見られる。これは、膜表面のごく近傍に膜面流速に影響されないゲル層の形成があるものと考えられる。

2.3 供給SS濃度とFLUXの関係

各操作圧力における供給SS濃度とFLUXの関係を第7図に示した。各操作圧力ともに、SS濃度の上昇に伴いFLUXが低下した。これは、膜表面でのゲル層の形成がSSの堆積により早まり、ケーキ汙過抵抗が増大するためと考えられる。

3. 「UFくるくる」を用いた中水道実証実験

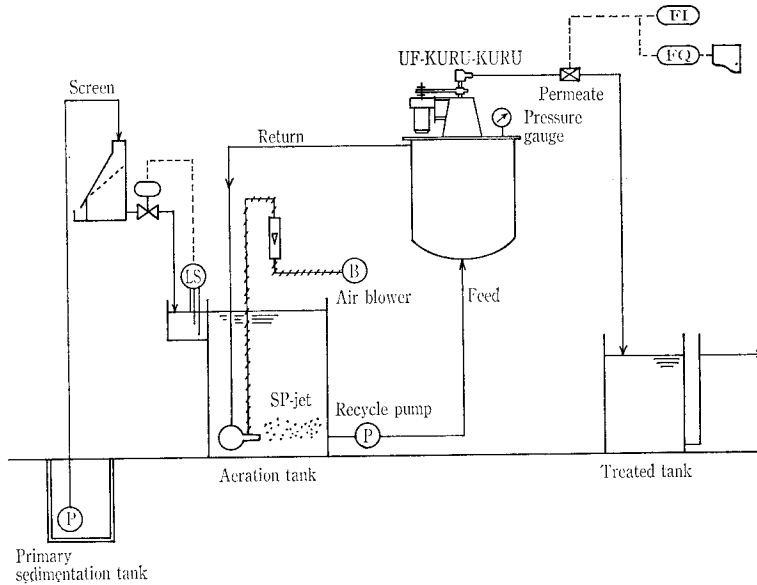
3.1 実験方法

実験は、1987年11月より神戸市内の下水処理場内で開始し現在まで約8000時間の連続運転を行っている。前半の約4000時間までは既設エアレーションタンクの混合液を0.5 mmのスクリーンで汙過して「UFくるくる」に供給しその性能を確認した。この実験の修了後、いったん次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄を行って第8図に示す曝気槽を設けて中水道への適用を想定して実験を行った。その装置の仕様は、概略次のとおりである。

原水ポンプ	水中ポンプ 200 l/min × 0.75 kW
スクリーン	目幅 0.5 mm
曝気槽	168 l
循環ポンプ	モノポンプ 10 l/min × 4.5 kg/cm ² × 0.4 kW
膜モジュール	回転式限外汙過装置
材質	ポリアクリロニトリル
分画分子量	40 000
膜面積	1.3 m ²
駆動装置	無段変速機 0.2 kW
チップスピード	0~5 m/sec
洗浄方法	自動ブラシ洗浄 2 min/d

第8図 膜分離による中水道実証実験フローシート

Fig. 8 Flow diagram of pilot plant for water reclamation by membrane separation



3. 2 実験結果

3. 2. 1 FLUX の経時変化

4000時間以後の曝気槽 MLSS 濃度の変化と FLUX の経時変化を第9図に示す。曝気槽内 MLSS 濃度は、約5000 ~ 20000 mg/l まで上昇し、FLUX はこれにつれて50~30 l/m²・h と漸減したが30 l/m²・h で横ばい状態を保っている。この間ブラシによる洗浄は、毎日定時刻に2分間自動で行い、操作圧力は3.0~4.0 kg/cm²、チップスピード3.5 m/sec、水温23.5~31.5 °Cであった。

3. 2. 2 処理水の水质

厚生省²⁾、建設省³⁾では水洗便所の使用に限って水质基準を次のように暫定的に定め指導している。

- (1) BODまたはCOD: 処理装置が生物処理方式の場合にあっては、BODが20 mg/l 以下、膜処理方式の場合にあっては、COD 30 mg/l 以下

- (2) 大腸菌群数 : 10 個/ml 以下
- (3) pH : 5.8~8.6
- (4) 臭気 : 不快でないこと
- (5) 外観 : 不快でないこと

本実験期間中の原水のBODは80~120 mg/l、CODは70~80 mg/l であり透過液は第10図に示すようにBOD 5 mg/l 以下、COD 15 mg/l 以下と安定した良好な水质が得られた。本実験から得た透過液の水质は、これらを充分満足するものであった。

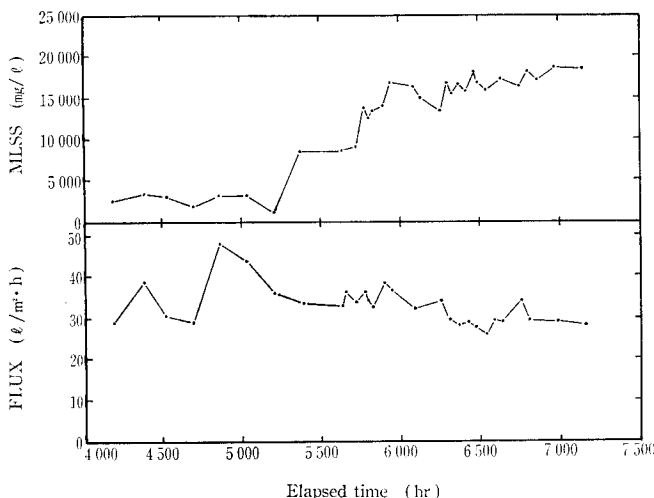
4. 維持管理費の試算

実証運転の結果から、処理規模90 m³/d のビル排水再利用設備の維持管理費の試算結果を第3表に示す。電力費、薬品費、汚泥処分費、膜交換費の合計で中水 m³ 当たり約216 円となる。このうちUF装置の占める電力費の割合は約22%、膜交換費は50%となる。

したがって、東京都で処理規模90 m³/d のビル排水再利用設備を設置すると、上下水道料金約670 円/m³ に対して約454 円/m³ (40860 円/日) の経済メリットがでる。

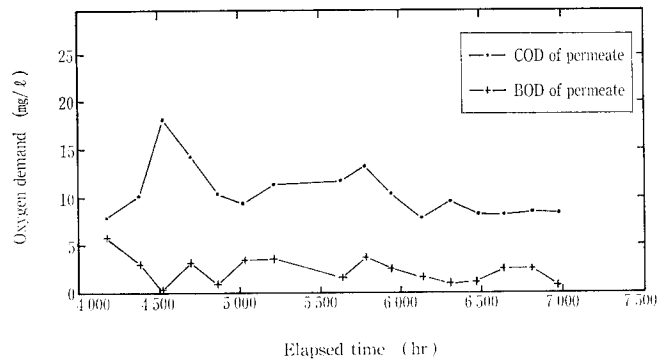
5. 「UFくるくる」仕様

中水道向「UFくるくる」の標準寸法を第4表に示す。標準型式は、処理量50 m³/d、100 m³/d の2種であるが、大きな処理量に対しては複数機の組み合わせとなる。



第9図 MLSS と FLUX の経時変化

Fig. 9 Temporal change of MLSS and FLUX

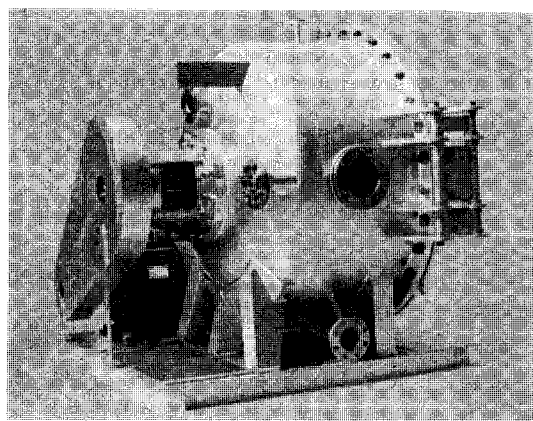


第10図 処理水BOD、CODの経時変化

Fig. 10 Temporal change of BOD and COD of permeate

第3表 維持管理費の試算
Table 3 Running cost analysis

	Running cost		Remarks
	¥/d	¥/m ³	
Electricity	9 400	104	470 kWh/d× ¥ 20/kWh
Sterilizing agent	200	2	0.4 kg/d× ¥ 500/kg
Detergent for membrane	40	1	0.4 kg/d× ¥ 100/kg
Sludge disposal	213	3	16.4 kg/d× ¥ 13/kg
Membrane exchange	9 590	106	Durability 2 years
Total	19 443	216	



第4表 「UFくるくる」の標準寸法
Table 4 Specification of 「UF-KURU-KURU」

Type	Capacity m ³ /d	L	W mm	H	Drive unit kW	Operating weight t
UFK-50	50	1 600	1 800	1 600	5.5	3.0
UFK-100	100	2 200	1 800	1 600	11.0	4.5

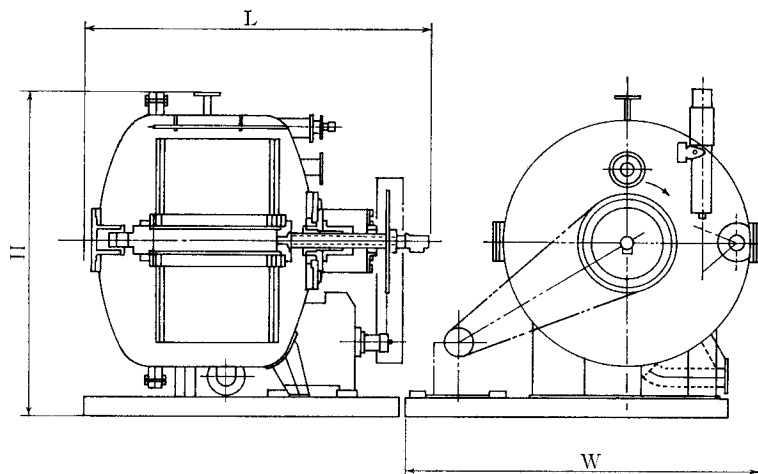


写真1 50 m³/d「UFくるくる」
Photo. 1 UF-KURU-KURU capacity 50 m³/d

むすび

以上、回転式限外汚過装置「UFくるくる」(写真1)の概要について紹介した。現在中水道分野で一般的に使用されている平膜型、チューブラー型に比較して、操作が容易で、動力費の少ない回転式平膜モジュールの開発に成功した。本装置は中水道のみならずSSを含む排水の処理に対しても簡単な前処理を行うだけで、活性汚泥法による工場排水処理、嫌気処理など多方面への適用が可能である。

最後に、本実証実験を行うに当たり、ご指導、ご協力いただいた神戸市下水道局の方々に謝意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 化学工学協会関西支部：初歩化学工学（新版），いずみ書房，（昭和51年3月30日）
- 2) 厚産省，再利用水を原水とする雑用水道の水洗便所用水の暫定水質基準等の設定について，環計第46号，昭和56年4月3日
- 3) 建設省，排水再利用の配管設備の取り扱いについて（通知），建設省住指発第91号

化学機器に使われる高合金材料について

Highly Alloyed Austenitic Materials for Chemical Equipments



化工機事業部 生産技術課
宮崎 公志
Koshi Miyazaki

The nickel base alloys outperform austenitic stainless steels because of their versatile resistance to uniform corrosion, pitting, and environmental stress cracking.

This article familiarizes engineers with the Fe-Ni-Cr-Mo alloys and provides assistance in materials selection by characterizing them in terms of chemical composition and performance in various corrosion media.

Even though it is difficult to assess the beneficial effect of each alloying element in the Fe-Ni-Cr-Mo system, general guidelines can be summarized as follow.

For uniform corrosion resistance: increased Mo is beneficial for resistance in nonoxidizing acids; increased Cr is beneficial for resistance in oxidizing environments; and increased Ni is beneficial for resistance in alkaline environments.

For pitting corrosion resistance: increased Mo and Cr desirable.

For stress corrosion cracking resistance: increased Ni as well as Mo is desirable.

For improved weld and heat affected zone corrosion resistance: low interstitial content is required.

Further, presented below are variety of chemical process equipment which Shinko-Pfaunder has manufactured so far by using these alloys.

まえがき

最近の化学工業の進歩により、材料がさらされる腐食環境はますます過酷になってきた。装置に腐食事故が起こるとその機器の停止にとどまらず、プラント全体をとめる事につながり、損害は単にその腐食事故が起こったところのメンテナンス費用のみでなく、それによる機会損失が重要視されるようになってきた。このためメンテナンスフリーをめざしてより安全な材料選定の立場より、高級な材料の要望が高まりつつある。このため各材料メーカーでは、高級耐食材料の開発が進められており、同時にファブ리케이션においても、より高温高圧化するプロセスに対処する設計技術や、新しい材料を生かした装置・機器類の製作技術も年とともに高度化してきた。ユーザの方々が一番要望されることは、材料の耐食性能と経済的な面との兼ね合いから生じる、いわゆる“適性材料の選択”である。本稿ではこのような問題点をふまえて、最近注目されている高合金材料についてその耐食性と材料選定に主眼を置き説明する。

Ni基合金の分類

化学機器に使われる Ni 基合金は一般に第 1 グループとして Fe-Ni-Cr-Mo と第 2 グループとして Fe-Ni-Cr, Ni-Mo および Ni-Cu 合金の二つのグループに大別される。第 1 表に Fe-Ni-Cr-Mo グループの主な合金を示す。これらの合金は高 Cr (通常 20% ぐらい)、低 C (通常 0.03% 以下)、Ni (12~62%)、および Mo (2~16%) より成る。この他に Cu, Cb, Ti, W, V および N₂ が添加される。

第 2 グループの合金も第 1 表に示したが、これらはさらにサブグループに分類される。例えば SUS 304, インコロイ 800 やインコロイ 600 はすべて Mo を含有しない Cr 含有合金で Fe と Ni の比率を変化させている。ハ

ステロイ B-2 やモネル 400 は Ni-Mo や Ni-Cu の 2 種類の元素からなり、一方 Ni 200 は工業的な純 Ni である。実用的な見地から Hastelloy B-2, モネル 400 および Ni 200 は水溶液腐食に対して使用される。第 1 表はすべての Fe-Ni-Cr-Mo 合金をカバーしていないが、この他に Hastelloy G を改良した低 C-Mn-Si 系の Hastelloy G-3, あるいは Hastelloy C の改良型で低 C-Si 系の Hastelloy C-276 などがある。これらの改良型は靱性, 溶接性, 熱的安定性および強度が向上する。また耐食性はこれらの改良型によって変化し、主なる元素の含有量がすべての耐食性を決定する。写真 1, 2 は当社で製作したモネル 400 製熱交換チューブおよびカーペンター 20 Cb-3 製コイルを示す。

2. 均一腐食 (全面腐食)

均一腐食 (または全面腐食) は比較的平坦な、あるいは凹凸の激しい腐食状態を示す。ここでは活性溶解域およ

第 1 表 高合金材料の化学成分

Table 1 Compositions of some austenitic alloys for corrosion service

Alloy	UNS No.	Ni	Cr	Mo	Fe	C max	Other
Fe-Ni-Cr-Mo Alloys							
SUS 316L	S31603	10	16	2	Bal	0.03	—
SUS 317L	S31703	11	18	3	Bal	0.03	—
254 SMO alloy ¹	S31254	18	20	6	Bal	0.02	0.2 N, 0.7 Cu
Alloy 904L	N08904	25.5	22	4.5	42	0.02	1.5 Cu
Carpenter 20Cb-3 ²	N08020	34	20	2.5	38	0.06	0.5 Cb, 3.5 Cu
Incoloy 825 ³	N08825	Bal	21.5	3	29	0.05	2 Cu, 1 Ti
Hastelloy G-3 ⁴	N06985	Bal	22	7	19.5	0.015	2 Cu, 0.5 Cb
Inconel 625 ³	N06625	Bal	21.5	9	5 max	0.10	0.4 Ti max, 3.7 Cb
Hastelloy C-276	N10276	Bal	15.5	16	5.5	0.01	4 W, 0.35 V max
Fe-Cr-Ni, Ni-Mo, Ni-Cu, and Ni Alloys							
SUS 304	S30400	8	18	—	72	0.08	—
Incoloy 800	N08800	32.5	21	—	44	0.10	0.38 Ti
Inconel 600	N06600	72	15.5	—	8	0.08	0.3 Ti max
Hastelloy B-2	N10655	69	—	28	2 max	0.01	—
Monel 400 ³	N04400	66.5	—	—	1.5	0.15	31 Cu
Nickel 200	N02200	99.2	—	—	0.4 max	0.10	—

1. 254 SMO is a registered trademark of Avesta Jernverks AB.

2. 20Cb-3 is a trademark of Carpenter Technology Corp.

3. Incoloy, Inconel, and Monel are trademarks of International Nickel Co. Inc.

4. Hastelloy is a trademark of Cabot Corp.

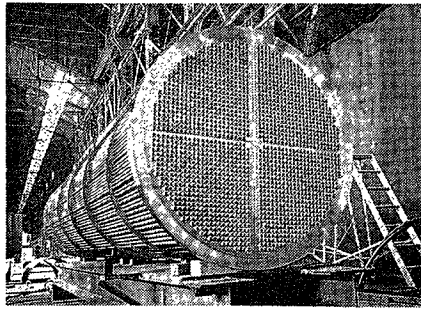


写真1
モネル 400 製熱交
チューブ
Photo. 1
Monel 400 heat
exchanger

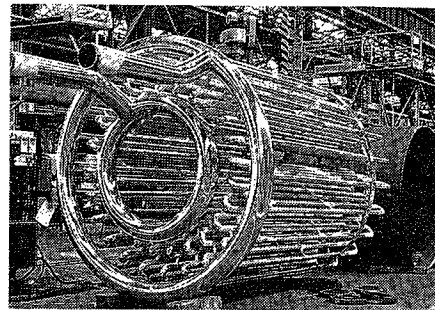


写真2
カーペンター20
Cb-3 製コイル
Photo. 2
Carpenter 20
Cb-3 coil

第2表 耐食性におよぼす合金元素の影響
Table 2 Effects of alloying elements on corrosion
resistance

Alloying element	Nonoxidizing acid	Oxidizing acid	Alkali
Fe	Bad	Variable	Acceptable
Ni	Acceptable	Variable	Excellent
Cr	Variable	Excellent	Acceptable
Mo	Excellent	Bad	Bad
W	Good	Variable	Acceptable

第3表 沸騰非酸化性酸中の耐食性
Table 3 Corrosion resistance in boiling nonoxidizing acids

Alloy	Corrosion rate, mils/yr (mm/yr), 24 h exposure				
	40% HCOOH	10% HCl	10% H ₂ SO ₄	55% H ₃ PO ₄	85% H ₃ PO ₄
SUS 304	180 (4.6)	>12 000* (>305)	2 200 (56)	400 (10)	9 500 (241)
SUS 316	30 (0.8)	>12 000* (>305)	400 (10)	18 (0.5)	450 (11)
SUS 317	NT	9 000 (229)	360 (9.1)	NT	NT
Nickel 200	10 (0.3)	8 000 (203)	130 (3.3)	500 (13)	NT
Inconel 600	10 (0.3)	4 400 (112)	360 (9.1)	NT	1 800 (46)
Incoloy 825	8 (0.20)	1 000 (25)	18 (0.5)	6 (0.15)	35 (0.9)
Hastelloy G-3	2 (0.05)	1 000 (25)	24 (0.6)	5 (0.13)	24 (0.5)
Inconel 625	7 (0.18)	620 (16)	44 (1)	10 (0.3)	110 (2.8)
Hastelloy C-276	3 (0.08)	220 (5.6)	16 (0.4)	7 (0.18)	18 (0.5)
Hastelloy B-2	0.4 (0.01)	7 (0.18)	2 (0.05)	3.5 (0.09)	3.5 (0.09)

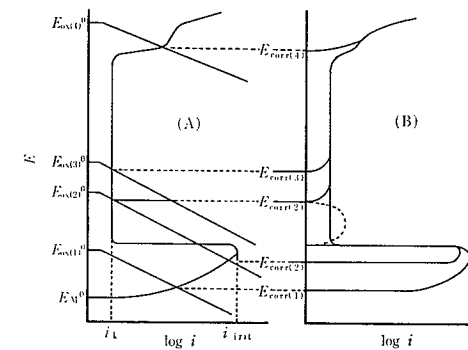
NT=not tested * Specimen dissolved

び、過不動態域における溶解に関する全面腐食について考える。第2表は非酸化性酸、酸化性環境およびアルカリ環境の耐食性におよぼす合金元素の影響について示したものである。

非酸化性酸では Mo¹⁾ W および Ni の増加が耐食性を改善する。第3表に4つの酸：HCOOH, HCl, H₂SO₄ および H₃PO₄ における全面腐食の例を示す。もっとも低い腐食速度を示すものは Hastelloy B-2 で高 Mo (28%) 合金である。耐食性の向上と Mo 含有量の増加の関係が HCOOH, HCl および H₂SO₄ で良く保たれている。Cr は HCl と H₂SO₄ 環境では耐食性の改善には有効であり、H₂PO₄ 分野の耐食性の向上には Cr 含有合金が有益であることは良

第4表 代表的な酸化還元反応と酸化還元電位
Table 4 Representative redox reactions and
redox potentials

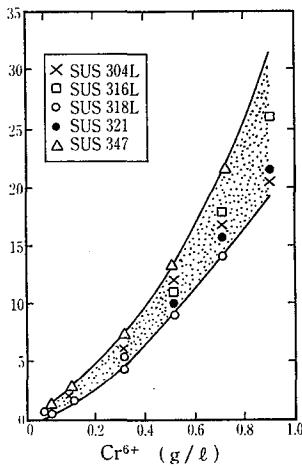
Redox reactions	Eh (V)
NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ = NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+0.84
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1.33
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ = MnO ₂ + 2H ₂ O	+1.68
Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0.75
Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0.35
2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂	±0.00



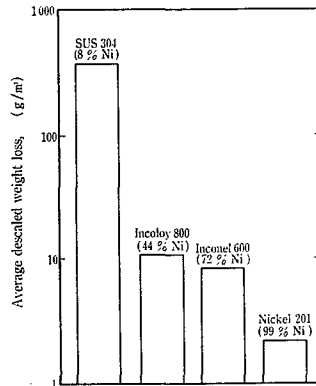
第1図 不動態金属に対する酸化剤の作用を示す
分極曲線 (A) と外部分極曲線 (B)
Fig. 1 Polarization curves showing the action
of oxidizing species on passive metals
(A): Internal polarization curve
(B): External polarization curve

く知られている。なかでも Hastelloy B-2 の使用は前述のごとくもっとも優れている例である。この合金は高濃度の HCl や H₂SO₄ に出会ったときに使用されるが、酸化剤が存在するような状態になるとこの合金の使用は制限され一般的には Hastelloy C-276 が選ばれる。

腐食の観点から酸の性質を分類すると、酸化性弱酸溶液、酸化性強酸溶液、非酸化性弱酸溶液および非酸化性強酸溶液となる。一般に酸化性環境は H⁺ 以外の可溶性物質の酸化還元反応によって特徴付けられる。代表的な酸化性物質には NO₃⁻, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, Fe³⁺, Cu²⁺ 酸素などがあり、これらの物質の酸化還元電位を第4表に示す。これらの酸化性物質 (酸化剤) は金属の電位を H⁺ 以上に高める作用を有する。温度が高くなると交換電流密度が増大するので、酸化性物質を添加したのと同じ効果を与えることになる。活性—不動態金属の電気化学的挙動におよぼす酸化剤濃度の影響を安性的に第1図に示す。酸化剤 OX₍₁₎ の場合 E_{corr(1)} は活性状態域にあり、これの存在によって腐食は



2 図 沸騰65% HNO_3 による18-8系ステンレス鋼の Cr^{6+} 添加による過不働態化
g. 2 Transpassivation of 18-8 stainless steels by the addition of Cr^{6+} ion in boiling 65% HNO_3 solution



第3 図 50% NaOH における4種の合金の耐食性比較 (315 °C)
Fig. 3 Comparative corrosion resistance of four alloys in 50% NaOH at a temperature of 315° C (600 °F)

第5 表 沸騰酸化性環境中の耐食性
Table 5 Corrosion resistance in boiling oxidizing environments

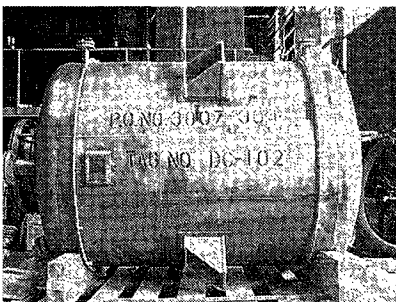
Alloy	Corrosion rate, mils/yr (mm/yr), 24 h exposure	
	10% HNO_3	50% H_2SO_4 + 2.5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
SUS 304	1 (0.025)	46 (1.2)
SUS 316	1 (0.025)	36 (0.9)
SUS 317	0.5 (0.013)	28 (0.7)
Nickel 200	>12 000* (>305)	8 000 (203)
Incoloy 825	0.6 (0.015)	11 (0.3)
Hastelloy G-3	0.8 (0.020)	11 (0.3)
Inconel 625	1 (0.025)	23 (0.6)
Hastelloy C-276	18 (0.5)	260 (6.6)
Hastelloy B-2	>12000* (>305)	NT

NT=not tested * Specimen dissolved

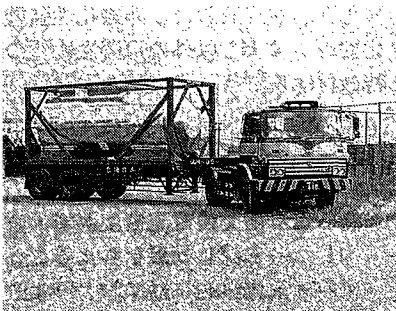
進される。しかし、酸化剤 $\text{OX}_{(a)}$ のような挙動をとる酸化剤の場合には、その還元電流が不働態化の臨界電流 i_{crit} を超えるので、腐食電位は $E_{\text{corr}(a)}$ のような不働態域に入、腐食速度は不働態保持電流 i_c に等しくなりきわめてさくなる。このような状態が不働態金属に耐食性を発揮せる最も望ましい使い方である。これに対して酸化剤 $\text{OX}_{(b)}$ のような挙動の酸化剤のとき、アノード、カソード分極曲線は3点で交わり、とりうる腐食状態は3通りであるが、実質的には活性状態と不働態域の2箇所での腐食可能性がある。

一方、非常に高い平衡電位を有する強酸化剤が共存する系では、酸化剤 $\text{OX}_{(a)}$ のような過不働態域の腐食を起こすことになる。例えば沸騰濃硝酸によるステンレス鋼の腐食は Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{8+} , V^{5+} , Au^{3+} , Mn^{7+} などの共存イオンにより著しく促進される。その状況の一例を第2図に示す。この理由はこれら酸化剤の酸化力とその状態の硝酸の酸化力を上まわり、ステンレス鋼を過不働態化するためである。したがって、 Fe^{3+} のように酸化力が硝酸の酸化力より弱いイオンにはこのような作用は認められない。また過酸化に対する抵抗性のあるFeとかNiにも現象は起こりにくい。

第5表に酸性の酸化性環境における合金の腐食速度を示す。高Mo—低Cr含有合金はこれらの環境において他の合金と同様の性能を示さない。第4表に示した2つの環境では不働態域に腐食電位があるためその結果として腐食速度は各々の不働態挙動によって決まることになる。 Cr^{2+} とNiの有益な効果がこのデータからわかる。アルカリ環境



真 3 ハステロイB製反応槽
Photo. 3 Hastelloy B Reaction Vessel



真 4 Ni製タンクコンテナ
Photo. 4 Nickel 200 Tank Container

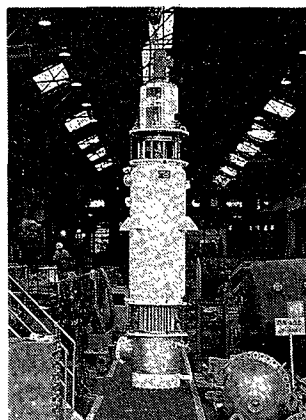


写真 5 ハステロイ C-276製WFE
Photo. 5 Hastelloy C-276 Wjred Film Evaporator.

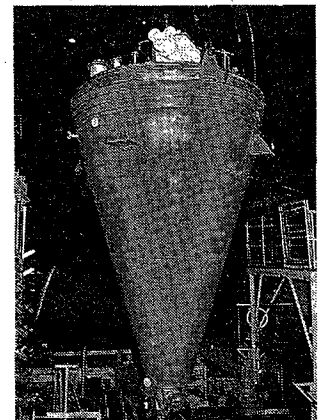
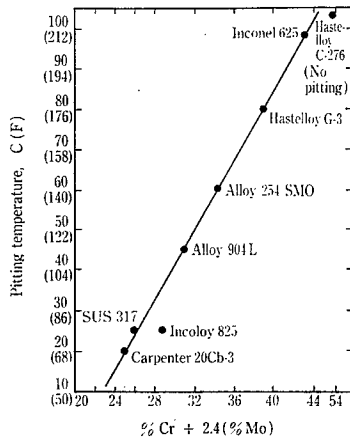


写真 6 Ni製SVミキサー
Photo. 6 Nickel 200 SV Mixer



第4図 Fe-Ni-Cr-Mo合金の組成と孔食臨界温度の関係 (4% NaCl+1% Fe₂(SO₄)₃+0.01M HCl)
 Fig. 4 Critical temperature for pitting in 4% NaCl+1% Fe₂(SO₄)₃+0.01M HCl versus composition for Fe-Ni-Cr-Mo alloys

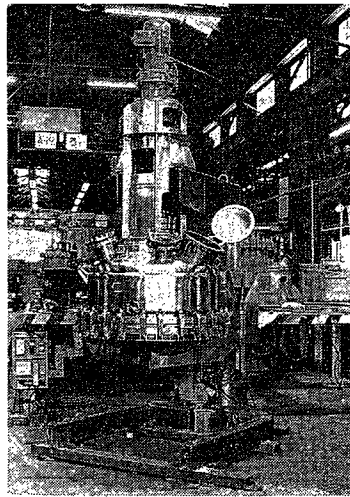


写真7 ハステロイC-276製汙過乾燥機
 Photo .7 Hastelloy C-276 Filter Dryer

における耐食性は合金のNi含有量によって決まる。第3図に50%NaOH溶液中におけるNi含有合金の耐食性を示す。³⁾しばしばアルカリ環境はこれらの環境の腐食性を変化させる酸化剤を含むことがある。この状態ではNiとCrを有する合金が優れた性能を示す。一方多くのNi基合金(高Fe含有のもの)は苛性環境に優れた耐食性を示すが、これらの合金はNi 200よりコストが高いためあまり使用されない。アルカリ溶液中に塩化物や亜硫酸塩が含まれ孔食が生じるような環境では、Ni-Cr-Moタイプのグループの合金の使用が好ましい。写真3~6は当社で製作したハステロイB製反応槽、Ni製タンクコンテナ、ハステロイC-276製WFEおよびNi製SVミキサーを示す。

3. 孔食

孔食(局部腐食)は不動態皮膜がハロゲンイオン(主にCl⁻)によって局部的に破壊されることによって生じる。このイオンは不動態皮膜を破壊するとともに活性-不動態セルを形成させる。不動態化を促進する合金元素(Cr,⁴⁾N₂⁵⁾)は孔食を減少させる。耐孔食性は電気化学的分極曲線(孔食電位、保護電位)、不動態皮膜補修速度(スクラッチ法)あるいは浸漬試験(孔食発生温度)などの方法で評価される。孔食に影響する因子はハロゲンイオン、pH温度、酸化剤(O₂, Fe³⁺)、組織(熱処理)および化学成分(Cr, Mo)などである。Ni基合金の孔食の原因となるのが塩化物イオンである。臭化物もまた孔食やすき間腐食の原因となる。ふっ化物やよう素は全面腐食を促進させるが、孔食には影響しないようである。孔食に影響するパラメータが耐孔食性の材料をランクするために利用される。第4図に横軸にCrとMoの含有量、縦軸に孔食が発生する温度をとりT対%Cr+2.4(%Mo)、特定環境における多くの合金のランクを示す。係数2.4は環境によって変化する。この関係はオーステナイト系Fe-Ni-Cr-Mo合金には正当であ

第6表 SCC発生温度

Table 6 Minimum temperature for stress corrosion cracking¹

Alloy	Temperature, °F (°C)		
	CaCl ₂	NaCl	MgCl ₂
Nickel 200	NC	NC	NC
Inconel 600	NC	NC	NC
Hastelloy B-2	NC	NC	NC
Hastelloy C-276	NC	NC	450 (230)
Hastelloy G-3	NC	450 (230)	450 (230)
Incoloy 825	NC	450 (230)	400 (205)
Incoloy 800	NC	350 (175)	350 (175)
Carpenter 20Cb-3	400 (205)	350 (175)	350 (175)
Avesta 904L	350 (175)	350 (175)	350 (175)

1. Autoclave tests using C-shaped samples and oxygen-containing solutions: 1 week exposure
2. NC=no cracking to 450 °F (225 °C)

るが、フェライト系ステンレス鋼あるいは耐孔食性に影響をおよぼす元素(例えばWやN₂)を有する合金には適用されない。

第4図より明らかなようにMo含有量の増加が効果がある。高Mo含有合金⁶⁾がもっとも良い性能を示すということはこのデータは示している。本環境でもっとも高い温度で試験したハステロイC-276は孔食が唯一発生していない。SUS 317Lステンレス鋼やインコイ825より孔食の感受性が高く、かつMoを含有していないインコイ800やインコネル600のような合金は第4図に示さなかった。また酸化性塩化物環境に弱いハステロイB-2、モネル400およびNi 200は第4図に示さなかった。写真7に当社で製作したハステロイC-276・ソリッド製汙過乾燥機を示す。

4. 応力腐食割れ(SCC)

若干の高合金オーステナイト系ステンレス鋼の耐孔食性は若干のNi基合金のそれと同等であるが、一般的にはNi基合金はオーステナイト系ステンレス鋼より耐SCC性がよい。またSCCの感受性については種々のNi基合金の中で大きな違いがある。一般にオーステナイト系ステンレス鋼^{7,8)}のSCCにはNiが有効でNi基合金がそれを証明している。またステンレス鋼のMo含有量の増加⁹⁾も有効である。このMo含有量の増加の効果が最近Ni基合金¹⁰⁾でも観察された。耐SCC性は次の因子で評価することができる。環境の特性、応力、低pH、高温、酸化剤(O₂)および組成(Ni, Mo)、この因子の中で温度とpHは塩化物環境とステンレス鋼の場合には注視せねばならない。第6表に3つの異なった塩化物環境におけるSCCデータを示す。ここに示した環境はSUS 316およびSUS 317のSCCの原因となるものである。またNi基合金は塩化物SCCに対して免疫ではない。これらの感受性は温度に依存する。塩化物SCCに対する免疫性に欠けるにもかかわらず、Ni基合金はオーステナイト系ステンレス鋼よりも大幅に改善される。SCCに対する高い抵抗性は高Niあるいは高NiプラスMo合金によって達成される。写真8に当社で製作

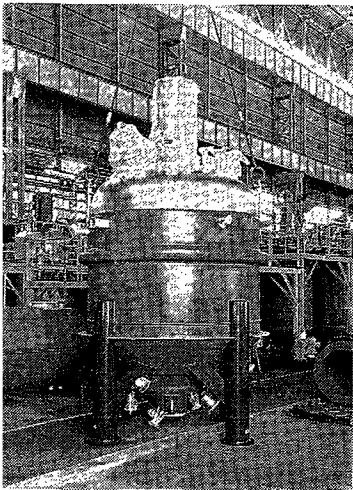


写真 8
インコネル 600 製反応機
Photo. 8
Inconel 600 Reactor

たインコネル 600 製反応機を示す。

溶接部の腐食

溶接部の腐食性能に影響する因子として 2 つあり、金属化合物あるいは熱影響部 (HAZ) における炭化物/窒化物の析出と偏析である。主たる合金元素は素材の腐食性をコントロールすることができ、侵入型元素は溶接中の二次析出をコントロールする。このため合金は溶接のまま熱処理なしで使用できる。熱影響部腐食における侵入型の役割、例えば Cb が Fe-Ni-Cr-Mo 合金の溶接中の高割れ性に影響する。溶接部の合金成分の影響に関する 3 つの例として Hastelloy B-2 と B¹¹⁾、Hastelloy C-276 と¹²⁾、Hastelloy G-3 と G を比較している。Hastelloy B における C の低下と Hastelloy C-276 における Si の低下は熱影響部における炭化物と金属間化合物相の析出を減らせる。また Hastelloy G-3 の Cb の低下は Hastelloy より高温割れを生じがたくする。高 C 含有の合金は過剰入熱により多くの析出が起るため溶接において入熱が重要である。優れた性能は多くの溶接技術を利用して溶接のまで得ることができる。AOD 精練の出現と低 C を有す合金の開発で、溶接中の析出に関連して Ni 基合金の溶接部の腐食を最小限にすることができるようになった。

高合金の選択

第 7 表に種々の環境における Ni 基合金の適用例を示す。詳細は文献¹³⁾を参照されたい。合金を選択する場合にはまずラポテストを行い合金のふるい分けを行う。ラポテストでのふるい分け法とフィールドテストを行えば実際の運転条件を反映することができる。フィールドテストは当合金の性能を識別するのに十分な時間が必要である。選過程での最終措置は経済上から決定される。

以上述べてきたように Ni 基合金はその多様な耐全面腐食、耐孔食、耐 SCC 性によりオーステナイト系ステンレ鋼より優れている。Ni 基合金の数は多く、性能および用途の適性化のために適当な合金を選択することは重要である。Fe-Ni-Cr-Mo 系合金の各合金元素の利点を評価するのは困難にしても、一般的なガイドラインを次のようにとめることができる。

(1) 耐全面腐食性

- Mo を増加すれば非酸化性酸での耐食性が良くなる。

第 7 表 高合金の選択ガイドライン

Table 7 Alloy selection guidelines

Type of corrosion	Type of environment	Candidate alloys
Uniform	Nonoxidizing acids	Hastelloy B-2 Hastelloy C-276 Inconel 625 Hastelloy G-3
	Oxidizing (Cl ⁻ -free)	Hastelloy G-3 Inconel 625 Hastelloy C-276
	Alkaline	Nickel 200 Inconel 600 Incoloy 800
Pitting	Oxidizing (Acidic-Cl ⁻)	Hastelloy C-276 Inconel 625 Hastelloy G-3
Stress corrosion cracking	Acidic-Cl ⁻ or sour gas	Hastelloy C-276 Hastelloy G-3 Incoloy 825

- Cr を増加すれば酸化性環境での耐食性が良くなる。

- Ni を増加すればアルカリ環境での耐食性が良くなる。

(2) 耐孔食性

- Mo と Cr を増加することが望ましい。

(3) 耐 SCC 性

- Mo のほかに Ni を増加することが望ましい。

溶接および熱影響部の耐食性の改良には、侵入型元素の含有量を低くする。

むすび

すぐれた耐食特性を有する高合金は、過酷な腐食環境でシャットダウンや補修費用がかさむような機器・装置への材料選定として好ましいものとなろう。しかし、これらの金属がすべての腐食問題解決のための万能薬とは考えられないが、腐食防食に携わる者にとって魅力ある重要な材料であることは確かである。高合金による化学機器について、当社の製作実績^{14),15)}に基づきその材料特性を解説した。

この解説がユーザおよび腐食問題に携わる方々の材料選定に少しでもご参考になれば幸甚に思う。

〔参考文献〕

- 1) F. G. Hodge et al.: Fifth European Congress on Corrosion, Sept. (1973), Paris.
- 2) F. M. Abd El Wahab et al.: J. M. S. Vol. 17 (1982), p. 3401.
- 3) A. J. Sedriks, et al.: Corrosion Engineering, Vol. 28 (1979), p. 107.
- 4) R. F. Steigerwald: Corrosion, Vol. 22 (1966), p. 107.
- 5) T. Sakamoto et al.: Climax Molybdenum Co., Div. Amax Inc., (1980), p. 265.
- 6) K. Sugimoto et al.: Corrosion, Vol. 32 (1976), p. 347.
- 7) H. R. Copson: Interscience, New York, (1959), p. 247.
- 8) A. J. Sedriks: Corrosion, Vol. 31 (1975), p. 339.
- 9) M. O. Speidel: IMC 3. Vol. 1 (1979), p. 109.
- 10) J. Kolts: Corrosion 182, paper 241 NACE (1982).
- 11) F. G. Hodge et al.: Material performance, Vol. 15 (1976), p. 40.
- 12) M. A. Streicher: Corrosion Vol. 32 (1976), p. 79.
- 13) A. I. Asphahani: Materials performance Vol. 19 (1980), p. 33.
- 14) 宮崎・渡辺: 神鋼フアウドラ-技報 Vol. 31, No. 8, (1987), p. 19
- 15) 宮崎: 神鋼フアウドラ-技報 Vol. 30, No. 21, (1986), p. 15

スプラッシュ型充填材の開発

Splash Type Fill Developed for Cooling Towers



冷却塔事業部 生産部
小林 敏 晴
Toshiharu Kobayashi

With moving towards trend in closed systems, scale occurred over the entire circulating water line for this system is in serious question. Based on the sectional shape of the splash bar, "self-descaling fill", previously presented in SP Engineering Report Vol. 28 No. 1 Shinko-Pfaunder has developed the splash type fill "SDS Pack" (Patent applied for) for cooling towers, which fulfils its function when using the polluted water as well.

まえがき

冷却塔に使用される充填材は「フィルム型充填材」と「スプラッシュ型充填材」とに大別される。

前者は、比較的良好水質循環水系に使用され冷却性能が大なるため、冷却塔容積をコンパクトにできる。

後者は、工業用冷却塔向きで主として折出型スケール、附着型スケールを含んだ汚濁水質循環水系に対して使用される。

スプラッシュ型充填材はフィルム型充填材に比べ冷却性能が劣るため、充填材容積が増加し冷却塔が大型化する傾向がある。

そこで、汚濁水質に対してユーザ各位の頭痛の種となっている水質管理、薬注、メンテナンスなどの費用の低減を図り、かつ高冷却性能のスプラッシュ型充填材の開発が急務とされていた。

当社では、これらのユーザのニーズに応え、汚濁水質に対してもその機能を十分に保持し、高冷却性能、省スペース型冷却塔の充填材 SDS パック(特許出願中)を開発した。

これらは、既に国内、外で約 70 000 m³/h に及ぶ冷却塔への適用実績を数え、現在も順調に稼働中である。本稿では SDS パックの特長、強度試験結果、実機での組立要

領について紹介する。

1. 特長

1.1 形状

第1図は SDS パックの本体、第2図はそのスペーサーを示す。

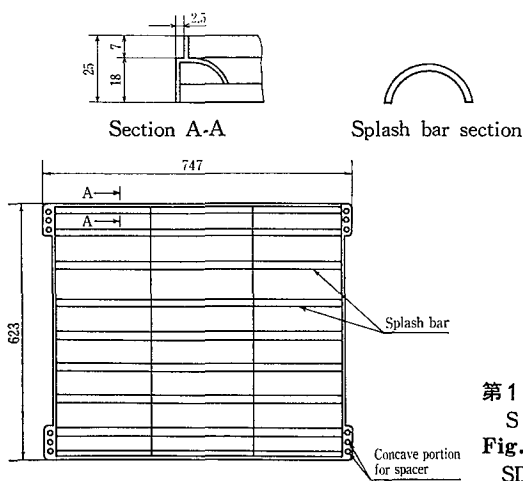
SDS パックは、本体部分とスペーサー部分から形成される。本体は半円形のスプラッシュバーと周囲のフレームにより構成される。また、輸送梱包才数の低減および輸送中の荷くずれ防止のため周囲フレームに凹部を設けている。

これにより従来品に比べ約 20 % の梱包才数の低減が可能となった。

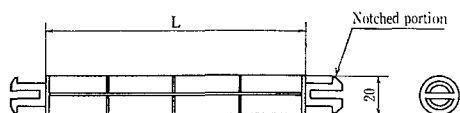
スペーサーは、本体と本体との接続に使用する。接続はスペーサーを第3図のように本体フレーム凹部にワンタッチで固定することができる。またスペーサー上部にはノッチがあるため組立後は外れる危険性がない。

1.2 冷却過程

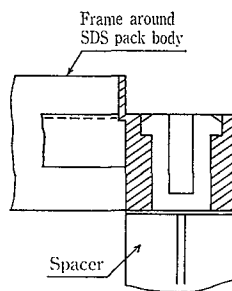
温水ノズルからの落下水は第4図のように SDS パック本体部分のスプラッシュバーで砕かれ落下する。更に落下水は下方のスプラッシュバーで砕かれ、順次砕かれながら



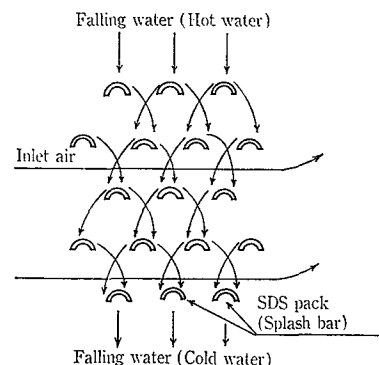
第1図
SDS パック
Fig. 1
SDS pack



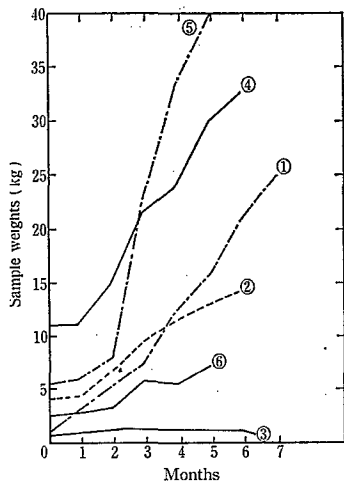
第2図
スペーサー
Fig. 2
Spacer



第3図 SDS パック接続部
Fig. 3 SDS pack connection



第4図 冷却過程
Fig. 4 Cooling process



第5図 各種試験片重量測定結果
Fig. 5 Test result of sample weights measurement (Blast furnace)

小さな水滴となる。この間にファンにより吸込まれた外気と接触して冷却される。

3 向流型冷却塔と直交流冷却塔への対応

本体フレーム部分凹部にスペーサーを交互に挿入することにより向流型、直交流型いずれの充填材としても適用が可能である。

4 冷却性能

SDSパックは、スペーサーの長さの長短により充填材密度を変化させることができる。冷却仕様に合致したスペーサーの選択により、冷却性能の最適化を計ることが可能である。

5 汚濁水質とSDSパック

SDSパックは既に紹介した神鋼ファウダー技報 Vol. 8 No. 1⁽¹⁾「自己洗浄型充填材」を基本とした一体型射出成形品であるため、極めて附着性の強いスケール、折出型スケールに対して非常に効果がある。

第5図は神鋼ファウダー技報 Vol. 28 No. 1で紹介し、極めて附着性の強い鉄鋼業界の炉ガス集塵水系での各種試験片での附着重量測定結果を示す。

第1表は試験片の形状を示す。試験片①～⑥共、時間の経過と共に重量は着実に増加する傾向にあることがわかる。

第2表
SDSパックの物性値
Table 2
Properties of SDS pack

Item		Testing method	Unit	SDS pack		
Mechanical property	Tensile yield strength	ASTM D 638-64T	kg/cm ²	290		
	Elongation	ASTM D 638-64T	%	> 500		
	Flexural rigidity	ASTM D 747-63	kg/cm ²	10 500		
	Modulus of elasticity in bending	ASTM D 790-63	kg/cm ²	16 000		
	Hardness (Rockwell)	ASTM D 785-62	R	95		
	Softening point (Vicat)	ASTM D1525-58T	°C	145		
	Thermal deformation temperature	ASTM D 648-56	°C	115		
	Low-temperature brittleness temperature	ASTM D 746-64T	°C	- 5		
	Impact strength	Izod (Notched)	20°C	ASTM D 256-56	kg-cm/cm	7.0
			-10°C	ASTM D 256-56	kg-cm/cm	3.2
Charpy (Notched)		20°C	ASTM D 256-56	kg-cm/cm ²	8.0	
		-10°C	ASTM D 256-56	kg-cm/cm ²	3.5	
Dupont	20°C	JIS K 6718 equiv.	kg • cm	50 ~ 60		
	-10°C	JIS K 6718 equiv.	kg • cm	20 ~ 30		

第1表 各種充填材の試験片
Table 1 Test fill samples

Samples	Material	Sample dimension (mm)	Weight (kg)	Figure (mm)
① Ladder fill	P. P.	1106, 25, 1.035	1	200, 200, Air
② Square bar	Wood	1220, 70, 70	4.1	400, 300, Air
③ Semicircular bar	PVC	1220, 48	1	500, 300, Air
④ Perforated plate	SS and SUS	1010, 45-100φholes, 50, t=3.0 (SUS), t=3.2 (SS)	11 (SS), 10.5 (SUS)	500, 500, 30°, Air
⑥ Grating plate	SS	1100, 50, 30, 600, Mesh 34×76	5.5	700, 700
⑥ Runner	PVC	510, 300φ	2.3	500, 500

試験片③はSDSパック基本形状である半円形状をしており、運転開始1～2カ月経過で微量ながら増加傾向を示したが、2カ月経過時点で表面に自然剥離現象を起こし以降はほぼ横ばい状態になったものである。これは付着進行が停止したのではなく、付着進行は継続中であるが、それに反比例して自然剥離現象が発生したためである。

1.6 材質

冷却塔充填材の材質としては下記が要求される。

- (1) 機械的強度
- (2) 耐熱性
- (3) 耐薬品性
- (4) 加工性

SDSパックは上記条件を兼ねそなえたポリプロピレン耐衝撃グレードである。

ポリプロピレンは他の樹脂に比べ、特に耐熱性、耐薬品性に優れているため、高温の冷却水、酸、アルカリ、溶剤

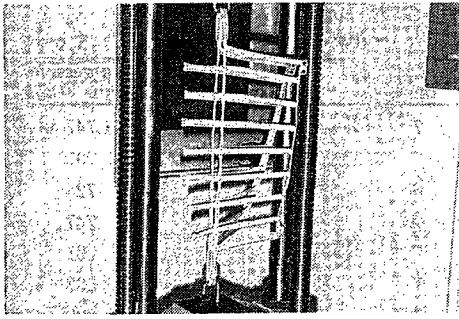
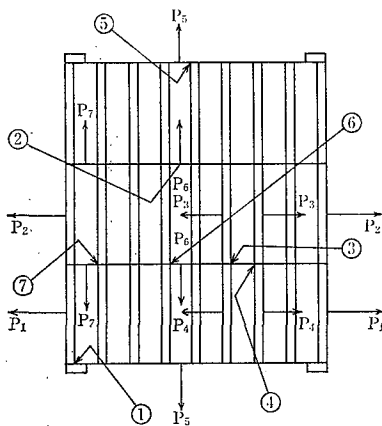


写真 1 SDSパックの引張試験 ($P_2=203$ kg)
Photo. 1 Tension test of SDS pack (at $P_2=203$ kg)

第 3 表 引張方向、破断点荷重及び破断点
Table 3 Tension direction, breaking point load and breaking point

Tension direction	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7
Breaking point load kg	38.5	203	60	50	40	94	60
Breaking point	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦



第 6 図
SDSパックの引張試験
Fig. 6
Tension test of SDS pack

などが含まれた水質に対しても適用が可能である。また、産業廃棄物の対象とならない利点もある。

1. 7 SDSパック物性値

第 2 表に SDS パックの物性値を示す。

2. 試験機による強度試験結果

2. 1 各部材間による引張試験

- (1) 試験日 1983年 8 月 15 日
- (2) 試験場所 当社材料試験室
- (3) 目的 各部材間の引張り試験から破断点荷重と破断部を調査する。
- (4) 試験機と荷重速度
a) 試験機 アムスラー型万能試験機
b) 荷重速度 約 10 mm/min
- (5) 試験片 第 6 図 SDS パック射出成形品：7 片
- (6) 測定 破断部の確認と破断点荷重の測定
- (7) 試験結果 第 3 表の破断部分の番号は試験片第 6 図の番号に対応し、各引張方向の破断点を示したものである。(写真 1 は、引張方向 P_2 の状態を示す)

2. 2 曲げ試験 (スプラッシュバー)

- (1) 試験日 1983年 6 月 22 日
- (2) 試験場所 当社材料試験室
- (3) 目的 スプラッシュバーの曲げに対する強度を求める。

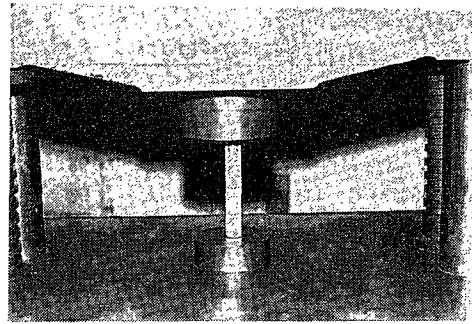
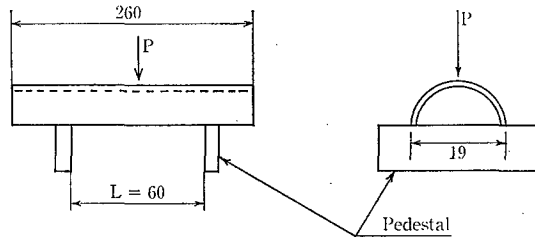


写真 2 スペーサーの圧縮試験
Photo. 2 Compression test of spacer

第 4 表 スプラッシュバーの曲げ荷重に対する試験結果
Table 4 Bending load test results of splash bar

Test piece	δ : Deflection mm	P: Max. load kg	Max. bending stress kg/cm^2
1	—	9.5	133
2	4.5	10.5	147
3	4.5	8.5	119
4	4.0	11.5	154
5	4.5	10.5	147
Average	4.38	10.0	140



第 7 図 スプラッシュバーの曲げ試験
Fig. 7 Bending test of splash bar

- (4) 試験機及び荷重速度
a) 試験機 アムスラー型万能試験機
b) 荷重速度 約 33 mm/min
- (5) 試験片 第 7 図 スプラッシュバー：5 片
- (6) 測定 最大荷重に達したときのたわみを測定
- (7) 試験結果 第 4 表に試験結果を示す。

2. 3 スペーサー

1) 圧縮試験 (写真 2 参照)

- (1) 試験日 1983年 8 月 5 日
- (2) 試験場所 当社材料試験室
- (3) 目的 スペーサーの座屈荷重を求める。
- (4) 試験機及び荷重速度
a) 試験機 アムスラー型万能試験機
b) 荷重速度 約 10 mm/min
- (5) 試験片 スペーサー：7 個
- (6) 計算
a) 圧縮ひずみ
降伏時の高さを元の高さ h_0 で除して % で求める。
 $Y = h/h_0 \times 100$
 Y : 圧力ひずみ
b) 圧縮降伏強さ
降伏点において加えられた荷重を元の断面積で除して求める。

第5表 スペーサーの圧縮試験結果

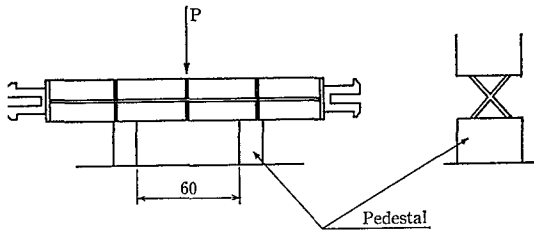
Table 5 Compression test results of spacer

Test piece	Yield point load kg	Compressive yield strength kg	Compressive stress %
1	141	185.5	98
2	139	182.9	98
3	138	181.6	98
4	134	176.3	98
5	130	171.1	98
6	130	171.1	98
7	138	181.6	98
Average	135.7	178.6	98

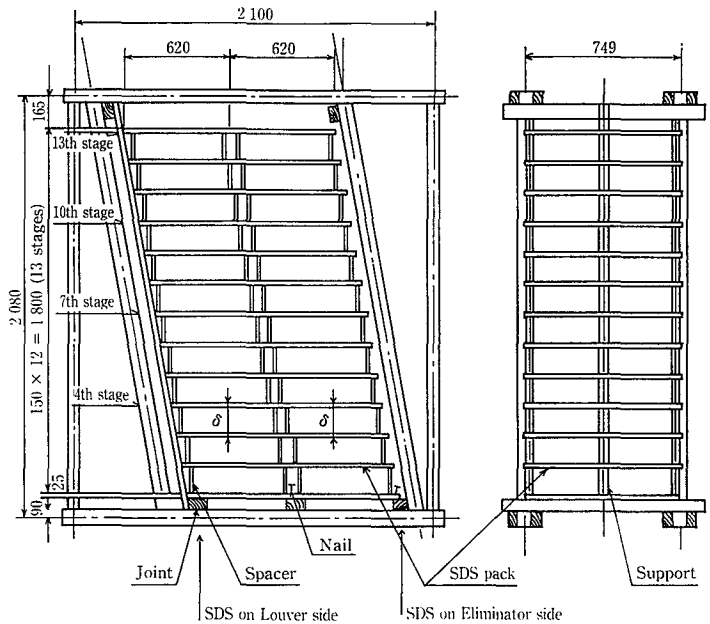
第6表 スペーサーの曲げ試験結果

Table 6 Bending test results of spacer

No.	Deflection mm	Max. load kg	Compressive strain %
1	7	33	747
2	7	31	701
3	6	32	724
4	7	33	747
5	7	31	701
6	7	26	588
7	8	28	633
Average	7	30.6	692



第8図 スペーサーの曲げ試験
Fig. 8 Bending test of spacer



第9図 実機を想定した組立モデルの試験装置
Fig. 9 Test equipment of assembly model assuming actual unit

c) 座屈荷重
7個の試験片の最小値で表す。

- (7) 試験結果 第5表に試験結果を示す。
 (8) 曲げ試験
 (1) 試験日 1983年8月5日
 (2) 試験場所 当社材料試験室
 (3) 目的 曲げ試験により曲げに対するスペーサーの強度を求める。
 (4) 試験機及び荷重速度
 a) 試験機 アムスラー型万能試験機
 b) 荷重速度 約10 mm/min

- (5) 試験装置 第8図に試験装置を示す。
 (6) 測定 最大荷重に達した時のたわみを測定
 (7) 試験結果 第6表に試験結果を示す。

4 組立モデルによる強度試験結果

- (1) 試験日 1983年10月13日
 (2) 試験場所 当社高砂実験所
 (3) 目的 実機を想定した組立モデルに等分布荷重を加え、各荷重でのたわみ及びその他の挙動を観察し、危険荷重を求める。
 (4) 試験方法 第9図に組立モデルの概略図を示す。(SDSパックは実機とおり13段積とする)
 a) 荷重には砂を用い、SDSパックの上にネトロンとビニールシートを敷き、その上に砂を均一になるように全段敷きつめる。
 b) 載荷重は 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, kg ……と増加させ上下2枚が

接するか、スペーサーが座屈するまで行う。

- (5) 測定 各荷重ごとに 4, 7, 10, 13, 段目ルーバー側、エリミネーター側のSDSパックの中央部でたわみ量を測定
 (6) 試験結果
 a) 載荷重SDSパック1枚当たり7kgでエリミネーター側最下段スペーサーが座屈した。
 b) 第7表にルーバー側測定結果を示す。
 c) 第8表にエリミネーター側測定結果を示す。

3. 組立モデルによる通水時の重量測定

- (1) 試験日 1983年9月28日
 (2) 試験場所 当社高砂実験所
 (3) 目的 L/A=20, 30, 40, ton/m²・h で充填材にかかる水の重量を測る。
 ※ L/A : 充填材単位面積当りの通水量

第 7 表 ルーバー側たわみ測定結果

Table 7 Test results of Louver side deflection measurement

Load kg	Deflection δ mm					δ Deflection mm
	4th stage	7th stage	10th stage	13th stage	Average	
0	—	—	—	—	—	—
1	11.5	13.5	15.5	15.5	14.0	14.0
2	28.0	24.0	29.0	32.0	28.3	14.3
3	36.5	40.5	44.5	44.5	41.5	13.2
4	46.5	50.5	51.5	55.5	51.5	9.5
5	51.5	60.5	64.5	65.5	60.5	9.5
※ 7	—	—	—	—	—	—

第 8 表 エリミネーター側たわみ測定結果

Table 8 Test results of Eliminator side deflection measurement

Load kg	Deflection δ mm					δ Deflection mm
	4th stage	7th stage	10th stage	13th stage	Average	
0	—	—	—	—	—	—
1	15.5	17.5	16.0	13.5	15.6	15.6
2	27.5	30.0	28.0	30.0	28.9	13.3
3	41.5	47.0	47.0	40.5	44.0	15.1
4	52.5	57.0	52.0	49.0	52.6	8.6
5	67.5	67.0	67.0	59.0	65.1	12.5
※ 7	—	—	—	—	—	—



写真 3 塔内に取付けられた SDS パック

Photo. 3 SDS pack installed inside tower

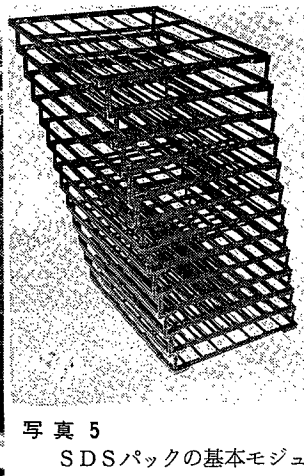


写真 5 SDS パックの基本モジュール

Photo. 5 Basic module of SDS pack

- (4) 測定器具 バネ計り (0~30 kg)
- (5) 試験装置 冷却塔内部に第10図に示す通り SDS パックをバネ計りで吊り下げ測定した。
- (6) 試験結果 第 9 表に組立モデルによる通水時の重量測定結果を示す。

4. 試験結果のまとめ

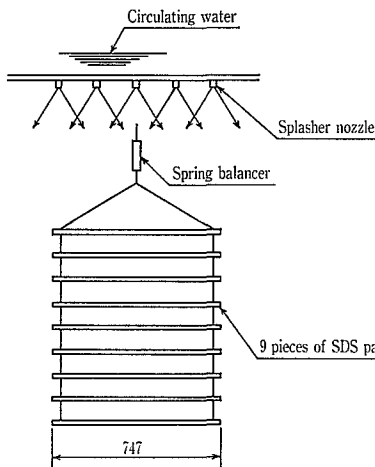
組立モデルによる試験結果から SDS パック 1 枚当りの許容荷重は 5 kg と考えられる。

一方、実機での通水時における水重量は SDS パック 1

第 9 表 組立モデルによる通水時の重量測定結果

Table 9 Test results of weight measurement when feeding water with assembly model

Flow rate L/A ton/m ² ·h	SDS pack + Water weight			Weight of water	
	kg	kg/p'ce	kg/m ³	kg/p'ce	kg/m ³
0	5	0.55	9	0	0
20	7.3	0.81	13	0.34	4
30	8.5	0.95	15	0.40	6
40	9.3	1.03	17	0.48	8



第10図

通水時の重量測定

Fig. 10

Weight measurement when feeding water

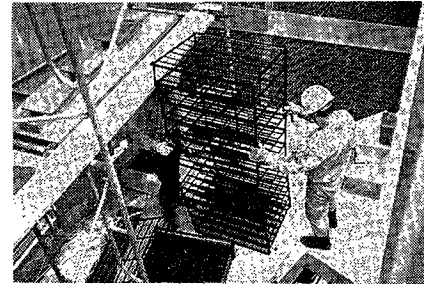


写真 4 SDS パックの組立

Photo. 4 SDS pack being assembled

枚当たり約 0.5 kg (L/A=40 ton/m²·h とした場合) であるから十分な強度を有していると考えられる。

5. 実機での組立要領

写真 3 は冷却塔内部に取り付けられた SDS パック群を示す。

写真 4 は SDS パックの塔内部での組立状況を示す。SDS パック本体とスパーサーは塔内、外部でワンタッチで組立られる。

基本モジュールは 13 段積で 1 パックとなる。(写真 5 参照) 組立られた SDS パックは冷却塔内部の充填層部分に配列される。

むすび

本稿では SDS パックの特長、各種の強度試験、実機での組立要領について説明したが、既に R-H 脱ガス、チップ成形、バルブ廃水などの汚濁水質循環水系の冷却塔充填材として実績を得ており、より一層の適応分野を拓けユーザ各位の御要望に応じて行きたいと考えている。

〔参考文献〕

- (1) 神鋼ファウドラ-技報 Vol. 28 No. 1 p. 9

社 内 ニ ュ ー ス

TOPICS

展 示 会

Exhibition

第22回水道用品展示会

The 22th federation of Japan water industries, Inc exhibition

(社)日本水道工業団体連合会主催による、第22回水道用品展示会が、'88年10月26日(水)・27日(木)の2日間、京都市勧業館において開催された。

この展示会は、例年日本水道協会全国総会の開催を記念して同時開催されているもので、全国各地の自治体などから約3200名の参加者があり盛況裡に終了した。

出品各社は、今、注目されている「安全でおいしい水づくり」をメインテーマとした製品、技術を展示し、来場者の関心を集めていた。

当社は、「流れをカエル、輝きをカエル、水づくり。一地球は水星です」。をキャッチフレーズに、安全でおいしい水づくりに貢献する「高度浄水システム」、浄水場のスラッジ処理の流れを変える先進技術「電気浸透式加圧脱水機・スーパーフィルトロン」をメインに展示を行った。

なお、出品物は次のとおり。

- ・電気浸透式加圧脱水機「スーパーフィルトロン」(パネル展示)
- ・おいしい水づくり高度浄水処理実証プラント(パネル展示)
- ・おいしい水づくり高度浄水処理プラント(パネル展示)
- ・浄水場全景(パネル展示)



第22回水道用品展示会
The 22th federation of Japan water industries, Inc exhibition



セミコン・ジャパン'88
Semicon Japan '88

セミコン・ジャパン'88

Semicon Japan '88

'88年11月24日(木)・26日(土)の3日間、東京・晴海の国際見本市会場で開催されたセミコン・ジャパン'88(主催SEMICON JAPAN(セミコンダクター・エキイップメント・アンド・マテリアルズ・インターナショナル第12回))は、会期中51638名の来場者が会場を埋め尽くし、次世代デバイスをめぐる製品や技術についてユーザとメーカー間で活発な交流が展開された。

毎年、新規の出展社数が増え今年は、内外15カ国、933社から3140の出展に及び過去最大であるとともに国際色豊かになり、世界的なビッグイベントになりつつある。

当社は、「必要性から必然性へ超純水の神鋼ファウドラ」をキャッチフレーズに4メガビット対応一次世代の超純水づくりを担う「ダブルパスROシステム」、驚異的な低溶出レベルを誇る「GOLD EP」、磨きのかかったモジュールタイプの「ピュアカプセル」をメインに展示を行った。

なお、出品物は次のとおり。

- ・超純水システム(実演およびパネル展示)
- ・小型超純水装置—ピュアカプセル(実演)
- ・超純水用容器・配管—GOLD EP(実演)
- ・超微粒子カウンターナノライザー(実演)
- ・監視システム—プロセスモニタ(実演)
- ・各技術説明パネル展示

