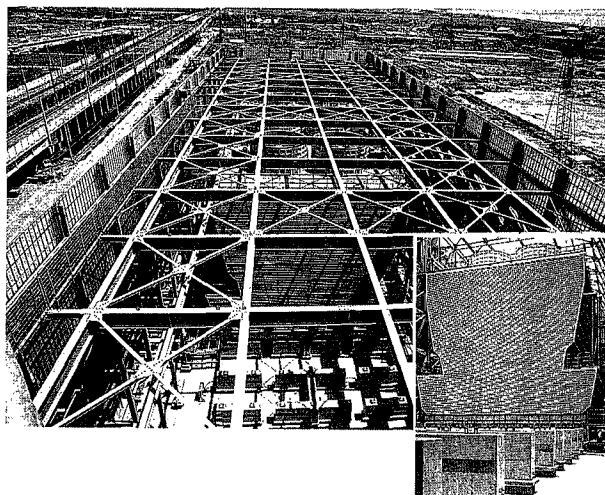


目 次
CONTENTS

◦ ロバテル遠心抽出機の特性.....	1
Characteristics of ROBATEL Centrifugal Extractor	
◦ ゴル―ゲル法によるガラスライニング機器の局部補修.....	6
The Local-Repairing for Glass-Lined Equipments by the Sol-Gel Method	
◦ <新製品>高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」(特許出願中).....	10
Thin Film Evaporator “EXEVA” for High Viscous Products	
◦ [新製品紹介] 缶内モニタリング装置.....	16
Monitoring Equipment for Inner Vessel	
◦ FEM構造解析システムの紹介.....	18
Our Newly Introduced Computer System for FEM Structural Analysis	
◦ ダブルパスROシステム「 ^{ツ―ビーエルピー} II PLP」.....	22
Double Pass RO System “II PLP”	
◦ 過酸化水素含有廃水の処理.....	26
Treatment of Hydrogen Peroxide Included in Wastewater	
◦ 嫌気性処理に伴う揮発性脂肪酸の定量分析法.....	30
Quantitative Analysis of Volatile Fatty Acids in Anaerobic Reactors.	
◦ 冷却塔における再循環の予測.....	34
Predicting Recirculation in Cooling Towers (Numerical Simulation)	
◦ 高分子凝集剤の機能ならびに選定とその使用例.....	38
Function and Selection of Synthetic Flocculants and their Application	
◦ 社内ニュース.....	43
TOPICS	



<表紙写真説明>

本冷却塔は当社が此の度東京ガス殿幕張新都心地域冷暖房(DHC)向に納入した「重層式冷却塔」です。

当社の技術を結集して開発した重層式冷却塔の第一号機で本写真は第1期 8000RT 分が設置されています。

設置面積が従来より約30%縮小されており、さらに騒音対策、白煙対策を備えており、日本コンベンションセンター(幕張メッセ)、ホテル、その他への熱エネルギー供給に利用されます。

This is the “double-deck cooling tower” we recently delivered to Messrs. Tokyo Gas Co. for district heating and cooling (DHC) of Maku h ari New Town.

The double-deck cooling tower, which we developed with all our own technology concentrated on it, is the first of its kind in Japan and not found elsewhere in the world either. This photograph shows the units in capacity of 8,000 RT installed for the first construction at the above-mentioned site.

This tower, equipped with fill arranged in two tiers, is installed on a space approximately 30 % smaller than that required by a conventional tower, and is designed to reduce noise level and incidence of visible plume as well. This tower is used for supply of thermal energy to Japan Convention Center (Maku h ari Messe), hotels and other buildings.

ロバテル遠心抽出機の特 性

Characteristics of ROBATEL Centrifugal Extractor



技術開発本部
川 沢 啓 司
Keiji Kawabuchi

Extracting operation is widely applied to the separation and purification for the pharmaceutical, chemical, fine chemical, perfume, oils and fats and metal industries, and the applicable field is increasing now.

ROBATEL centrifugal extractor is a multistage countercurrent liquid-liquid one using centrifugal force which has a high extraction effect in short retention time, and is widely used in many industrial fields.

This paper introduces the characteristics of this equipment which has been confirmed through the tests of various kinds of liquids.

ま え が き

抽出操作は医薬品、化学、ファインケミカル、香料、油脂、金属などの高付加価値物質の分離・精製の分野で幅広く適用されており、今後ともその適用分野は増加すると期待される。

当社は、フランスのロバテル社との業務提携により一昨年よりロバテル遠心抽出機の販売を開始した。現在までに社内テスト、社外テストを多数行い、納入の実績も増加しつつある。これらのテスト結果を基に本装置の特性を報告する。

1. 装置概要

本遠心抽出機は、一般の向流多段ミキサーセトラーに遠心力を加えることにより、非常に短時間で効率良く混合・分離を行う原理である。一つのローター内に多段に組込んだタイプがLXタイプであり、各段を横に並列にならべたタイプがBXPタイプである¹⁾。

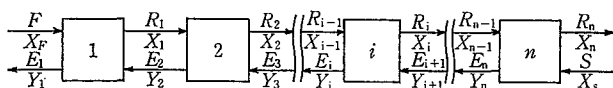
2. 向流多段抽出の考え方²⁾³⁾

本装置の量的計算方法は、ミキサーセトラーの向流多段抽出の考え方が適用される。この連続操作の概念図は第1図のように示される。

全体の物質収支は、

$$F+S=E_1+R_n=M$$

溶質については、



F: Quantity of feed to be extracted [kg/h] X_F : Concentration of solute in feed [kg/kg]
S: Quantity of solvent [kg/h] X_S : Concentration of solute in solvent [kg/kg]
R: Quantity of raffinate [kg/h] X_i : Concentration of solute in raffinate [kg/kg]
E: Quantity of extract [kg/h] Y_i : Concentration of solute in extract [kg/kg]

第1図 向流多段抽出の概念図

Fig. 1 Schematic diagram of counter-current multistage extraction

$$FX_F+SX_S=E_1Y_1+R_nX_n=MX_M$$

$$X_M = \frac{FX_F+SX_S}{M} = \frac{FX_F+SX_S}{F+S}$$

さらに、各段の物質収支から

$$F-E_1=R_{i-1}-E_i=R_n-S=O \quad (i=2, 3, 4, \dots, n)$$

$$FX_F-E_1Y_1=R_{i-1}X_{i-1}-E_iY_i=R_nX_n-SX_S=OX_o \quad (i=2, 3, 4, \dots, n)$$

これらの式から、第2図のように E_{i+1} と R_i とを結ぶ直線は全てO点で交わることがわかる。この点を操作点という。

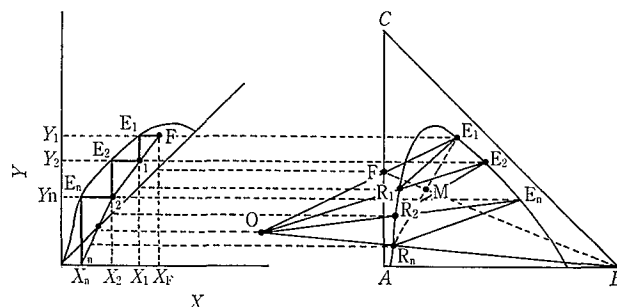
$$R_{i-1}X_{i-1}-E_iY_i=OX_o \quad \text{あるいは}$$

$$\frac{R_{i-1}}{E_i} = \frac{Y_i-X_o}{X_{i-1}-X_o} \quad \text{は、操作線である。}$$

X-Y曲線とこの操作線から作図法により段数を求めることができる。

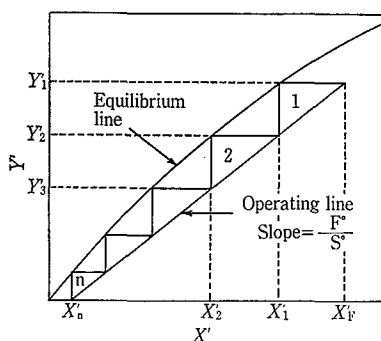
原料中の溶媒と抽剤がまったく溶解しない場合は、原料中の溶媒量 F^0 [kg]、抽剤量 S^0 [kg] とすると、全体の物質収支から、

$$F^0X_F'=F^0X_n'+S^0Y_1'$$



第2図 三角座標およびX-Y図による図計算

Fig. 2 Graphical calculation by ternary diagram and equilibrium line



第3図
X'-Y' 図による向流
多段抽出の図計算
Fig. 3
Graphical calculation
of countercurrent
stages

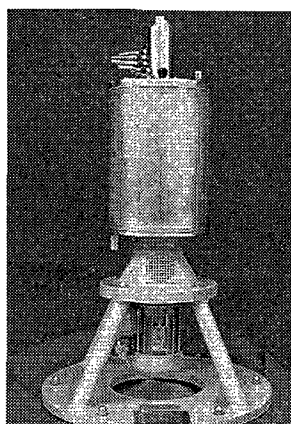


写真 1
パイロットテスト用
LX 204
Photo. 1
Pilot testing LX 204

$$\frac{F^0}{S^0} = \frac{Y_1'}{X_F' - X_n'}$$

$$X' = \frac{X}{1-X}, \quad Y' = \frac{Y}{1-Y}$$

この式は 操作線を表す式で、X'-Y' 線図では直線となる。第1段から第i段までについては次式のようになる。

$$\frac{F^0}{S^0} = \frac{Y_1' - Y_{i+1}'}{X_F' - X_i'}$$

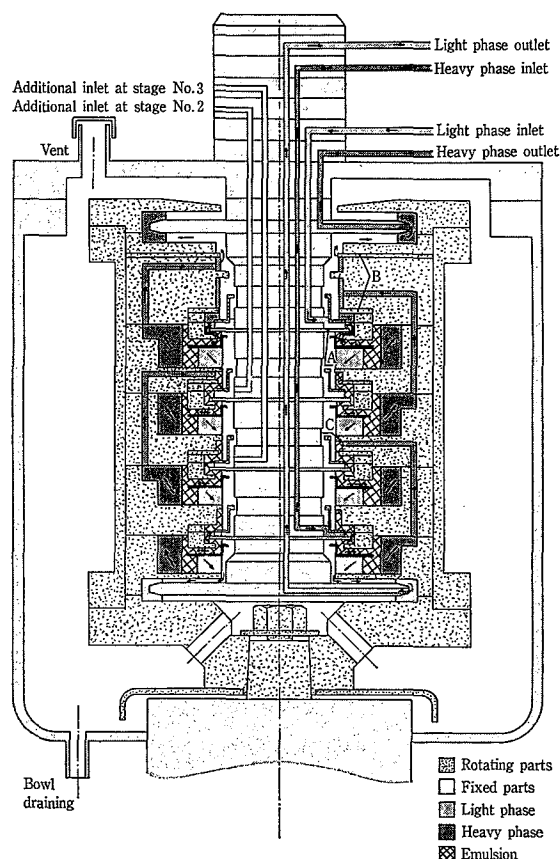
これを第3図に示すが、平衡線が与えられ操作線が決まれば、その間で階段作図を行うことにより所要段数nや、各段の抽出相・抽残相の濃度などが決まり、また最大、最小液量比なども求められる。

3. 装置の特性

抽出機の性能は、定常状態までの立ち上がり時間、抽出率・段効率、処理量、分離性能、運転操作性などにより決定される。本装置の各種特性をパイロットテスト装置LX 204(写真1)を使い各種の液でテストを行い確認したので次に説明する。装置の断面構造図は第4図に示す。

LX 204の仕様

抽出段数	: 4 段 (2—4 段の抽出が可能)
ロータ径	: φ200 mm
ロータ内液容量	: 1.8 ℓ
回転数	: 最高 3 500 rpm (インバータにより 通常 3 000 rpm) 可変



第4図 パイロットテスト用 LX204 の断面図
Fig. 4 Cross section sketch of pilot testing LX 204

モータ動力	: 1.5 kW
全処理量	: 最大 250 ℓ/h (2 相合計) (比重比 1.25, 流量比 1 の場合)
材質	: SUS 316 相当

3. 1 定常状態までの立ち上がり時間

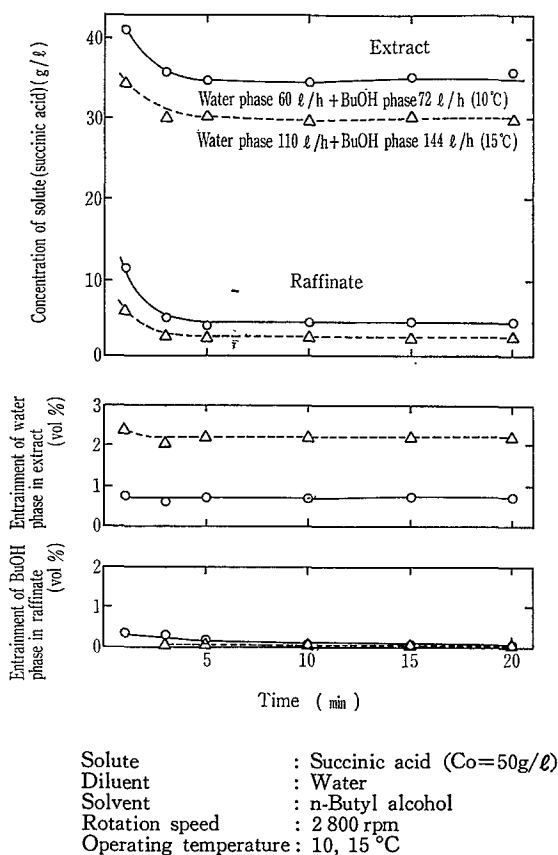
本装置は、2相の比重比から適正な重液相のオーバーフローの堰を予めセットしておけば、液を通液させるのみでそのまま抽出運転に入ることが可能である。

運転の開始は、装置を回転させた後、重液相、軽液相の順に通液させるが、軽液相が装置から吐出されてからの抽出相・抽残相の時間変化を第5図に示す。各相での溶質濃度及び分離性能が安定化するまでの時間は約10分以内と非常に短い時間で定常状態に達することがわかる。各液の性状により若干の差はあるが、一般には約10～15分程度である。これは、各段毎に混合と分離が行われ、また2相の界面が重液相のオーバーフローの堰の高さにより容易にコントロールされるためである。

3. 2 堰の高さと界面位置の関係

角速度ωで回転する流体中の回転中心から半径rの位置での流体に働く遠心加速度は、

$$a = r\omega^2$$



第5図 運転立ち上がり時における溶質濃度及び分離性能の時間変化
Fig. 5 Change of solute concentration and separating effect at start-up of operation

比重を ρ として、微小幅 dr での圧力差は、

$$dp = a\rho dr = \rho\omega^2 r dr$$

これを積分すると、

$$P_2 - P_1 = \int_{r_1}^{r_2} \rho\omega^2 r dr = \left(\frac{1}{2}\right)\rho\omega^2 r_2^2 - \left(\frac{1}{2}\right)\rho\omega^2 r_1^2$$

第6図のように、重液相・軽液相の液面を r_H , r_L , 界面の位置を r_i , 重液相・軽液相の比重を ρ_H , ρ_L とすると、両相の圧力のバランスより、

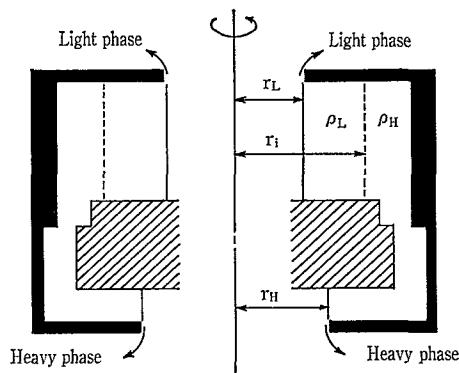
$$\rho_L(r_i^2 - r_L^2) = \rho_H(r_i^2 - r_H^2)$$

$$r_i^2 = \frac{\rho_H r_H^2 - \rho_L r_L^2}{\rho_H - \rho_L} \quad \text{となる。}$$

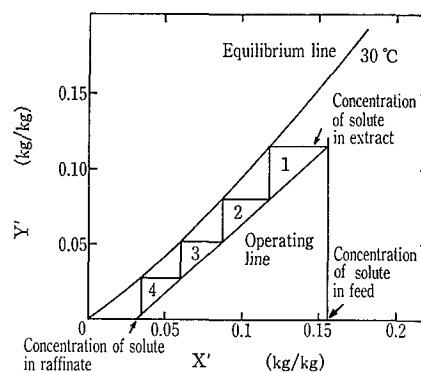
両相の比重比を、 $x(\rho_H/\rho_L)$ とすると、

$$r_i = \sqrt{\frac{x r_H^2 - r_L^2}{x - 1}} \quad \text{となる。}$$

堰上のオーバーフローの厚さを無視すると、界面の位置は比重比と重液相・軽液相の堰の高さで決定されることになる。



第6図 遠心抽出機分離部及び堰
Fig. 6 Separating section and weir of centrifugal extractor



第7図
LX 204 の
段効率
Fig. 7
Stage efficiency
of LX 204

ロバテル 遠心抽出機では、軽液相の堰の高さは一定にし、比重比により重液相の堰の高さを内径の違う数種類のディスクを選定することにより界面の位置の調整が行われる。そのため、予め適切な堰を選定しておけば、流量や流量比の変化に対し特に調整を必要としない。

3. 3 段効率

抽出は、溶質の2相への溶解度の差を利用して一定の分配率で分離していくものであり、抽料と抽剤の量が決めれば、目的の抽出率を得るための必要な理論段数は必然的に決まる。この理論段数にできるだけ近い装置段数で抽出できる装置が望まれる。

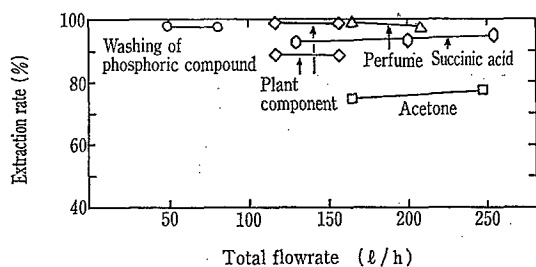
水(溶媒)ーアセトン(溶質)ートルエン(抽剤)の系でのテストを行い、その抽出結果より第3図を使い本装置の段効率を計算した。4段の装置での結果を第7図に示すが、段効率は100%であった。対象液によりこの数値は異なると考えられる。金属抽出での遠心抽出機とミキサーセトラーでの比較テストでは、同じ装置段数で同程度ないし、遠心式が若干良い抽出率となっており、段効率はほぼ同じという結果になっている。

3. 4 抽出率

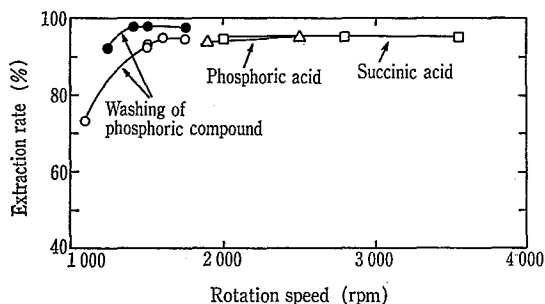
抽出率は、装置段数・処理量・2相の流量比・回転数・運転温度などにより変化する。抽出率と処理量・回転数・抽剤比とのそれぞれの関係を第8, 9, 10図に示す。

処理量との関係では、処理量が増加するほど抽出率は若干低下する傾向があると考えられるが、分離性が良好な範囲ではほとんど差がないといえる。

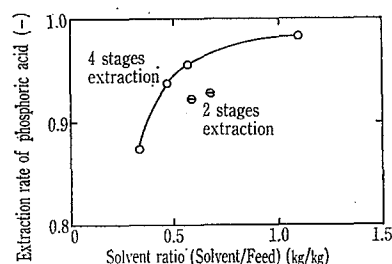
回転数との関係では、1500 rpm 付近を境にそれ以下で



第8図 全処理量と抽出率との相関
Fig. 8 Relation between total flowrate and extraction rate



第9図 回転数と抽出率との相関
Fig. 9 Relation between rotation speed and extraction rate



第10図
リン酸抽出での抽剤比と抽出率の関係
Fig. 10
Relation between extraction rate and solvent ratio in extraction of phosphoric acid

は抽出率が低下し、それ以上ではほぼ一定となっている。
抽剤比との関係では、当然のことではあるが抽剤比が大きいほど抽出率は高くなる。実装置の場合は目標抽出率に対する最少の抽剤使用量の選択が必要となる。

3.5 処理量—滞留時間

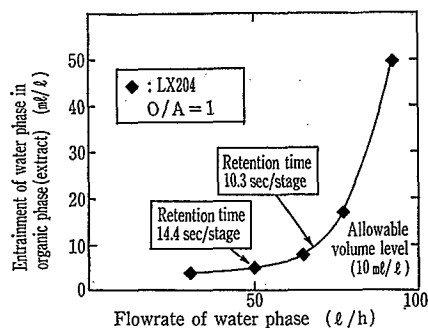
処理量は、2相の比重比・流量比・粘度・界面張力・回転数・運転温度などにより異なる。

LX204での今までのテスト結果では、2相合計の全処理量は、約100~250 l/hで滞留時間は1段当り6~15秒(流量比1として)と非常に短い時間となっている。

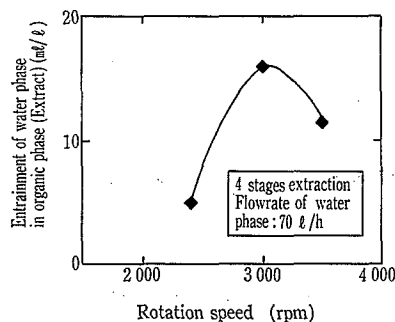
水—アセトン—トルエンの系で、ミキサーセトラーと比較すると遠心抽出機の滞留時間は約1/30という結果であった。金属抽出での処理量と分離性の相関を第11図に示すが、同条件でのミキサーセトラーの結果及び有機相中の水相の許容量範囲内の遠心抽出機の1段当りの滞留時間は、10.3~14.4秒となり、ミキサーセトラーの滞留時間の10分に対し約1/40~1/60であった。

一般的に、本遠心抽出機の1段当りの滞留時間は、ミキサーセトラーの約1/30~1/60程度と考えられる。

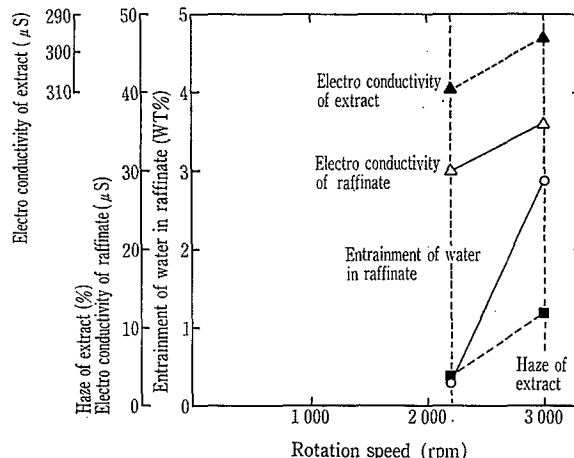
処理量は、回転数にほぼ比例する。



第11図 金属抽出での処理量と分離性の相関
Fig. 11 Relation between flowrate and separating effect in metal extraction



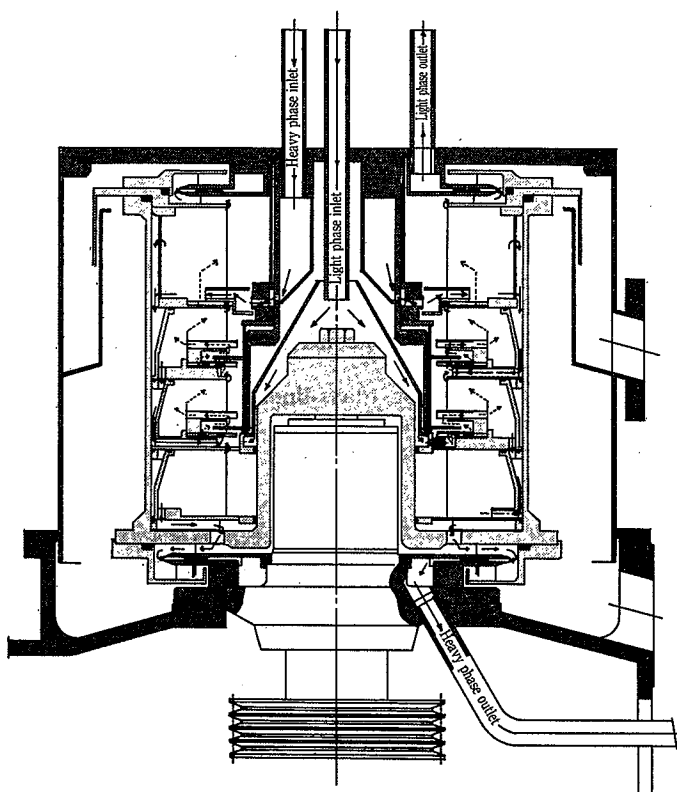
第12図
金属抽出における回転数が分離性に及ぼす効果
Fig. 12
Effect of rotation speed on separating effect in metal extraction



第13図 ポリマー溶液中の塩の抽出における回転数が抽出性能に及ぼす効果
Fig. 13 Effect of rotation speed on extraction effect in extraction of salt in polymer solution

3.6 分離性

2液の比重比が小さい液液系の場合やエマルジョン化傾向のある液液系の場合は、遠心力的作用により短時間で分離が可能である。しかし、本装置は混合と分離を同じ回転数で行う機構になっているため、エマルジョン化傾向が非常に大きい場合は、第12、13図にも示されるように、回転数を高くすることにより高遠心力で分離するよりも、回転数を低くすることにより混合の強さを小さくし、また必要であれば処理量も少なくし滞留時間を長くして抽出する方が効果がある場合が多い。その場合の回転数は、分離性・抽出率の面から1500~2300 rpm程度が適している。



第14図 改良型装置（2段抽出+1段重液分離+1段軽液分離）
Fig. 14 Modified type with 2 stages extraction, 1 stage separation for heavy phase and 1 stage separation for light phase

また、このパイロッド装置では、予備として第2段目、第3段目の混合部にも液を供給できる構造になっており、これらを使うことにより4段を抽出段と重液相または軽液相の分離段として使うことも可能である。この抽出結果から、第14図のような改良型装置も製作することが可能である。

4. フッ素樹脂製遠心抽出装置

SUS製のLXタイプを中心にその特性を説明したが、ロパテル遠心抽出機としては、そのほかに耐薬品性に優れたフッ素樹脂のPVDF（ポリビニリデンフルオライド）製のBXPタイプ（写真2）も製作しており、金属・貴金属の精製、腐蝕性液を使用する医薬品・化学の分野に広く使用されている。また、新製品として、LXタイプで接液部が全てPVDF製のLX204（写真3）も開発されている。

むすび

これからの抽出機は、コンパクト化・連続化・省力化・

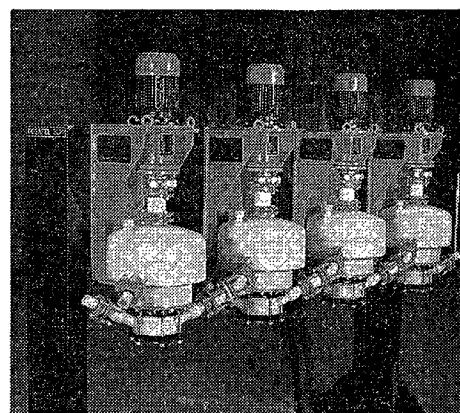


写真2 PVDF製BXPタイプ
Photo. 2 BXP type made of PVDF

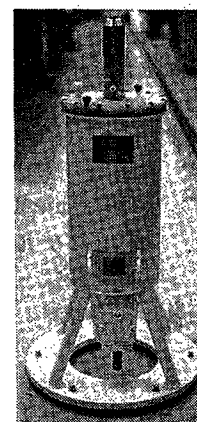


写真3
PVDF製LX 204
Photo. 3
LX204 made of PVDF

省エネルギー化、デッドストックの減少ということが、より以上に要求されてくると考えられる。当社の遠心抽出機はこのような要求に十分対応できるものと考えている。今後共、一層の技術向上をはかり、ユーザのニーズにより対応していく所存である。

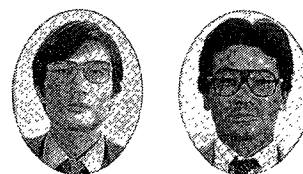
なお、当社ではテスト用装置として遠心抽出機 LX204, BXP (PVDF 製) 130 × 4 段、実験用ミキサー セトラー (PVDF 製) を準備しておりますのでご利用ください。

〔参考文献〕

- 1) 神鋼ファウダー技報 Vol. 31, No. 2 (1987) p. 7
- 2) 藤田重文ほか：化学工学Ⅱ, (1980), 東京化学同人
- 3) 藤田重文：化学工学演習, (1984), 東京化学同人

ゾルーゲル法による グラスライニング機器の局部補修

The Local-Repairing for Glass-Lined Equipments by the Sol-Gel Method



技術開発本部

原 龍 雄
Tatuo Hara
和田 耕 一
Koichi Wada

The Sol-Gel method has received attention as a process of synthesizing glasses at low temperature.

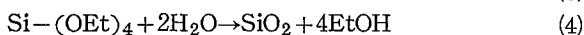
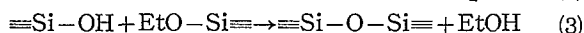
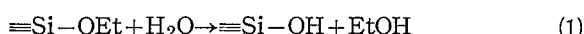
The "G-Fine R" has been newly developed for local-repairing of glass-lined equipment as an application of the Sol-Gel method. The "G-Fine R" has high adhesion to steel substrate and high thermal-resistance. The result of performance test of the "G-Fine R" is outlined in this paper.

ま え が き

ゾルーゲル法は、低温でガラスやセラミックを製造できることから、最近注目を浴びつつある。当社では数年前から、ゾルーゲル法による各種ガラスコーティング技術の研究開発を行ってきたが、このたび世界で初めてグラスライニング機器の局部補修技術を確立した、本稿では、その局部補修『G-Fine R』について紹介する。

1. ゾルーゲル法について

ゾルーゲル法とは、各種金属アルコキシドなどの有機化合物を出発原料として、化学反応によってガラスを合成する方法である。ガラスを従来よりも低いエネルギーで作れることから新素材技術として注目されている。一般によく用いられる、シリコンエトキシドの反応式を次に示す¹⁾。



ここで、 $-\text{OEt}$ は $-\text{OC}_2\text{H}_5$ を表す。

(1)式は、シリコンエトキシドの加水分解反応を示し、また(2)および(3)式は、重縮合反応を示している。実際には(1)～(3)は同時に進行するので複雑であるが、総括反応式としては(4)式のようになり、シリコンエトキシドからシリカガラスが得られることを表わしている。第1図に、ゾルーゲル法によるシリカガラスの合成プロセスを図解した²⁾。図の原料溶液(2)が重合し始めると、粘性のある『ゾル』状態となり、さらに透明な寒天状の『ゲル』(3)が得られる。この一定の形状を持ったゲルを加熱することにより最終的にガラス(4)が得られる。従来のガラス合成では、るつぽ内で高温で溶融した融液を、作業温度まで冷却して成型加工す

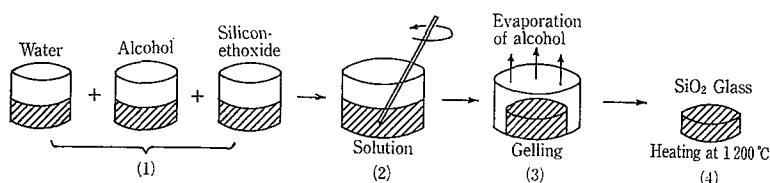
るのに対し、ゾルーゲル法では、低温のゲルの状態で最終製品に近い形状となる。従って、ゲル状態における反応の制御方法は、従来溶融法の作業温度制御技術と同様に難しくかつ重要なポイントになる。

以上述べたような方法で、成型品やガラス繊維およびガラスコーティングなどの研究がさかんに行われている。しかしゾルーゲル法によって、基板表面にガラスをコーティングする場合、原料溶液の粘度が数センチポアズ以下と低いため、一般的には膜厚0.5ミクロン以下の薄膜しか得られない³⁾。強固な厚膜を作るために、コーティング回数の増加や有機系の増粘剤の添加など種々の工夫がなされているが、反応条件の制御が難しいなど課題も多い。特に当社のグラスライニングのように、苛酷な耐熱性、耐薬品性および強度を要求される場合には、コーティングの方法やコーティング後の熱処理法の開発が新たに要求される。また基板との密着性や、熱膨張係数のマッチングなども重要なファクターである。ゾルーゲル法の場合、この密着性や熱膨張係数に関する詳細な研究は少ない。

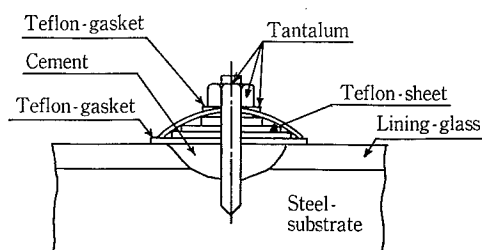
2. グラスライニング機器の局部補修

2.1 現在の局部補修法

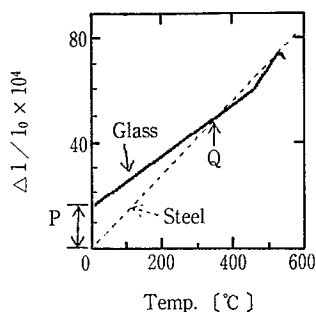
グラスライニングは、高温焼成による鉄生地との強い密着力と熱膨張係数の制御による圧縮強化により得られた、強固な複合強化材料と言える⁴⁾。しかし万一、ライニングガラス層が損傷した場合、基本的には機器全体を再度高温焼成する必要がある。しかし損傷が軽度で範囲もわずかである場合には、機器を設置した場所において損傷部を補修したいというニーズは多く、当社では長年にわたり数多くの局部補修技術を研究開発してきた。その代表的な製品として、第2図に示したタンタル補修法がある⁵⁾。これは高耐食性を有するタンタル製のキャップとボルトをグラスライニング機器へ取り付けする方法で、現在のところほぼ完璧



第1図 ゾルーゲル法によるシリカガラスの合成方法
Fig. 1 Preparation process of SiO_2 glasses by Sol-Gel methods



第2図 タンタル補修部の断面モデル図
Fig. 2 The cross section model of Tantalum plug for local-repairing



第3図
ガラスと鉄(ss41)の熱膨張曲線
P; 残留圧縮歪,
Q; 無歪温度
Fig. 3
The thermal expansion curves of lining-glass and steel (SS41).
P; Residual compressive strain
Q; Lower no strain temperature

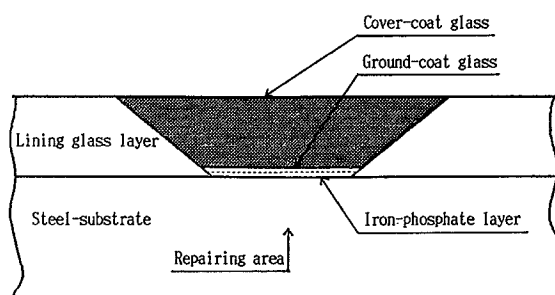
な補修法であるが、フランジのR部分など複雑な形状部や広い面積の損傷部には不向きである。また最近、比較的マイルドな環境で使用されるグラスライニング機器用として、高密着性エポキシ系レジジン『タフジン』の開発に成功した⁶⁾。これは、特殊な処理を行って従来のエポキシ樹脂より、補修箇所との密着性を大幅に改良した画期的なものである。

2. 2 補修に対する要求条件

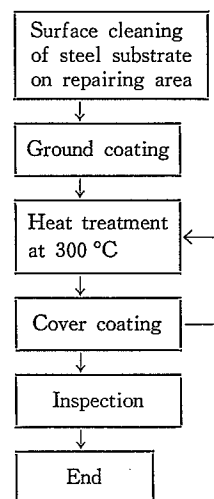
グラスライニング機器の局部補修に要求される条件としては、次のようなことが挙げられる。

- (1) 補修する際の加熱温度は、最高 350 °C 以下であること。
- (2) 機器の加熱、冷却の繰返しに対し、容易に剥離しないこと。
- (3) 使用液が鉄生地まで浸透しないこと。
- (4) 機器を使用する際の、薬品などに対する耐久性があること。
- (5) 任意の形状の箇所を補修できること。
- (6) 厚膜施工 (1~2 mm³) できること。

現在行っているタンタル補修法ではフランジのR部や狭い場所など補修箇所に制限があり、また『タフジン』では 100 °C 以上における耐熱性が充分ではないため、ガラス質の補修材が望まれている。ゾルーゲル法は従来溶融法では不可能な低温合成を可能にする画期的な方法ではあるが、若干の加熱を必要とする。特に上記条件(1)の加熱温度に関しては、補修部周辺の正常なライニングガラス層のクラックを防止する点で重要である。第3図は、ガラスと鉄 (SS41) の熱膨張曲線を示したものである。高温で軟化流動したガラスが、ガラスの軟化点付近で鉄生地と固着した後、常温まで冷却されるとライニングガラス層には圧縮



第4図 『G-Fine R』の断面モデル
Fig. 4 The cross section model of the "G-Fine R".



第5図
『G-Fine R』の工程図
Fig. 5
Flow diagram of the "G-Fine R".

応力が残留し複合強化される。このライニングガラス層を再度加熱すると約 350 °C 以上の温度でガラス層に引張応力がかかる。補修などの目的で局部的な加熱を行う場合、ガラスの抗張力を超える局部的な引張応力の働く可能性が高い。このため各種形状のグラスライニング機器において局所的熱処理を行う場合、350 °C 以下で行う必要があると考えられる。

以上のことを考慮し、原料化合物の選定、反応条件の最適化および施工技術などに関する研究開発を行い『G-Fine R』を開発するに至った。次に『G-Fine R』の特長について述べる。

3. 『G-Fine R』について

第4図は、補修部断面の模式図を示したもので、その構成は特に調製した下引ガラス層とガラス粉末を複合化した上引ガラス層からなる。下引ガラス層は、鉄生地との界面に磷酸鉄層が形成され、密着性に優れた層となっている。上引ガラス層は、無機質粉末とシリカ系ゾルーゲルガラスとの複合層で、熱膨張係数を当社のライニングガラスとマッチングさせることにより、実使用時の熱サイクルに耐えるように成分設計されている。

施工工程図を、第5図に示した。現地での工事を考慮し、簡単なはけなどで塗布した後、前述のごとく補修部周辺の正常なライニングガラス層の熱によるクラックを防止するため 300 °C で熱処理する。

また上引ガラス層は、所定の被膜厚みになるまで繰返し施工される。写真1に、模擬的に補修を行ったテストピースを示した。ところで、ゾルーゲル法は従来の溶融法と異

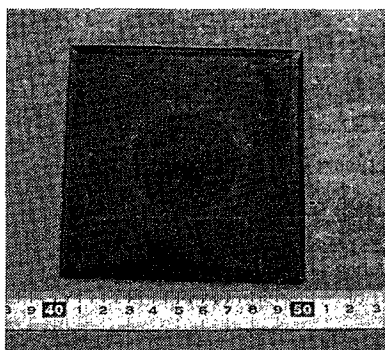


写真1 『G-Fine R』の試験片の外観
Photo. 1 Appearance of the specimen of the "G-Fine R".

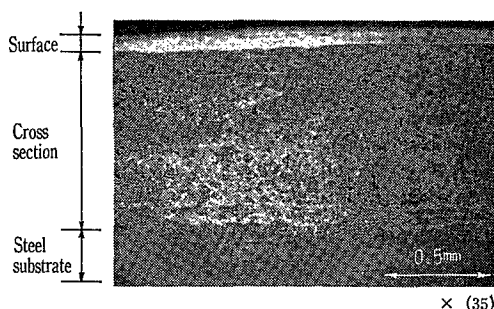
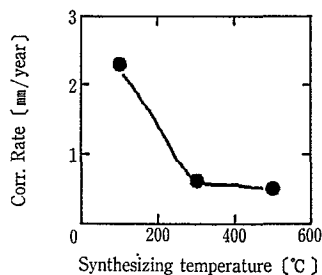
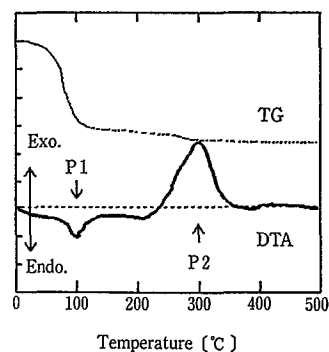


写真2 『G-Fine R』の表面および断面SEM観察結果
Photo. 2 The result of SEM observation for surface and cross section of "G-Fine R".

なり、室温を含めて各熱処理温度に応じた種々の物性を持つガラスが合成される。第6図は、ゾルーゲル法によって合成したガラスの耐食性と熱処理温度との関係を示したものである。処理温度の上昇と共に、耐食性が向上している。しかし、ただ高温にすれば良いというものではなく、過激な昇温はガラス中にクラックを生じることになる。このようにゾルーゲル法による合成プロセスにおいては、熱処理操作が重要である。第7図は、上引ガラスの原料溶液の示差熱分析結果を示したものである。TG曲線は熱処理中に生じる試料の重量変化を示し、ガラスの緻密化過程を表わしている。TG曲線は100℃付近で急激な重量減少を示している。その後ゆるやかな減少が続き300℃付近からはほぼ一定値を示すようである。またDTA曲線は熱処理中に生じる試料の熱量変化を示し、原料化合物の化学反応過程を表わしている。図中P1で示した下向きのピークは、溶媒の蒸発潜熱による吸熱反応を示し、図のP2で示した上向きのピークは残留有機成分の熱分解などによる発熱反応を示している。一般にゾルーゲル法においては300℃付近では一部の残留有機成分の炭素化が起こり合成し



第6図 ゾルーゲル法によるガラスの合成温度と耐水性の関係
試験条件; 100℃ 蒸留水
Fig. 6 The relationship between corrosion rate and synthesizing temperature of the glass by the Sol-Gel method.
Test condition;
100℃ distilled water



第7図 上引ガラスの原料溶液の示差熱分析結果
昇温速度; 10℃/min
DTA; ±25μV,
TG-scale; 10mg
Fig. 7 The result of differential thermal analysis of the raw material solution for cover coat glass.
Heating rate; 10℃/min
DTA; ±25μV,
TG-scale; 10mg

たガラス構造内にわずかに残留し、またその挙動は原料化合物の組成や反応条件によってかなり異なるといわれている¹⁾。第6図の結果から上引ガラスは、約300℃において緻密化し所定のガラスが合成できていると考えられる。

写真2は、補修部の表面および断面のSEM観察結果を示したものである。鉄生地とガラス層とは十分に密着していることがわかる。また上引ガラス層の断面には、充填材として添加したガラス粉末同志間による若干の空隙部が存在するが、後述するように、クローズな細孔で、層表面から鉄生地に貫通していない。

写真3は、実際のグラスライニング缶にて、補修施工を行っている状況を示したもので、白色の部分はフレキシブルヒーターを表わしている。

4. 『G-Fine R』の性能試験結果

第1表に、『G-Fine R』の各種性能試験の条件と結果をまとめた。

4.1 熱衝撃試験結果

JIS R4201「工業用 グラスライニング機器」に準じ、『G-Fine R』を施工した寸法6×80×80 mmの鋼板を高温から常温の水中に投下した。その結果、300℃という高温から水冷しても、ガラス層の剥離が生じなかった。また300℃で試験後のテストピースに、フェロキシル試験を行ったが、鉄生地からの鉄イオンは検出されず、クラックのないことを確認した。なお、JIS規格では、ΔT=100℃を合格基準としている。

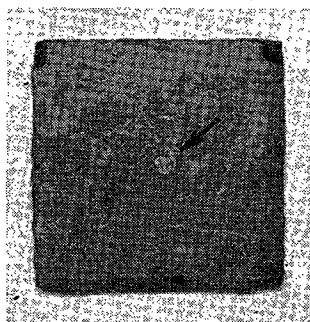


写真3
グラスライニング缶による補修状況
Photo. 3
Local-repairing of glass-lined tank.

第 1 表 『G-Fine R』の各種性能試験結果

Table 1 Results of various performance tests of "G-Fine R".

Item	Specimens	Procedure & condition	Results	Notes
Thermal shock test	Substrate: SS41 6 $\times$ 80 $\square$ mm Thickness of glass layer: $\sim$ 1.5 μ	Quenching of specimens from high temperature oven into cold water. (JIS R 4201)	$\Delta T=100^{\circ}\text{C}\rightarrow$ No exfoliation (Pass of JIS R 4201) $\Delta T=300^{\circ}\text{C}\rightarrow$ No exfoliation (Upper limitation) $\Delta T=350^{\circ}\text{C}\rightarrow$ Glass loss	Fe-ion was not detected by the Ferro-oxyl method (JIS H 8617) before and after thermal shock test under condition up to 300 $^{\circ}\text{C}$.
Thermal cycle test	Substrate: SS41 3 $\times$ 100 $\square$ mm Thickness of glass layer: $\sim$ 1.5 μ	Interval corrosion test of water vapor (100 $^{\circ}\text{C}$). At intervals of 5 hrs	No exfoliation was observed for 5 months.	Test apparatus was used by JIS R 4201.
Ball impact test	Substrate: SS41 6 $\times$ 80 $\square$ mm Thickness of glass layer: $\sim$ 1.5 μ	Dropping a steel-ball vertically. Ball weight: $\sim$ 200 gr Ball size: ϕ 36.51 mm (JIS R 4201)	Height of dropping=450 mm; $\rightarrow$ No exfoliation (Pass of JIS R 4201) Height of dropping=1 000 mm; $\rightarrow$ No exfoliation (Small chipping of glass layer was observed at dropping spot.) (Upper limitation)	Fe-ion was not detected by the Ferro-oxyl method before and after ball impact test under condition up to 1 000 mm high.
Penetration test	Substrate: SS41 3 $\times$ 100 $\square$ mm Thickness of glass layer: $\sim$ 1.5 μ	Detecting of Fe-ion from ss41 soaked in HCl solution. (80 $^{\circ}\text{C}$, pH=2)	Fe-ion was not detected for 5 months.	Test apparatus was used by JIS R 4201.
Corrosion test	Substrate: SUS304 2 $\times$ ϕ 100 mm Thickness of glass layer: $\sim$ 0.5 μ	Measuring of average weight loss of the glass layer soaked in following solutions: Water vapor (100 $^{\circ}\text{C}$) HCl solution (100 $^{\circ}\text{C}$, pH=1) NaOH solution (80 $^{\circ}\text{C}$, pH=11)	Average corrosion rate by mm/year: Water vapor $\rightarrow$ 0.5 HCl $\rightarrow$ 1.0 NaOH $\rightarrow$ 1.1	Test apparatus was used by JIS R 4201.

写真 4
落球試験後のテストピースの外観Photo. 4
Appearance of the specimen after the ball impact test.

4. 2 熱サイクル試験結果

実際に使用されるグラスライニング機器の、加熱冷却の繰返しを模擬するため、寸法 3 $\times$ 100 $\times$ 100 mm の鋼板にグラスライニングし、その中央部に ϕ 35 mm の模擬補修部 (第 4 図参照) を設けた試験片を用い、JIS R4201 に準じた耐食試験装置のヒーター電源を 5 時間ごとにオンオフする方法で行った。試験液は純水を用いた。5 カ月間の連続テストの結果、ガラス層の剥離現象は観察されず、またクラックやピンホールなども生じなかった。

4. 3 落球試験結果

補修部の機械的特性を把握する目的で、JIS R4201 に準じた、密着試験を行った。試験片は熱衝撃試験片と同じ形状のものをを用いた。これは 45 cm の高さから、200 gr の鋼球を落下させ、ガラス面の損傷状況で判断するものである。この条件ではガラス層の損傷は観察されなかった。さらに落下高さを、1 m にした場合、鋼球の落下した箇所のみが損傷し、全面剥離は生じなかった。(写真 4) また試験後のテストピースに、フェロキシル試験を行ったが、損傷部において鉄イオンは検出されず、表層部のみの損傷であることが確認された。局所的な損傷しか生じない原因としては、前述の写真 2 で観察された微細孔が衝撃を吸収する役割を果たしているものと思われる。

4. 4 浸透試験結果

グラスライニング機器を長期間使用した場合、補修ガラス層内に、鉄生地に貫通するピンホールやクラックが生じるかどうかを調べた。JIS R4201 に準じた耐食試験装置へ、pH=2 の塩酸水溶液を入れ、80 $^{\circ}\text{C}$ にて連続テストを行った。貫通する箇所があると、鉄イオンの溶出により皮膜面または溶液が黄変する。このテストでは 5 カ月経過後においても、鉄イオンの溶出は観察されなかった。

4. 5 耐食試験結果

JIS R4201 に準じた耐食試験装置を使用した。第 1 表に示した各薬品による腐食速度を求めた。試験片は、2 $\times$ ϕ 100 mm の SUS304 製円板の片面に通常のグラスライニングを施行し、その中央部に ϕ 35 mm の模擬補修部 (第 4 図参照) を設けたものを使用した。第 1 表において、Water vapor とあるのは試験片を装置上部に取り付け、沸騰による水蒸気のみが補修面に接触するようにしたものである。第 6 図からも判るように補修ガラスの耐食性は、その合成温度に著しく影響される。この理由としては、合成されたガラス構造内に残存する炭素や結合水が、ガラスの構造を弱めているためである。300 $^{\circ}\text{C}$ という制約された条件下において、ゾルーゲルガラスの原料溶液の反応性を最大限に高めることが今後の課題である。

むすび

ゾルーゲル法というユニークな新素材技術により、耐熱性を特長とした『G-Fine R』を開発し、従来の局部補修技術とともにシリーズ化した。グラスライニング機器を各種の環境条件下で安心して使用していただくために、この『G-Fine R』が少しでも顧客のお役に立つことを期待している。

【参考文献】

- 1) P. F. James, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 100 (1988) p. 93.
- 2) 牧島, 「機能性ガラス入門」(株)アグネ (1984) p. 9.
- 3) 山本ら, 窯業協会誌, Vol. 90, No. 6 (1982) p. 328.
- 4) 沢田, 神鋼フアウダー技報, Vol. 29, No. 2 (1985) p. 14.
- 5) 当社カタログ「グラスチール製機器の取り扱いと保守」, No. 702.
- 6) 山添, 神鋼フアウダー技報, Vol. 32, No. 2 (1988) p. 7.

<新製品>

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」

(特許出願中)

Thin Film Evaporator "EXEVA" for High Viscous Products



(化)技術部 設計第2課
山崎 忠 成
Tadashige Yamasaki
(化)技術部 製品開発課
半田 裕 利
Hirotohi Handa

Recently there are the increased demands for efficient machines to treat high viscous products in the high quality and functional polymer field.

Shinko-Pfaudler has developed the thin film evaporator "EXEVA" for high viscous products up to 100 000 P (10 000 Pa·s) to meet these demands.

This EXEVA is particularly effective for the concentration of polymer solutions and the removal of solvent or monomer from polymers up to very low residual monomer contents. The followings are some of typical characteristics.

- 1) Operating in the viscosity range of 10 to 100 000 P. (10 000 Pa·s).
- 2) High heat transfer rates.
- 3) The highest product quality resulting from short residence time and narrow residence time distribution.
- 4) Easy assembly, cleaning and dismantling.

Besides them, the greatest feature is the bottom screw mechanism which covers the weak-points of conventional bottom bearing type.

まえがき

近年、高分子化学工業界では、ポリマーの高品質化、高性能化、高機能化に対応してポリマー製造プロセスで高粘度液用の装置に種々のより高度な要請が生じてきている。処理物質の一層の高粘度化、高温化、機器の耐食性と耐摩耗性の向上、コンタミの防止、高度の分散性能、温度と滞留時間の規制力の向上などの要求である。

このようなユーザニーズに応じて、当社ではこのたび粘度 100 000 P (10 000 Pa·s) の高粘度液の脱モノマー、脱揮が可能な高粘度液用薄膜蒸発機「EXEVA」を開発したので紹介する。

1. 概要

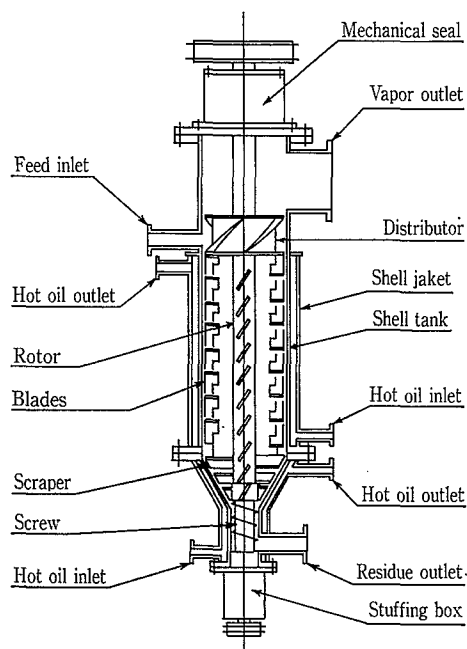
ポリマー製造プロセスには、ポリマー溶液の濃縮、ポリマー中に含まれるモノマーおよび溶剤を除去する脱モノマー、脱揮が広範囲に含まれている。これらのプロセスでは、従来、フラッシュ缶、流下膜式蒸発機、強制循環蒸発機、薄膜蒸発機などが適用機種として選択されてきた。しかし、これらの蒸発装置は、最終処理液が自然落下できる低粘度のものにしか適用することができない。従って、高粘度液になると、脱揮機構を装備した高価なエクストルダを使わざるを得ないのが現状である。

EXEVA は、100 000 P (10 000 Pa·s) の高粘度物質でも、機械的強制力によって缶内壁面に一様に薄膜化して、高効率な脱揮、脱モノマーを達成することができる。本機器は、ポリマー製造プロセスの脱揮工程における省エネルギー化、プロセスの簡略化に適した装置であり、経済性に優れている。

2. 機構

エクセバは、第1図に示すように、原料供給口より流入した高粘度液を缶体内壁面に一様分散させるディストリビュータ、分散された液を薄膜化させると同時に強制的に薄膜を下方へ移送させる攪拌翼および、濃縮脱揮された高粘

度液を排出作用により排出するスクリュ排出機で構成されている。ディストリビュータおよび攪拌翼は、缶体内壁面と狭いクリアランスを有し、缶体上部のモータによって駆動し回転することによって、常に強制的に薄膜化させる機構をそなえている。一方、スクリュ排出機は、缶体下部のモータによって駆動し、真空操作においても、ある一定の吐出圧で排出する作用がある。攪拌軸下部軸端は、スクリュ軸内部に挿入されており、スクリュ軸が攪拌翼の軸受作用をなす特殊構造を装備している。



第1図 エクセバ
Fig. 1 EXEVA

3. 特長

エクセバは、従来の機種には類をみない特殊機構を装備しており、その主な特長を次に示す。

(1) 超高粘度物質の処理が可能

本機器内に供給された物質は、濃縮脱揮されて缶外に排出されるまで、ディストリビュータ、攪拌翼およびスクリュ排出機によって、常に機械的強制力を受けて移送される。本機器内部には、高粘度液の流れを阻害する部分はもちろんのこと、全く重力自然流下領域がないので、100 000 P (10 000 Pa·s) の超高粘度物質も処理が可能である。

(2) 伝熱係数が大きい。

多段の特殊傾斜翼が蒸発面全体に均一な液膜を形成することによって、拡散抵抗を少なくし、又、薄膜表面を強制的に更新することによって、液量に対する液表面積の比が大きくなり、熱移動、物質移動の効率を高めるので、大きな伝熱係数が得られる。

(3) 滞留時間が短い。

高粘度液は、ディストリビュータおよび多段特殊攪拌翼によって薄膜化されるため、ホールドアップ量が少なく、更に薄膜流体を下方へ強制的に押出す作用があるので、滞留時間が短くなる。

(4) コンタミの防止

下部軸受サポートが缶体内壁面に取付けられていると、壁面を流下してきた高粘度液は、軸受サポートに付着して、熱により劣化し、製品へのコンタミの原因となる。本機器には、物質の流れを阻害する缶体内壁面からの突起物がなく、高粘度液の付着が起らないので、コンタミを防止することができる。

(5) 省エネルギーである。

本機器は、缶内に供給された超高粘度物質をディストリビュータおよび攪拌翼部で強制的に薄膜化しており、動力はディストリビュータのフィン先端部、攪拌翼先端部のみでしか消費されないため、消費動力は非常に少ない。

(6) 分解、点検が容易である。

缶内のディストリビュータおよび攪拌翼軸を上方に抜き出すことができると同様に、下部軸受、スクリュ翼を下方に抜き出すことができる。従来、下部軸受の分解には、下部コーン部を取り除くことが必要で、残留液配管とコーン部のジャケット配管などを取り除かねばならなかったが、

本機器は、スクリュ排出機のみを下に抜くことができ、下部軸受の分解、点検が容易である。

(7) 広い粘度域での処理が可能

本機器への供給液粘度は 10 P (1 Pa·s) から 50 000 P (5 000 Pa·s) まで、処理液の残留液粘度は 100 000 P (10 000 Pa·s) まで可能であることがテストによって確認されている。

4. 装置の特性および性能

4.1 攪拌動力特性

薄膜蒸発機の攪拌所要動力は、低粘度域で理論式が提案されており、渡辺ら²⁾によって実験式が示されている。しかし、高粘度域に関しては、村上ら³⁾の1枚羽根での実験式とモデルによる理論解析がなされているのみである。

本機器のように多段で傾斜している攪拌翼の攪拌動力に関しては、研究がなされていない。

4.1.1 攪拌所要動力の実験装置

測定装置の概略を第2図に示す。攪拌所要動力の測定は攪拌軸上部の検出軸に貼付したトルクゲージの抵抗変化をスリップリングを介して、ホイートストーン・ブリッジに入力し、動歪計からの出力信号をA/D変換後、データメモリに取り込み、コンピュータによりオンライン処理した。

4.1.2 攪拌動力

テスト機で試料流体シリコンオイル (Dow Corning 製 200/600 000, 粘度 6 000 P at 1 s⁻¹) を用いて、攪拌翼 A, B, C の各々について攪拌動力を測定した結果を第3図に示す。村上らは、試料流体としてニュートン流体である水飴水溶液を用いて攪拌動力を測定し、1枚羽根の攪拌動力計算式を報告している³⁾。

非ニュートン流体であるシリコンオイルを用いてのテストであるが、村上らと同様の次式で相関することができた。

$$N_P = A(R_{eM})^a(R_{eL})^b(\delta/d)^c \quad (1)$$

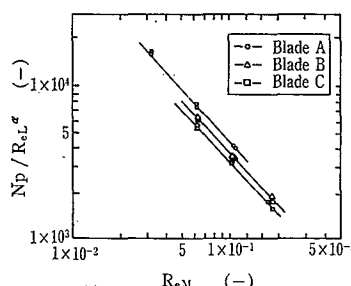
ここで、動力数 N_P 、攪拌レイノルズ数 R_{eM} 、液膜レイノルズ数 R_{eL} の各々の無次元数は次式で定義される。

$$N_P = \frac{P}{\rho \cdot n^3 \cdot d^3 \cdot \delta \cdot L}$$

$$R_{eM} = \frac{\rho \cdot n \cdot d \cdot \delta}{\mu}$$

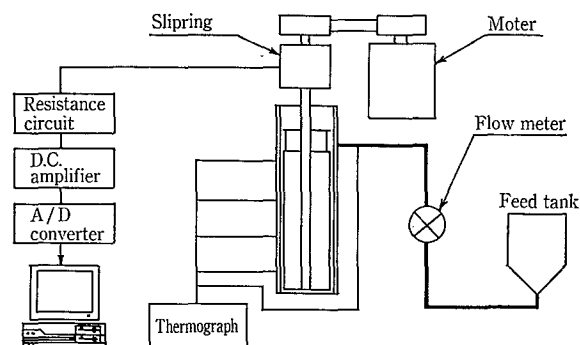
$$R_{eL} = \frac{4\Gamma}{\mu}$$

ここに、 P : 攪拌動力 (kW)



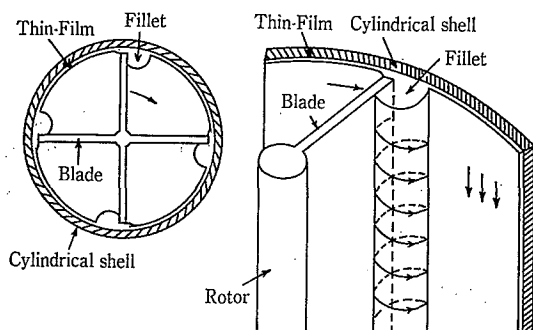
第3図
各種翼型における所要動力
の関係

Fig. 3
Power consumption for
various blades



第2図 攪拌動力測定装置

Fig. 2 Experimental apparatus and measuring system of
power consumption



第4図 攪拌式薄膜蒸発機内での液流動模式図
Fig. 4 Schematic diagrams of flow field in an agitated thin-film evaporator

ρ : 密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 μ : 粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
 n : 回転数 (s^{-1})
 d : 翼スパン (m)
 δ : 胴内壁面と翼先端のクリアランス (m)
 L : 翼等影長さ (m)
 Γ : 単位浸辺長当りの流量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

高粘度液用薄膜蒸発機に適用される動力数 N_P は、液膜レイノルズ数 Re_L と攪拌レイノルズ数 Re_M の両者が関係しており複雑である。しかし、上式の概略計算から、次のようにまとめることができる。

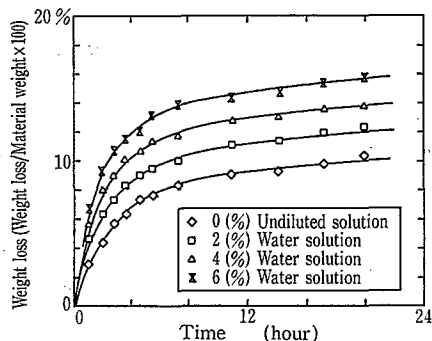
$$P \propto \mu \cdot n^2 \cdot d^2 \cdot L \cdot \delta^{-1} \quad (2)$$

この関係は、各々のファクタが関与している程度を知るのに便利である。また、この関係は、攪拌翼からニュートン流体の液膜に与えられるせん断力の関係式から求めることもできる。この式をポリマーなどの非ニュートン流体に適用する場合、粘度 μ が速度勾配に大きく依存していることに注意する必要がある。

4. 2 蒸発特性

薄膜蒸発機で、攪拌翼近傍の高粘度液の流れを模式的に示したのが第4図である⁴⁾。

薄膜蒸発機は、ディストリビュータによって缶体内壁面に一様に分散された液を高速で回転する攪拌翼で掻き取っていくことにより、缶体内壁面に薄膜 (Film) を形成し、また、翼先端前面部の掻き取られた液 (Fillet) に遠心力を与えることにより、内壁面に押しつける作用をしている。



第5図
乾燥時間と減量率の関
係
Fig. 5
Relation between
drying time and weight
loss

低粘度液では、Film 部と Fillet 部が乱流であるため両者はよく混合され、均一な蒸発が行われる。しかし、高粘度液になると、Film 部と Fillet 部が十分混合されず、第4図に示すように Fillet 部が攪拌翼前面を渦巻状態で降下していき、ショートパスをおこす。そのため、Fillet 部を降下した高粘度液は、蒸発が十分行われない。また、Film 部と Fillet 部を通過した液の蒸発状態が異なるため、製品が不均一になる。

本機器は、攪拌翼を多段にすることによって、翼前面を落下する Fillet が、翼1段ごとに Film 上に展ばされて、Fillet が製品出口までショートパスするのを防いでいる。更に、多段翼の各翼のエッジ部で Film 部を乱し、Fillet 部と Film 部の混合と、Film 部内の混合を促進している。このため、液膜の表面更新が十分なされ高粘度液の均一な蒸発が行われる。

本機器の蒸発テストを伝熱面積 0.2 m^2 のテスト機で各種攪拌翼について行ったので、その一部を報告する。

試料流体として水飴水溶液 (以下略して水飴とする) を用いて、蒸発前の水飴中の含水量と、蒸発後の残留水飴中の含水量の差を蒸発水分量とした。

水飴中の含水量は、次の方法によって求めた。

市販の水飴原液にそれぞれ数%の水を添加して、恒温室 (102°C) に放置し、各経過時間での減量率 (減量/初期重量 $\times 100$) を測定した結果を第5図に示す。第5図より水飴は、恒温室で20時間以上経過すれば、減量がなくなることから、20時間後の減量を水飴中の含水量とみなした。

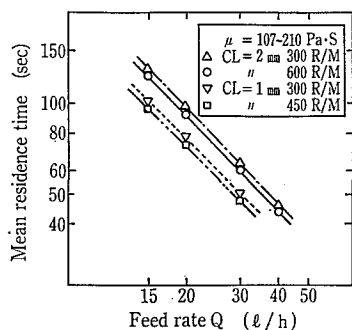
各種攪拌翼で、水飴中水分の蒸発量を測定して、総括伝熱係数を求めたものを第1表に示す。

攪拌翼 A, B, C は、各々傾斜多段翼であるが、段ピッチ、取付位置の違いによって、蒸発性能は大きく異なっている。

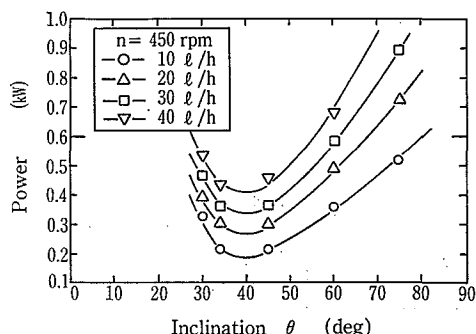
第1表 各種攪拌翼における総括伝熱係数

Table 1 Over-all heat-transfer coefficients versus various blades

Blade type	Operating condition				Operating temperature				Result				
	Feed rate (kg/h)	Moisture rate (%)	Liquid viscosity at 30°C (P)	Pressure (Torr)	Feed ($^\circ\text{C}$)	Distillate ($^\circ\text{C}$)	Residue ($^\circ\text{C}$)	Jacket ($^\circ\text{C}$)	Residue rate (kg/h)	Moisture rate (%)	Liquid viscosity at 30°C (P)	Distillate quantity (kg/h)	Overall coefficient of heat transfer ($\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h}^\circ\text{C}$)
Blade A	67.0	16.7	70	50	29.5	45.0	56.5	85.6	60.9	7.57	5 000	6.1	522
Blade B	67.0	16.7	70	50	29.0	39.0	53.0	88.7	62.4	9.83	1 700	4.6	325
Blade C	67.0	16.7	70	50	31.0	46.5	56.0	87.3	61.4	8.29	2 500	5.6	460



第6図
供給量と平均滞留時間の関係
Fig. 6
Relation between feed rate and mean residence time



第7図 ディストリビュータのフィン角度と攪拌所要動力の関係
Fig. 7 Relation between power consumption and pitched fins

4.3 滞留時間と液膜流下速度

本機器は、缶内全てで薄膜を形成しており液ホールドアップ量が少ないので、平均滞留時間は非常に短くなる。また、常に高粘度液を強制的に移送しており、デッドスペースがないので、滞留時間分布の時間幅が狭い。

滞留時間分布は、トレーサパルス法で水飴中の電気電導度を測定し、パソコンのCRT上に連続波形を描きオンライン処理した。しかし、水飴中の水分量が少ないため、水分中の食塩濃度と電気電導度の線形関係が成立する範囲内で測定することが困難であった。

平均滞留時間は、高粘度液を流通して供給口と排出口を同時にシャットダウンして、缶内ホールドアップ量を測定して求めた結果を第6図に示す。これより高粘度液の場合の平均滞留時間は、供給量、クリアランスの影響が大きく、回転数の影響は小さいといえる。又、供給量と平均滞留時間が反比例していることから、缶内ホールドアップは、供給量に依存せず一定であることがわかる。

本機器の胴部を透明のアクリルで製作して、シリコンオイル(Dow Corning製)にベアリング鋼球(NTN製、φ1.0 mm)を投入して、液膜部を流れる鋼球の軌跡から、液膜部の流動状況を観察した。鋼球は、缶体胴壁を螺旋状に移動しており、又、アクリル槽壁面から消えたり途中から現われたりしていることから、液膜部(Film)とすみ肉部(Fillet)の間を往来していることがわかる。これは、先に述べた多段攪拌翼の優れた効果を示していると考えられる。

各種攪拌翼で鋼球の垂直方向速度と流速を測定した結果を第2表に示す。この表より、流速、垂直方向速度共に回

第2表 鋼球の流速

Table 2 Velocity of steel ball

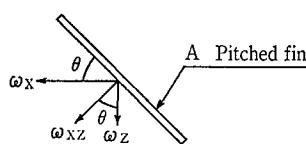
(mm/sec)

Rotation speed	450 (rpm)			600 (rpm)		
	ω_x	ω_z	ω_z/ω_x	ω_x	ω_z	ω_z/ω_x
Blade A	4.72	0.77	0.16	5.97	1.05	0.18
Blade B	4.32	0.44	0.10	6.92	0.64	0.09
Blade C	4.52	0.61	0.13	5.19	0.72	0.14

Feed rate=20 l/h

ω_x : Velocity

ω_z : Velocity component in the vertical direction



第8図
傾斜フィンによる速度成分
Fig. 8
Velocity component of liquid forced by a pitched fin

転数の影響が大きく、流速に対する垂直方向速度は、各種翼で異なっているが、攪拌翼Aが最大で18%である。

液膜部の垂直方向速度が、回転数による影響が大きいことから、液膜部の平均滞留時間は、回転数に大きく影響されると考えられる。先に述べた様に缶内の平均滞留時間が、回転数の影響をあまりうけていないことから、缶内の流れは、液膜部以外の流れ(Fillet流れ)が大きく寄与していると考えられる。

4.4 ディストリビュータの特性

本機器の高粘度液用ディストリビュータは、供給口から流入した液を円筒の外面に取付けた傾斜フィンによって、流体を下方へ強制移送すると同時に薄膜化して、円筒下端のディスクと缶体内壁面とのクリアランスで圧力損失をもうけることによって、液膜を一定高さに保持して缶体内壁面への一様分散を行う機構である。この部分での高粘度液の薄膜化は、ディストリビュータでの消費動力を非常に少なくしている。

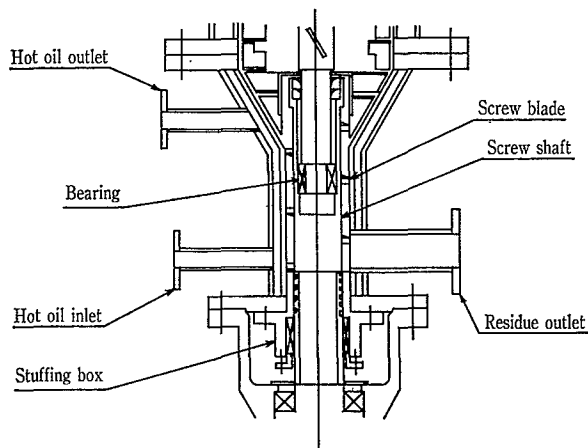
試料シリコンオイルで、フィンの傾斜角度に対するディストリビュータの消費動力を測定した結果を第7図に示す。傾斜角度θのフィンを角速度 $\omega_x=2\pi n$ で回転した時、高粘度液の液膜に与える速度成分を第8図に示す。垂直方向速度成分 ω_z は

$$\omega_{xz} = \omega_x \sin\theta = 2\pi n \sin\theta \text{ より}$$

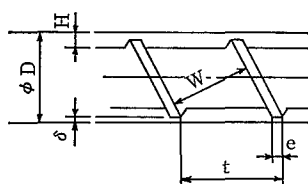
$$\omega_z = \omega_{xz} \cos\theta = 2\pi n \sin\theta \cos\theta = \pi n \sin 2\theta$$

となる。 $\theta=45^\circ$ の時、 ω_z は最大値をとる。そのため $\theta=45^\circ$ で、液膜のホールドアップ高さが最も低くなり、ディストリビュータでの消費動力も最も少なくなると考えられる。

従ってディストリビュータは、消費動力並びに分散性能を考慮に入れて、フィンの最適な傾斜角度とディスクによる最適なクリアランスを選定する必要がある。



第9図 スクリュ排出機と下部軸受
Fig. 9 Screw extruder and bottom bearing



第10図
スクリュ
Fig. 10
Screw

4.5 スクリュ排出機の吐出性能

従来の薄膜蒸発機の排出部には、真空用のギヤポンプを取付けていることが多いが、本機器は、押出機の原理を適用したスクリュ排出機を内蔵させた構造になっている。そして、このスクリュ軸の内部に搅拌軸用の下部軸受を設けることによって、本薄膜蒸発機には下部軸受がないのと同じ効果を得ることができる。(第9図)

このスクリュ排出機は、1軸押出機と同じ原理であるが、上部吸込口が開放であり、高粘度液が満たされていないので、十分な吐出性能を出すには種々の工夫がいる。

1軸押出機(第10図)の吐出流量は次式で与えられる⁵⁾。

$$Q = \alpha^* N - \beta^* \frac{1}{\mu} \left(\frac{dp}{dz} \right) - \gamma^* \frac{1}{\mu} \left(\frac{dp}{dz} \right) \quad (3)$$

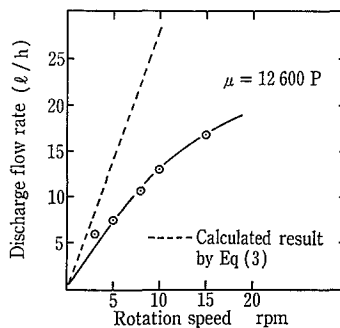
$$\alpha^* = \frac{\pi D H (t - e) \cos^2 \alpha}{2} \quad : \text{推進流定数}$$

$$\beta^* = \frac{H^3 (t - e) \cos \alpha \sin \alpha}{12} \quad : \text{圧力流定数}$$

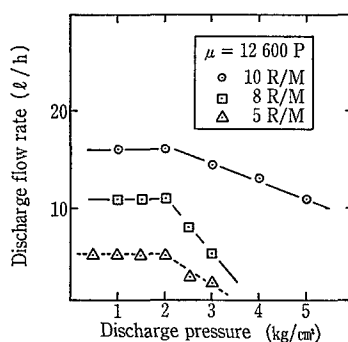
$$\gamma^* = \frac{\pi^2 D^2 \delta^3 \tan \alpha}{10e} \quad : \text{漏洩流定数}$$

水飴(粘度 12600 P) をスクリュ排出機の上部に供給して、スクリュの回転数に対する吐出流量を測定し、その結果を第11図に示す。第11図中の破線は(3)式の計算値を示す。いま、(3)式で粘度 μ が高く、圧力勾配 (dp/dz) が小さい時、第2項、第3項は省略できて、吐出流量 Q は、回転数 N に比例する。

第11図より、スクリュ排出機の吐出流量が、(3)式の計算値より少なく、スクリュの回転数に比例していないのは、スクリュ吸入部への高粘度液の供給が十分なされていない



第11図
回転数と吐出量の関係
Fig. 11
Relation between rotation speed and discharge flow rate



第12図
吐出量と吐出圧の関係
Fig. 12
Relation between discharge pressure and discharge flow rate

のが原因と考えられる。このように、スクリュ上部での高粘度液の吸込み性能が、スクリュ排出機の吐出性能に大きく影響を及ぼしているため、スクリュの吸込性能をよくする必要がある。

また、スクリュの吸込性能に影響を与える因子として高粘度液の流動状態が考えられる。上部搅拌翼によって旋回流を与えられた高粘度液が、スクリュと伴回り現象を起すとスクリュの吸込性能が悪くなり、吐出性能の低下をきたす。そのため、スクリュの回転方向は、搅拌翼の回転方向と逆にすることによって、スクリュによる高粘度液の吸込状態をよくしている。

スクリュ排出機の出口側にバルブを設けて、そのバルブの開度調節により出口側に圧力を発生させて、排出機の吐出圧と吐出量の関係を求めた。その結果を第12図に示す。第12図より、スクリュ排出機は、一定の吐出圧までは、吐出量が律速になる。一定の吐出圧を越えると吐出圧と吐出量が反比例し、(3)式の関係が成立する。

5. ポリマーの脱揮テスト

前章までのテストデータは、試料として水飴またはシリコンオイルを用いたものであるが、本章でポリマーからの脱モノマー、脱揮テストの一部を報告する。

テスト装置を第13図および写真1に示す。

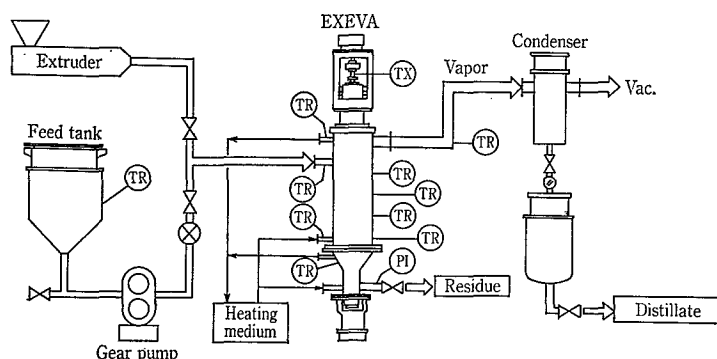
5.1 テスト機の仕様

(1) エクセバ

材 質 : SUS 316 伝熱面積 : 0.2 m²
搅拌機動力 : 7.5 kW 回転数 : 200~1750 rpm
排出機動力 : 0.75 kW " : 1~160 rpm

(2) 原料槽

材 質 : SUS 316 容 量 : 30 l



第13図 テスト装置

Fig. 13 Experimental apparatus for the concentration of polymer solutions and the removal of solvent or monomer from polymers

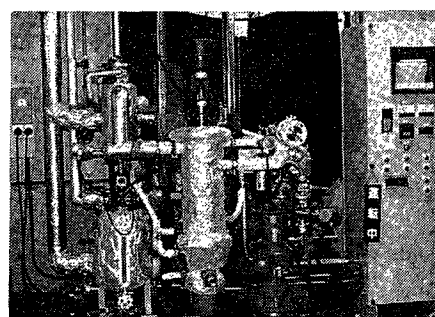


写真1 テスト装置

Photo 1 Experimental apparatus

(3) コンデンサー

材質: SUS 316 伝熱面積: 0.3 m²

(4) 受器

材質: SUS 316 容量: 10 ℓ

(5) 加熱熱媒

4 kg/cm²G スチームおよび最高 300 °C 熱媒油

(6) 系内圧力

0.3 Torr~大気圧

テスト試料が液体の場合は、原料槽からギヤポンプにて供給するが、揮発分の少ないペレットの場合は、1軸押出機にて溶融して供給する。

本テスト装置を使用してのテスト結果を第3表に示す。

本表の No. 1 は、65 % の溶剤を含有するポリマーを常温で供給し、本機器で脱揮して、ポリマー中の溶剤濃度を1.4 % 以下にすることができた。本機器は、高濃度の溶剤を含む低粘度液を脱揮して、超高粘度液 (100 000 P) の処理ができることを示している。No. 2~4 は、揮発分の少ない高粘度液を脱モノマー、又は脱揮し、残留モノマー量、および残留溶剤量を数 100 ppm 以下にすることができた。No. 2~4 で、供給液粘度に比較して製品粘度が低くなっている理由は、脱揮、脱モノマー過程で、攪拌翼による機械的せん断エネルギーによりポリマーの温度が上昇したためである。ジャケットからの加熱温度は、供給温度より低く、保温の役目は果たしているにすぎない。

本表のテスト結果より、本機器は、薄膜蒸発機が従来から多く適用されている低粘度液での高効率な蒸発性能を利用して、残留液が超高粘度液まで処理できることがわかる。更に、従来エクストルーダが多く適用されている供給液の揮発分が少なく、粘度が数万 P の高粘度液の脱モノマー、脱揮で本機器は、エクストルーダより優れた脱揮性能を示している。

本テストでの攪拌動力は max 2.1 kW で、処理量当りの動力は 0.1 kW/kg 以下で、非常に小さい消費動力となっている。

第3表 脱揮テストデータ

Table 3 Test results of volatile removal

No.	Feed			Discharge			Operating date	
	Rate kg/h	Polymer %	Viscosity P	Rate kg/h	Residual solvent content % monomer	Viscosity P	Pressure Torr	Heating temperature °C
1	30	35	750	12	1.4	100 000	200	260
2	25	99.6	40 000	25	0.01	9 000	30	195
3	30	97.9	6 000	29	0.04	2 300	10	190
4	25	99.2	35 000	25	0.03	6 000	10	230

むすび

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」について、その機構、特長を紹介するとともに 0.2 m² のテスト機を用いて行った実験のうちからそのいくつかを紹介した。高粘度液の脱揮操作に携わっておられる方々に、少しでも参考となれば幸いである。

エクセバは独自の機構のゆえに、超高粘度液の処理が可能であり、ポリマー製造プロセスにおける脱モノマー、脱揮で威力を発揮することを願っている。

ユーザ各位で高粘度液の濃縮脱揮プロセスがありましたら、当社の高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」でのテストを御検討下さい。

最後に、本開発に関して有益な御助言を頂きました九州大学工学部化学機械工学科 村上泰弘教授に深く感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) Kern, D. Q. and H. G. Karakas: Chem. Eng. Pro., 55, 141 (1959)
- 2) 中村克孝, 渡辺孝: 日本機械学会論文集, 44, 2449 (1978)
- 3) Komori, S., K. Takata and Y. Murakami: Chem. Eng. Japan, Vol. 21, No. 6, (1988)
- 4) 高田: 九州大学工学部化学機械工学科, 博士論文 (1988)
- 5) James M. McKelvey: Polymer processing 高分子加工学, 丸善

缶内モニタリング装置

Monitoring Equipment for Inner Vessel



(化)技術部 製品開発課 榎本 正
Tadashi Enomoto
(化)技術部 設計第2課 竹中 勉
Tsutomu Takenaka

Monitoring Equipment for inner vessel can be used for observing extraordinary reaction, deposits or vortex in reactors and foaming behaviour in fermentors etc.

CCD (Charge Coupled Device) camera is attached to this equipment in flame-proof & water-proof type camera box.

CCD camera has virtually no image distortion and higher resistance to vibration and shock.

To establish customer's exact requirements for view, we can offer a wide range of applications.

まえがき

缶内モニタリング装置は、最新の 高感度 ビデオカメラ (固体撮像素子 CCD カメラ, Charge Coupled Device) で反応機などの缶内を撮影し、計装室などの離れた場所に設置したテレビ画面でモニタする装置である。

化学、医薬、ファインケミカルなどのプロセスの中核を担う反応機 (攪拌機) の缶内情報は温度、圧力、pH 値、液量などの物理量を各種センサで検出することにより得られる。これらセンサ類の発達は目ざましく、情報の検知はより高速化されている。

一方、缶内情報を視覚で得たいという要求については、覗窓を通して目視するという、数10年前と全く変わらない方法がとられている。また、その都度缶体設置現場まで出向かねばならない煩わしさは、近年の設備の自動化の流れに合致しない。

缶内モニタリング装置の採用により、タイムラグなしに缶内情報が得られ、ズームレンズとの組合せにより目視に比較し、より鮮明な情報が得られるという長所がある。CCD カメラは耐圧防爆構造 (EXdIIBT5, d₂G5 相当) のカメラボックスに収納されており、防爆雰囲気での使用が可能である。また防水構造となっており屋外使用も可能である。

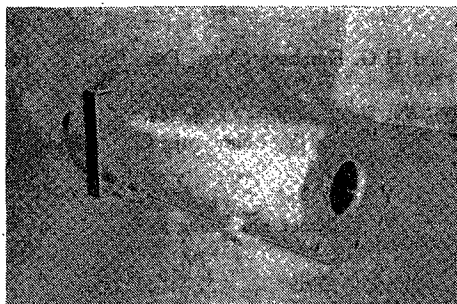


写真 1 カメラボックス
Photo. 1 Camera box

1. 構成

第1図は缶内モニタリング装置の構成図である。

1) 防爆型カメラボックス (写真1)

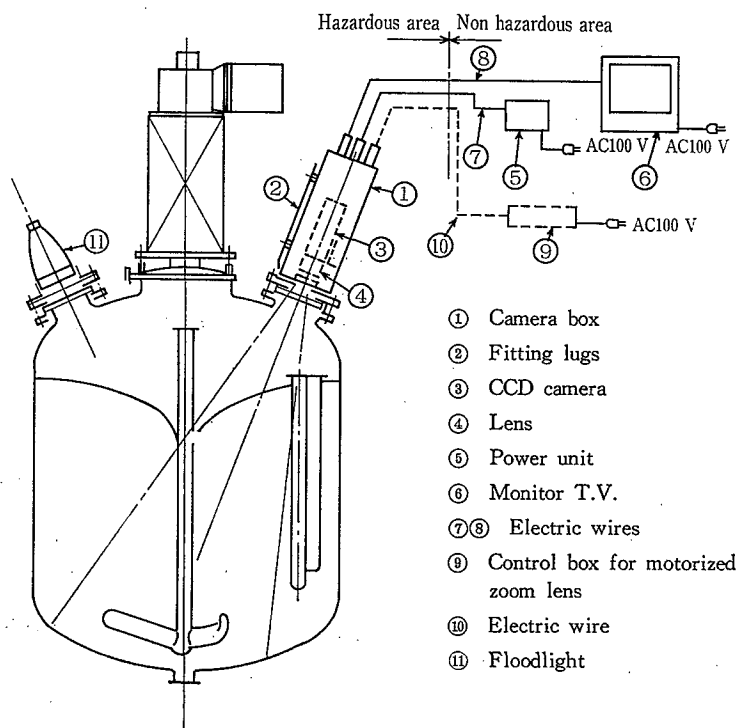
反応機などの覗窓の缶外に近接して取付られる。したがって、缶内の温度・圧力とは隔離されているため冷却などの特別な装置は不要である。カメラボックス内には CCD カメラおよびレンズ系が収納されている。

2) ライト

カメラ用光源として最低200 W 程度のライトが必要である。通常の透視ライトで可能。

3) カメラ用電源装置

100 V AC 電源をカメラ駆動用12 V DC に変換する。



第1図 缶内モニタリング装置構成図

Fig. 1 Configuration of monitoring equipment for inner vessel

第 1 表 レンズ特性表

Table 1 Characteristics of lenses

Lens	Focal length	Maximum aperture ratio	Angle of view		Length of 100 mm large object on 14" monitor T.V. at a distance of 3 m
			Horizontal	Vertical	
Wide angle	f=8 mm	1 : 1.4	58°41'	45°11'	13 mm
Standard angle	f=16 mm	1 : 1.4	30°40'	23°09'	20 mm
Zoom	f=12.5 ~75 mm	1 : 1.8	39°43' ~6°40'	30°02' ~5°01'	15~100 mm



写真 2 3 000 ℓ GL 缶内 T.V. 画像

Photo. 2 Image on monitor T.V. of 3 000 ℓ glasteel vessel

4) 映像用信号ケーブル

ケーブル長が 25 m 以内であれば電源ケーブルと共用できる。

5) ズームレンズ用コントローラ

ピンツ、絞り、ズームングがリモートコントロールできる。

2. 仕様

防爆構造の種類：耐圧防爆構造

防爆等級：Ⅱ BT 5

映像伝送距離：最長 150 m

CCDカメラ：カラーまたはモノクロ

レンズ：標準・広角・ズーム（全自動）

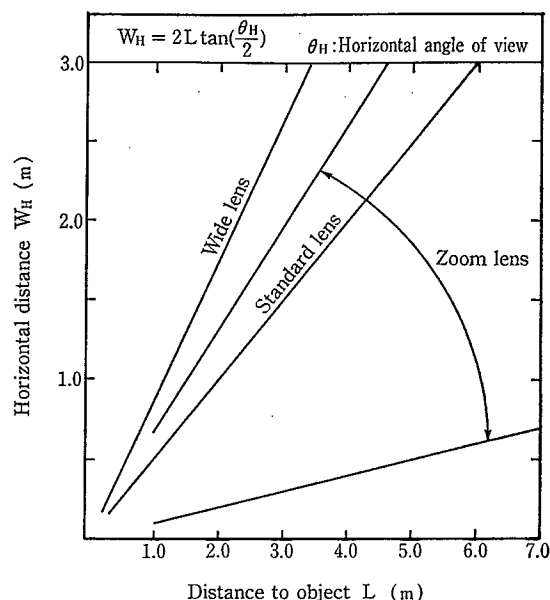
モニタテレビ：各サイズ選定可能

3. レンズ系の選定

標準、広角およびズームの 3 種類のレンズを目的に応じで選定する。詳細については第 1 表参照。

- ・標準レンズ：缶内モニタリング装置の標準仕様
- ・広角レンズ：近距離の像を広範囲にモニタする場合に使用する。
- ・ズーム：全自動でピンツ・絞り・ズームングがコントロールできる。広角から望遠までの範囲で操作できる。ズームアップの時は標準レンズ使用時に比較し 5 倍の大きさの像が得られる。但し、至近距離は 1 m

第 2 図に被写体までの距離と撮影可能な被写体の大きさの関係を示したので、参考にされたい。



第 2 図 被写体までの距離 L と被写体の大きさ WH

Fig. 2 Relationship between distance to object and horizontal distance

4. 用途

缶内モニタリング装置の用途として、次の使用例が考えられる。また、ビデオ装置を利用し、モニタ画像を保存することにより、種々の用途が可能である。

- (1) 異常反応の監視
- (2) 付着状態の監視、洗浄結果の確認
- (3) 醗酵槽などの泡監視
- (4) 晶析反応のモニタ
- (5) 液面ボルテックスの監視

5. 伝送画像例

写真 2 はグラスチール製 3 000 ℓ 缶の内部のモニター例である。使用レンズは標準レンズ、照明は 100 V、200 W 防爆型ライトである。照明光は明るいほど望ましいが、CCDカメラは最低被写体照度は 30 Lux(F1.4) と感度が良いため、ライティングに工夫を加えれば 100 W 光でも鮮明な画像が得られる。

むすび

以上、当社の新製品、缶内モニタリング装置を紹介した。本装置に使用している CCD カメラは電界や磁界の影響を受けず、耐振動、耐衝撃性にもすぐれている。上記で紹介した使用例の他、画像処理入力用として種々の用途への展開が可能である。

F E M 構造解析システムの紹介

Our Newly Introduced Computer System for FEM Structural Analysis



(化)技術部 技術課 明
宮 田 忠
Tadaaki Miyata
(化)技術部 製品開発課 正
榎 本
Tadashi Enomoto

Recently, the necessity for analytic handling using Finite Element Method of our products is rapidly on the increase.

We have introduced new computer hardwares and softwares to carry out those structural analysis jobs more efficiently.

Our new designed pressure vessel with inner jacket has been analyzed using these systems. This analysis aims at investigation of stress generating at inner jacket wall by pressure and thearml load. These results show the vessel to be safe.

ま え が き

当社は、年々急増する応力解析業務の効率的処理を目的として、EWS (Engineering Work Station) をメインとするハードおよび汎用構造解析プログラムを新規に導入した。

当社の主力製品の一つである圧力容器の設計に際し、圧力荷重が支配的であり、また法規に準じた形状である場合には、膜応力計算で代表される法規計算式で十分に安全性が保証される。しかし、ユーザの要求およびメーカーの設計の多様化により、装置形状が特殊なものとなり、法規計算式のみでは強度検討が十分でない場合、あるいは運転温度条件が厳しく、熱応力を含む疲労解析が必要な場合には有限要素法による構造解析（以下FEM解析という）が有力な手段となっている。

当社におけるFEM解析は、最近まで大型コンピュータを用いたバッチ処理で行ってきた。近年、FEM解析はEWSあるいはパーソナルコンピュータ上で稼動させることができる状況となっている。EWS、パソコン版の解析システムでは、グラフィック表示が可能になり、解析に必要な情報を次々に対話形式で処理できるため、解析作業を容易に進めることができる。もちろん大規模なモデルの解析には大型コンピュータを使用する必要があるが、通常規模の解析にはEWSで十分に対応でき、またその方が効率的である。

本稿では、今回導入した解析ハードおよびソフトの概略と、これを用いて実施した内部ジャケット付重合機の解析事例を紹介する。

1. 解析システム

構造、熱、振動などの解析の実行をより効率的に進めること、また技術・設計関連での解析業務実施要員の人的すそ野を拡大する目的に対し、今回のハード・ソフトの新規導入の効果が大きく期待される。

1.1 機器構成

第1図に解析システムのハード構成を示す。演算中心型高性能カラーワークステーション（EWS）をホストコンピュータとして主要な計算を実施する。また、パソコンとネットワークを組み、これをEWSの端末機として使用することができると共に、パソコンにも専用の解析ソフトを

搭載しており、小規模の問題であればローカルに業務の実行が可能である。

将来的な展望として、CADシステムとのネットワークによる最適化設計・図面作成のオンライン化、あるいは各種パソコンとのネットワークの拡張を検討している。

1.2 長所

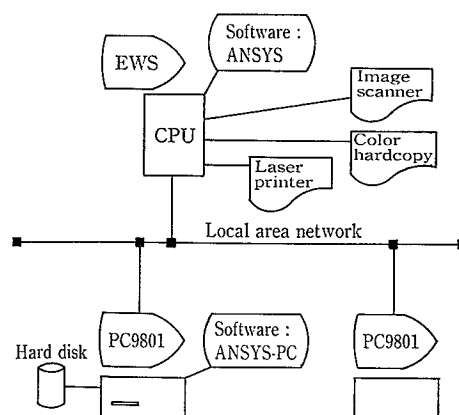
従来の大型コンピュータを用いたバッチ処理に比較して次の長所がある。

- (1) システム全体が身近に設置され、必要を感じた場合に即、解析を実行できる。
- (2) 操作が簡単であり（入力が対話形式で行える）、初心者にもコンピュータ・アレルギーを感じさせない。
- (3) CPU時間は適度に短く、解析結果が即手元に得られる。（大型コンピュータのバッチ処理にみられるような手待ち時間がなく、データ修正が時間的に効率よくできる。）

2. 解析ソフト

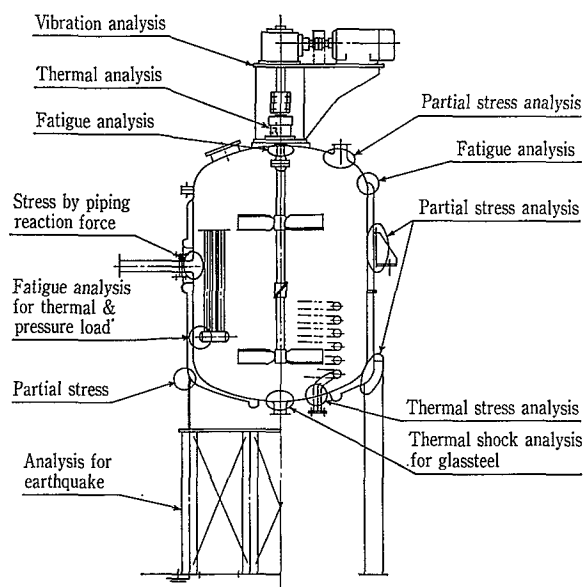
2.1 ソフト選定の条件

当社が取扱う圧力容器（攪拌機）には、第2図に示すように、種々の解析的検討を要する部位がある。具体的な内容としては、熱解析、応力解析および振動解析がその代表である。したがって、解析ソフトの選定には、これらの解析機能が十分に装備されていることが必要条件となる。

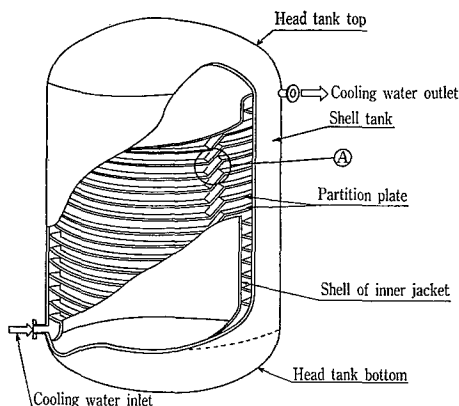


第1図 解析システム構成図

Fig. 1 Computer system for FEM structural analysis



第2図 圧力容器の解析対象部分
Fig. 2 Evaluation sections of pressure vessel with FEM analysis



第3図 内部ジャケット付容器
Fig. 3 Vessel with inner jacket

FEM解析においてはその入力データの作成段階において多くの時間、労力を必要とするため、いかに使いやすいプリプロセッサを有しているかが重要となる。

また、圧力容器の応力評価基準はASMEコードであり、この法規に従ったポスト処理ができることも必須である。さらに圧力容器の業界では、世界的に検証されたソフトでなければ一般的に解析結果の承認は受けられないため、検証のための面倒なステップを踏むことになる。

2.2 ANSYS の機能

前記の選定条件を考慮し、解析ソフトとして ANSYS (米国スワンソン・アナリシス・システムズ社製) を選定した。この解析機能の概略を次に示す¹⁾。

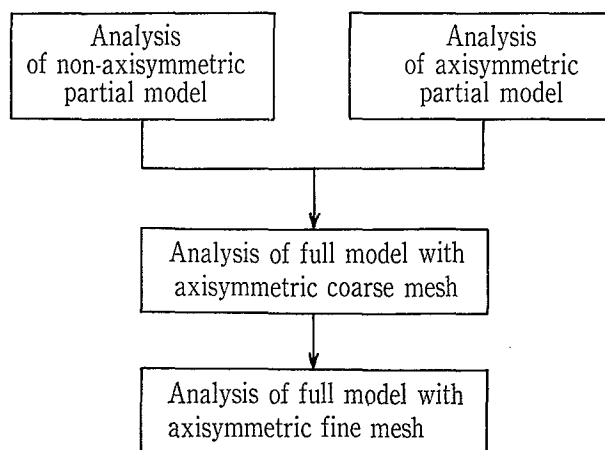
(1) 静的解析

荷重条件下での構造物の変形、ひずみ、応力および反力を解析する。線形問題から非線形問題まで取扱える。

(2) 動的解析

荷重の時刻歴変化に対する構造物の応答を解析できる。

(3) 固有値解析



第4図 解析手順フローチャート
Fig. 4 Analysis procedure flowchart

構造物の固有振動数およびその振動モードを解析できる。

(4) 熱解析

構造物内の温度分布や熱流を解析できる。線形および非線形の定常と非定常の伝熱問題を取扱える。

(5) その他

座屈問題、磁場解析も取扱える。

3. 解析事例の紹介

第3図²⁾は当社が開発した内部ジャケット付重合機である。伝熱性能改善のため、従来は圧力容器壁の外側に位置していた冷却および加熱用の圧力室(ジャケット)を容器内面に設けた構造となっている。内部ジャケット壁板、仕切板および本体胴板は一体となって弾性変形し、容器内圧に対する強度を負担する。したがってジャケット壁板は従来の圧力容器の胴板に比較し板厚を薄くすることができる。

このような構造に対しては、一般に法規、規格での板厚算定計算式が適用できないため、FEM解析が有効となる。次にその概要を紹介する。

3.1 解析手順

本題の構造物は完全な軸対称モデルではなく、一部分非軸対称構造を含んでいる(第3図④参照)。これをFEM解析で解く場合、三次元モデルとして構造物全体をモデル化する方法もあるが、要素数・節点数は膨大なものとなり、モデル化に要する労力、ならびにCPU時間の面で現実的でない。そこで、非軸対称構造部を部分モデルとして取出し、適切な境界条件を設定することにより、少ない要素数で全体モデルと差のない解析結果を得る方法が一般的である。

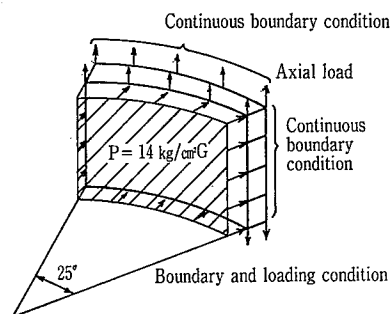
このように、最も過酷な荷重条件に対して非軸対称部および軸対称部に発生する応力比を事前に検討し、その比率がそれ程大きくない事を証明しておけば、以降の各種荷重に対する解析は軸対称モデルで実行することができる。

非軸対称部に対する評価は軸対称部応力に上記比率を乗じた値を用いる。

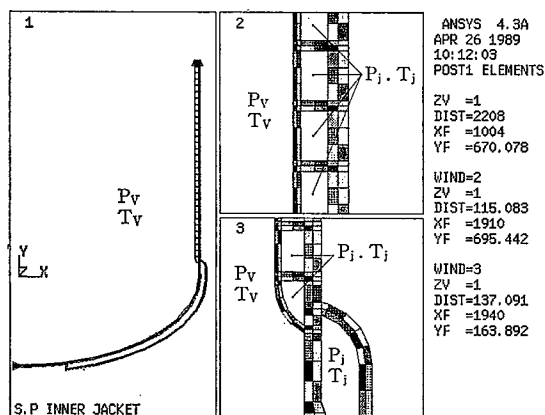
第4図に本構造物の解析手順フローチャートを示す。

3.2 非軸対称部(部分モデルによる解析)

第5図に解析モデル形状、境界条件および荷重条件を示



第5図 非軸対称部の解析モデル形状
Fig. 5 Geometry of non-axisymmetric partial model



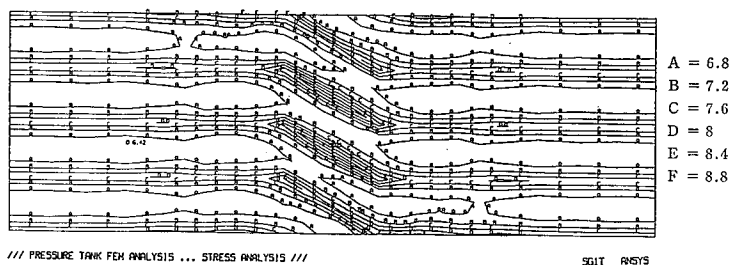
第7図 軸対称1/2モデル形状
Fig. 7 Geometry of axisymmetric 1/2 model

した。モデルは非軸対称部を中心とし、本部分の影響が消滅すると考えられる範囲を採用し θ 方向 25° とした。使用プログラムなどを次に示す。

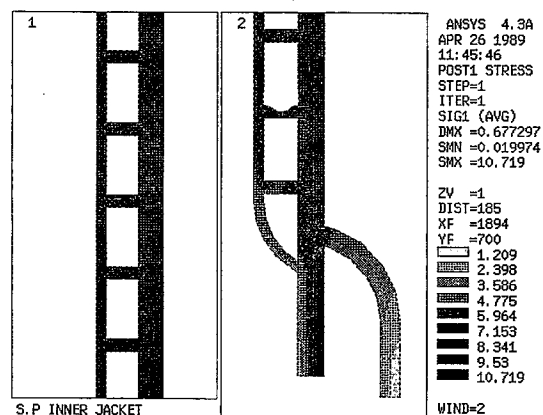
- ・プログラム名：ANSYS
- ・要素タイプ：四辺形シェル要素
- ・要素数：1430
- ・節点数：1419

第6図は解析結果であり、ジャケット壁内面の最大主応力コンターである。同図の左右端では応力コンターが平行線となっており、非軸対称部の影響が消えていることがわかる。すなわち、同部は軸対称部の応力状態を示しているといえる。非軸対称部最大主応力 ($SG1_{NAX}$) と軸対称部最大主応力 ($SG1_{AX}$) の比は次のとおり 1.19 となった。

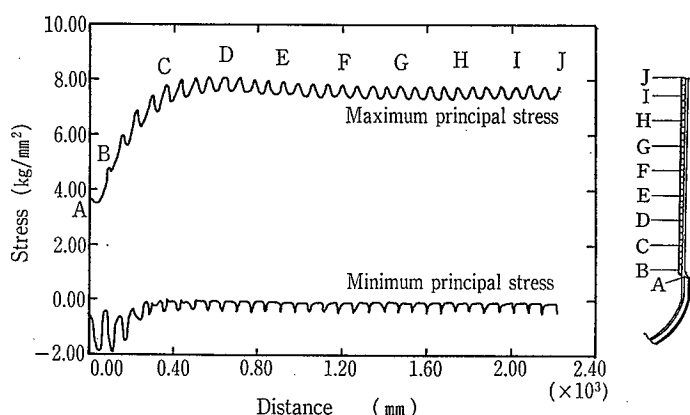
$$SG1_{NAX} / SG1_{AX} = 9.03 / 7.60 = 1.19$$



第6図 ジャケット壁内面の最大主応力コンター
Fig. 6 Contour of maximum principal stress at inner jacket wall



第8図 缶内圧 P_v ($14 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) 作用時の最大主応力コンター
Fig. 8 Contour of maximum principal stress ($P_v = 14 \text{ kg/cm}^2\text{G}$)

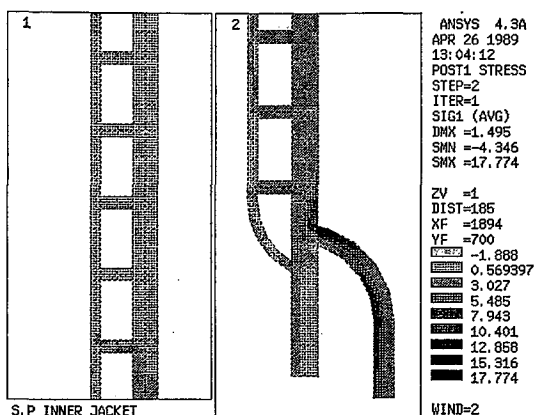


第9図 ジャケット壁内面の主応力分布
Fig. 9 Principal stress distribution along the inner surface of jacket

3. 3 軸対称 1/2 モデルによる解析

3.2 での検討により非軸対称部は軸対称部に比較して特別過大な応力とならないことが証明された。したがって、全体を軸対称モデルとして解析することにした。次にその結果を示す。

- ・プログラム名：ANSYS
- ・要素タイプ：アイソパラメトリックソリッド (静解析)
- ・アイソパラメトリック伝熱ソリッド (伝熱解析)
- ・要素数：848
- ・節点数：1180



第10図 ジャケット圧 P_j (5 kg/cm²G) 作用時の最大主応力コンター
Fig. 10 Contour of maximum principal stress (P_j = 5 kg/cm²G)

第7図に解析モデル形状、境界条件および荷重条件を示す。第8図以降はその解析結果である。

3. 3. 1 内圧 (P_v) に対する解析

第8図は内圧 P_v (14 kg/cm²G) が作用した時の最大主応力コンターである。第9図は内部ジャケット壁内面の最大主応力を缶軸方向への分布図として示した。図中D部で最大値を示しており、内部ジャケット壁に関しては当該部に着目して応力評価を行えばよい。

3. 3. 2 ジャケット圧 (P_j) に対する解析

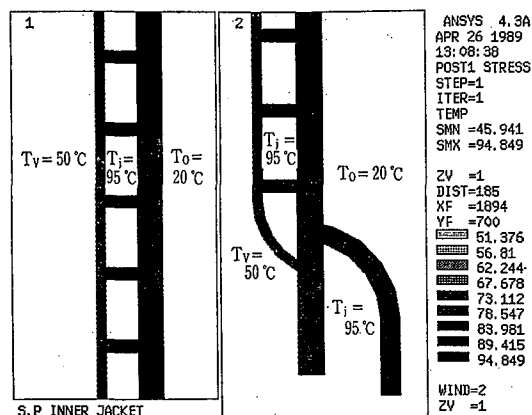
第10図はジャケット圧 P_j (5 kg/cm²G) が作用した時の最大主応力コンターである。

3. 3. 3 熱伝導解析および熱応力解析

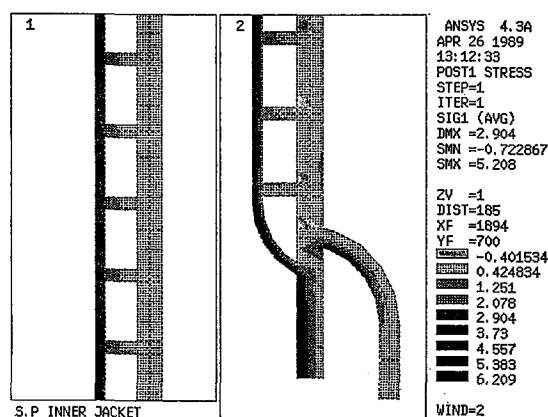
第11図は加熱工程時の定常熱伝導解析による温度分布、第12図は熱応力解析結果である。

む す び

今回、当社における解析業務の効率化の目的で導入した解析ハードおよびソフト、さらに本システムを使用して実施した圧力容器の解析事例を紹介した。従来のシステム（大型ホストコンピュータによるバッチ処理）に比較し、FEM解析につきものであったデータ作成（プリ処理）および後処理（ポスト処理）といった時間を大幅に短縮することができた。今後は解析対象に応じて双方の解析システムを使い分け、オーダ設計のみならず見積設計および研究開発分野での広範な活用が期待される。



第11図 加熱時の温度分布（定常解析）
Fig. 11 Temperature contour for steady-state analysis when heated.



第12図 熱応力コンター（主応力）
Fig. 12 Thermal stress contour (Principal stress)

最後に、本稿に紹介した解析事例の要素分割は若干粗く、各部材を厳密に応力評価するためには、評価対象部位をもう少し細かい要素でモデル化する必要がある。しかし、従来構造とは異なり、圧力荷重に対して組合せ構造の各部材が分担して強度を受け持つという新しい発想の圧力容器の概略をつかんでいただけたものと考え。

〔参考文献〕

- 1) サイバネットシステム社, カタログ
- 2) 新開: 神鋼ファウドラ-技報, Vol. 32, No. 3(1988)p. 23

ダブルパス RO システム「II PLP」

Double Pass RO System "II PLP"



(環)技術部 計画第3課
牛 越 健 一
Kenichi Ushikoshi
山 田 章
Akira Yamada

The unique technology of water-purification using a double-pass reverse osmosis unit was introduced from Arrowhead Industrial Water Inc., U.S.A.

After the laboratory test operation, the first IIPLP assembled domestically has been delivered to a customer.

The operation result, including a study comparing the II PLP with conventional ion exchangers, is well satisfied to show that the II PLP could, from the fact that it eliminates silica, bacteria, TOC and particles, surpass the ion exchangers which has been a mere demineralizer.

ま え が き

当社は、米国のアローヘッド社より逆浸透膜2段処理による構造が極めて簡単な純水製造装置（II PLPと称す。）を技術導入した。諸条件における運転結果をテストプラントで確認した後、国産1号機を納入しその運転を開始した。本稿では、それらの運転結果を報告すると同時に、純水製造装置として従来からよく用いられているイオン交換装置や、脱ガス塔を用いた逆浸透装置との比較・検討を行った。

その結果II PLPは適切な領域において従来の純水装置より低コストで良質な純水を得ることが確認された。

1. II PLPの概要

装置の説明・特長については、既に報告¹⁾しているが、概要を次に述べる。

一般に、逆浸透膜法（RO法）は比較的高塩濃度水の脱塩に対し優れた能力を備えているが、低塩濃度水に対しては、溶存するCO₂や膜荷電の影響により充分な脱塩率を得ることができない。従ってROによる水処理は、処理水の電気伝導度として2~10 μS/cm（比抵抗0.1~0.5 MΩ・cm）が限度とされていた。

これに対し、低圧合成膜2段から成るII PLPは、前段RO透過水に対し、ごく微量のアルカリ剤を添加することにより溶存CO₂をHCO₃⁻、CO₃²⁻にイオン化し、これを

後段ROで完全に排除するというII PLP特有のプロセスにより良質の透過水を得ることを可能にした。II PLPの透過水は電気伝導度が0.2~1 μS/cm（比抵抗1~5 MΩ・cm）である。同時に、RO膜を2度透過することにより、従来の純水製造プロセスでは除去しにくいTOC・シリカ・微粒子・バクテリアをほぼ完全に排除することが可能となった。この方法は米国において既に特許が成立し、日本特許も申請中である。

第1図、第1表にそれぞれ、II PLPの概念図および標準仕様を示す。

2. テストプラントによる運転結果

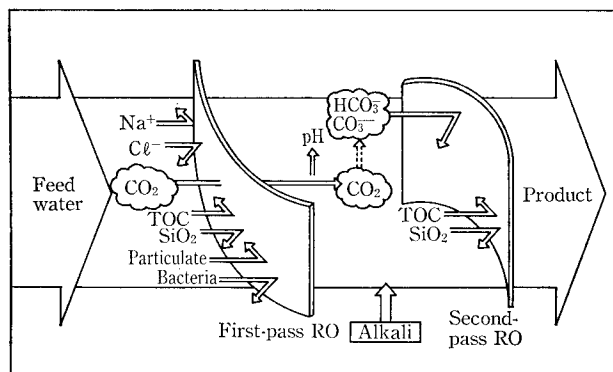
2.1 装置概要

第2図にテストプラントのフローシートを示す。この装置は、II PLPと、脱ガス塔を用いた2段RO処理との性能比較ができるように途中で脱ガス塔が設けられている。

第1表 標準仕様一覧表

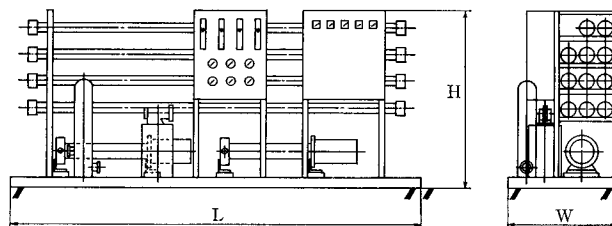
Table 1 Standard specification

Model	Capacity m ³ /h	Dimensions		
		W mm	L mm	H mm
II PLP-05	0.5	800	3 000	1 500
II PLP-1	1	800	3 500	1 600
II PLP-2	2	1 200	3 500	1 700
II PLP-3	3	1 200	3 500	2 000
II PLP-4	4	1 200	4 500	2 000
II PLP-5	5	1 200	4 500	2 300
II PLP-6	6	1 200	4 500	2 300
II PLP-8	8	1 400	5 000	2 500
II PLP-10	10	1 600	5 000	2 500
II PLP-15	15	1 800	5 000	2 500
II PLP-20	20	1 800	5 000	2 800
II PLP-50	50	1 800	10 000	2 800



第1図 II PLPの概念図

Fig. 1 Ideal flow on II PLP



装置の仕様を次に示す。

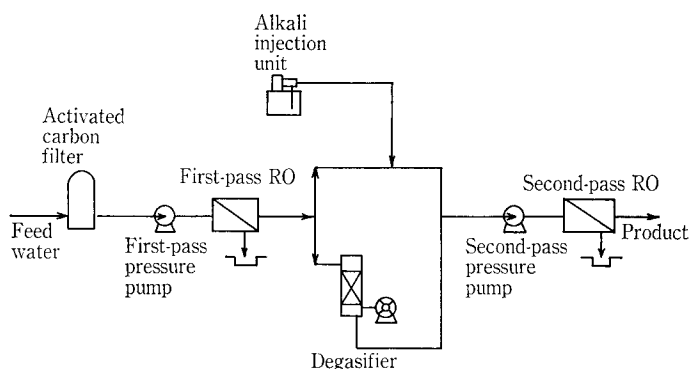
能力：純水 600 l/h
 R O：ポリアミド系低圧合成膜
 (4 インチモジュール)
 脱ガス塔：200 mm径×1700 mm 充填高さ
 送風量：0.65 Nm³/min
 アルカリ剤：NaOH

2.2 運転結果

実験は、

- Case 1. RO→RO (NaOH 無添加)
 Case 2. RO→DG→RO (NaOH 無添加, 脱ガス塔付)
 Case 3. IPLP (NaOH 添加, RO→RO)

の3条件で行った。第2表および第3表に運転結果を示す。各プロセスにおける処理水比抵抗は、それぞれ0.31, 0.60, 2.74 MΩ・cmであり、Case 3のIPLPのNa⁺, Cl⁻の除去率はそれぞれ99.5%以上, 99.9%以上であった。本結果では、アルカリ剤添加の効果が顕著であり、脱ガス塔を用いた2段RO処理システムよりも良好な処理水が得られた。



第2図 テストプラントのフローシート
 Fig. 2 Schematic diagram for test plant

第2表 実験装置による運転結果
 Table 2 Operation results on test plant

Item	Conductivity μS/cm@25°C	Resistivity MΩ・cm@25°C
Feed water	342	0.0029
Product	Case 1 RO→RO	3.2
	Case 2 RO→DG→RO	1.7
	Case 3 IPLP	0.36
		2.74

第3表 実験装置による Case 3 IPLP の運転結果
 Table 3 Operation result in case 3 (IPLP)
 on test plant

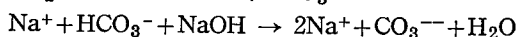
Item	Na ⁺ mg/l as ion	Cl ⁻ mg/l as ion
Feed water	23.9	32.3
Product	0.11	0.0045
Rejection rates	99.54%	99.99%

2.3 テスト結果の検討

後段RO入口水のCO₂濃度が低い程、透過水の水質(特に比抵抗)が良くなるので、通常2段ROの中間でCO₂を除去する。その方法として、

- (1) アルカリ剤添加によるCO₂のイオン化
- (2) 脱ガス塔によるCO₂の除去

などが考えられる。(1)のアルカリ剤添加の場合、液中のCO₂は次のとおり解離する。



アルカリ添加後のpHによりCO₂濃度は変化し、pHが8.3以上になるとCO₂はほぼ完全にイオン化する。前段RO透過水に対してpH 8.3以上とするためのNaOH添加量は、5 mg/l以下である。イオン化したHCO₃⁻, CO₃²⁻の大部分が後段ROにより除去される。

(2)の脱ガス塔によるCO₂除去の場合、気液接触の制約から、CO₂を完全に除去することが難しいため、(1)に比較して処理水水質が低いものと考えられる。

3. 1号機による運転結果

M社納入のIPLP 1号機が、1988年12月に運転を開始し順調に稼動している。次にその結果を報告する。

3.1 装置概要

M社に納入したIPLPは、第3図のフローシートに示すように、超純水製造設備の一次純水装置として組み込まれている。IPLPの能力は、純水製造量で9 m³/hである。

3.2 運転結果

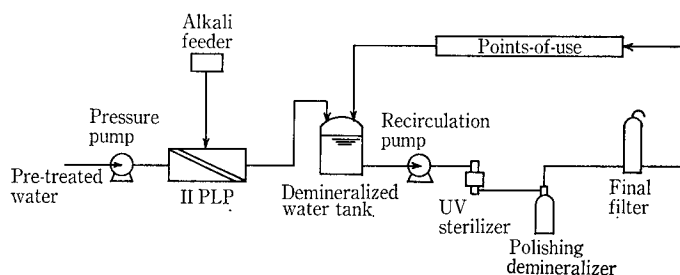
第4表にアルカリ剤添加後のpHが8.6におけるIPLPの入口および出口の水質を、第4図に後段ROの入口におけるアルカリ剤添加後のpHと純水比抵抗、TOC除去率の関係をそれぞれ示す。比抵抗はpH 8.6近辺において最大となった。これは、次のように考えられる。

- (1) pH 8.6以下のとき

2.3に記したとおり、pHが高いほどCO₂濃度が低くなるため、処理水比抵抗が大きくなる。

- (2) pH 8.6以上のとき

CO₂濃度はほとんどゼロであるが、pHが高いほどアルカリ剤の添加量が多く、処理水中にOH

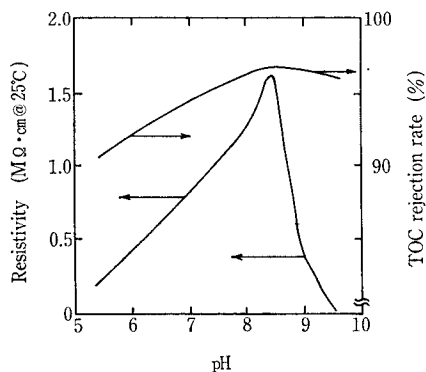


第3図 1号機フローシート
 Fig. 3 Schematic diagram for the first commercial IPLP plant

第4表 1号機による運転結果

Table 4 Operation results on the first commercial II PLP plant

Item	Units	II PLP inlet	II PLP outlet	Rejection rates
Conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}$ @25°C	112	0.617	—
Resistivity	$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ @25°C	0.00893	1.62	—
TOC	$\mu\text{g}/\ell$	1570	54.4	96.5%
SiO_2	$\mu\text{g}/\ell$	6200	5以下	99.9%以上



第4図 アルカリ剤注入後の pH と純水比抵抗, TOC 除去率
Fig. 4 Dependency of resistivity and TOC rejection of product water for the changes of pH.

アルカリ度が出てくるために比抵抗値は低下する。

また、アルカリ剤添加後の pH が高いほど TOC 除去率が高い。この現象は十分には把握できないが、1 段目 RO を通過したごく微量の低分子有機酸などが、NaOH 添加により解離して除去されているとも考えられる。

4. イオン交換装置との比較

ボイラー給水や超純水一次処理水を製造する脱塩技術としてはイオン交換法や逆浸透膜法が一般的である。他に電気透析法や蒸留法もあるが、電気透析は処理水水质が低く、また蒸留法は経済性に問題があって一般的でない。

TDS が数百 mg/ℓ 以下の低塩濃度水に対する脱塩技術として、イオン交換装置が多く用いられている。イオン交換装置のプロセスの決定に際しては、設備費、運転管理費、操作性、設置場所などの諸条件を考慮に入れて単位操作を選定している。一方、逆浸透膜は高塩濃度の原水に対してイオン交換樹脂に対する負荷を低減するための前処理としてのみ使用されてきた。

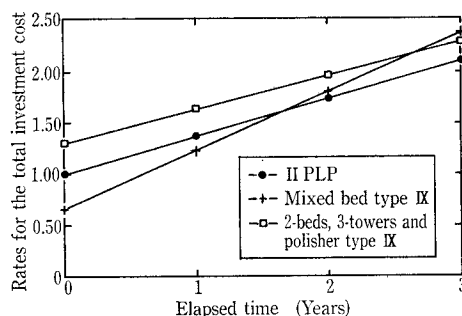
イオン交換法は長年実用に供されている技術であり、製造技術や運転操作技術も高い水準にある。またシリカも含めた各種イオンの除去率も優れている。

しかし一方では、樹脂の再生用として危険性のある薬品 (HCl, NaOH など) を多量に必要とし、それらの薬品貯槽の管理、運搬・搬入、再生状況の管理が必要である。また、再生排水の処理が必要であり、更に、これらの操作を自動化することにより、周辺装置・計装設備がイオン交換装置本体のコストに匹敵する場合もある。またイオン交換装置はイオン交換樹脂の再生工程を必要とするためにそれ自体バッチ・プロセスであり、連続プロセスに比較して運

第5表 I PLP とイオン交換装置の経済比較

Table 5 Economics on II PLP and conventional type ion-exchangers

Design base			
Capacity		20 m^3/h as product	
Quantity		240 m^3/d as product	
Total cation in raw water		150 mg/ℓ as CaCO_3	
Quality in product			
Resistivity		more than 1 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ @25 °C	
Silica		less than 20 ppb	
Utility base			
Water		40 $\text{¥}/\text{m}^3$	
Electricity		15 $\text{¥}/\text{kWh}$	
Chemicals	NaOH	40 $\text{¥}/\text{kg}$ as 25 %conc.	
	HCl	30 $\text{¥}/\text{kg}$ as 35 %conc.	
Interest		5 %/year	
Cost rates	II PLP	Mixed bed type IX	2-beds, 3-towers and polisher type IX
Initial cost	1.00	0.66	1.30
Running cost			
Water	1.00	0.92	0.81
Electricity	1.00	0.12	0.15
Chemicals	1.00	62.0	18.0
Consumables and others	1.00	0.34	0.64
Running cost total	1.00	1.55	0.90



第5図 I PLP とイオン交換装置の経済比較

Fig. 5 Feasibility study on II PLP and ion-exchangers

転が複雑である。更に処理水質は再生後の時間経過により変動し易い弱点を有する。2 床 3 塔式の一般的なイオン交換装置では通常 99 % の脱塩率が得られ、処理水のシリカ濃度は 50 ppb 以下である。これに対して、逆浸透膜 1 段で処理すると通常の場合、脱塩率は 90~95 %, シリカの除去率も、イオン交換装置より劣る。それゆえに逆浸透膜法はこれまで、イオン交換装置の前処理として、荒取りの役目で使われてきた。

しかし、TFC (Thin Film Composite) 膜の開発により、逆浸透 2 段処理でイオン交換樹脂法には見られない特長を有する脱塩処理が可能になった。TFC 膜はポリエステル製の不織布を支持層とし、その上に微細孔をもつポリサルホン製の中間層を配し、更にその上に、ポリアミド系超薄膜の活性層をもつ 3 層から形成されている。この構造的長により、RO 膜を透過するのに必要とされる圧力を減じることができるとばかりでなく、従来のセルローズ膜に比し、第 4 表に示したように透過水のシリカは 10 ppb 以下にまで低下した例もありシリカの除去率が高い。

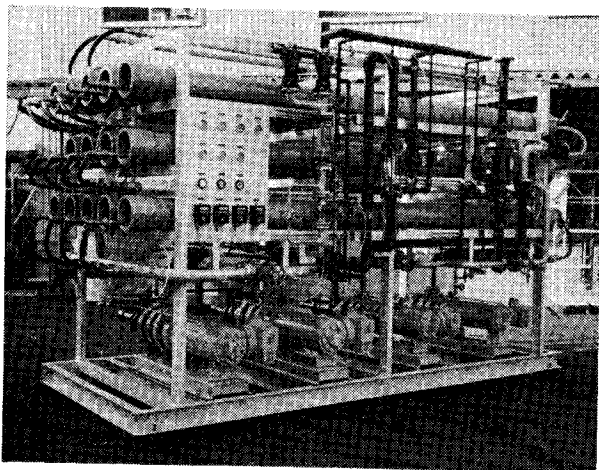


写真 1 IPLP 2号機 (電子工業用)

Photo. 1 The second IPLP installation for electronics industry

第5表に、IPLPとイオン交換装置の経済比較結果の一例を示す。イオン交換装置は、混床型と2床3塔型（ポリシャー付）の2とおりで試算した。その結果、設備費では混床型が最安価であり、以下IPLP、2床3塔型の順になる。運転費は設備費の逆順になる。第5図に、経過年数と投下費用の関係を上記3種の装置について比較した結果を示す。運転開始後1年では、混床型が、2年後以降では、IPLPが最も経済的である。

経済比較のための設計条件および計算条件は次のとおりである。

(1) 設計条件

設備能力	20 m ³ /h
純水製造量	240 m ³ /d
原水T C	150 mg/ℓ as CaCO ₃
純水水質	
比抵抗	1 MΩ・cm @25 °C 以上
シリカ	20 ppb 以下

(2) 計算条件

原水	40 円/m ³
電力	15 円/kWh
薬品 NaOH	40 円/kg (濃度25 %)
HCl	30 円/kg (濃度35 %)
利率	5 %/年

(3) 設備費比率計算条件

本体設備・薬注設備・排液中和設備を含める。ただし、原水槽・純水槽は含めない。

(4) 運転費比率計算条件

原水・電力・薬品、ROモジュール・イオン交換樹脂の交換費用、設備費の金利、運転経費を含める。

5. IPLPの適用分野

5.1 半導体製造用超純水装置

IPLPは、超純水装置の一次純水製造装置として用いられる。従来の再生型イオン交換装置、廃液中和装置、脱ガス装置などが不要になるため、設備がコンパクトで省スペースとなる。また連続運転方式のため、安定した処理水が得られる。水質的にも、シリカ、コロイダルシリカと共にTOC・バクテリア・微粒子の除去率が従来型1段RO法に比べて大幅に向上するため、ユース・ポイントの水質向上に役立つとともに2次純水装置の負担を軽減し、非再生ポリシャーなどの交換部品の寿命を長くする。従って、運転費が安価であり、また、薬品の使用がごく少量であるために安全面からも注目される。

5.2 製薬・医薬用水製造装置

医薬用水製造法としてイオン交換法やRO法が用いられているが、水質向上のためにはこれらの組合せが必要とされている。IPLPはイオン交換法と組合せることなくそれ自身単独で脱塩装置となり得る。イオン交換法では除去できないバクテリア、パイロゼンや微粒子もIPLPでは除去されるため、より高度な水質が得られるとともに、イオン交換法のような再生操作を必要としないため取扱も簡単である。

5.3 ボイラー給水製造装置

ボイラー給水の水質としては、電気伝導度の外にシリカの低濃度化が求められている。シリカはスケーリングに直接影響を及ぼすので、純水中のシリカ濃度は厳しく規制される。従来よりボイラー給水製造装置としてイオン交換法が最も一般的であるが、シリカおよびコロイダルシリカ除去の点でIPLPの方が優れている。水質・設備費・運転費などの比較は前述のとおりである。

以上の分野への適用のほか、IPLPは被電解研磨材やレンズなどの洗浄用純水製造装置としても有望視される。

むすび

IPLPのテストプラント および 1号機の運転結果から、次の知見を得た。

- (1) IPLPは、それ自身単独で脱塩装置として適用できる。その処理水として、比抵抗1 MΩ・cm 以上、シリカ濃度 10 ppb 以下が可能である。
- (2) IPLPは、中間にアルカリ剤を注入しない2段RO装置および脱ガスタを用いた2段RO装置と比較し、性能的に優れている。
- (3) IPLPとイオン交換装置の経済比較を行うと、一定設計条件下では、IPLPの方が従来型の純水装置よりも経済的に有利である。
- (4) IPLPは、半導体・製薬・ボイラー関係など幅広い分野で脱塩技術として適用できる。

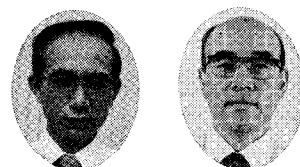
1号機に引続き、1989年3月、2号機が運転を開始した(写真1)。3、4号機が製作中である。

〔参考文献〕

- 1) 宝月, 牛越「超純水製造の新技術」神鋼ファウダー技報 1988 Vol. 32 No. 3 p. 45

過酸化水素含有廃水の処理

Treatment of Hydrogen Peroxide Included in Wastewater



(環)技術部 試験課
松 井 美 純
Yoshizumi Matui
久 新 正 三 郎
Syozaburo Kyushin

Hydrogen peroxide has been known to decompose by the reductant or catalysts such as activated carbon, copper ion, or catalyst resin.

This report describes the results of the test conducted separately using, powder and granular activated carbons, Cu^{2+} and Zn^{2+} . Hydrogen peroxide decomposition by catalysts belongs to the first order kinetics.

ま え が き

過酸化水素は、紙パルプ、繊維の漂白、化学工業における酸化剤、半導体製造工場での洗浄剤などに、また食品工場での漂白、殺菌などにひろく利用されている。

さらに廃水処理においても、光酸化やフエントン処理用としても使用されている。

過酸化水素自体は、水質汚濁防止法の排出規制の対象外であるが、 COD_{Mn} として検出されること、活性汚泥に悪影響を及ぼすことなどの問題があり、分解処理をする必要がある。

当社では、これまで廃水中の過酸化水素の分解について試験検討を重ねてきたので、これらの諸データを要約して過酸化水素含有廃水の処理法として報告する。

1. 過酸化水素含有廃水の排出源

第1表に示す通り過酸化水素の使用範囲は、極めて広いが、廃水処理の対象としては、半導体製造工場の廃水が主体であり、第2表に示すように、過酸化水素の濃度は、数十 mg/l から数十 % に及んでいる。

2. 過酸化水素の分解

過酸化水素は、純水中では分解速度が極めて小さいが、

Pt , Ag , Cu , 金属酸化物、活性炭などの触媒や酵素のカタラーゼが共存すると、速やかに分解する。

一方尿酸、りん酸、馬尿酸は、過酸化水素の分解を阻止する作用があるといわれている。

過酸化水素の分解方法としては、次のものが挙げられる。

1) 自然分解

高 pH 域では過酸化水素はかなり分解されるが、その分解速度は遅く、廃水処理としては実用的でない。

2) 還元剤添加法

亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と当量的に、速やかに反応するので最も一般的な方法であるが、高濃度の場合には、処理経費が高くなる。

3) 触媒共存法

触媒として MnO_2 , Al_2O_3 , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 及び活性炭を使った H_2O_2 の分解についての筆者などの実験に

第2表 半導体製造工場廃水の種類と性状¹⁾

Table 2 Kind and characteristic of waste water in the semiconductor manufacture

Kind of waste water	Component and concentration
SS Line waste water	Silicon powder (Handreds mg/l)
Organic enriched waste liquor	Alcohol Trichloroethylene (100 %)
Organic line water washing liquor	Alcohol (Several mg/l)
Fluorine line enriched waste liquor	HF, CH_3COOH , NH_4OH , H_2O_2 (Several~several tens %)
Fluorine line water washing liquor	HF, CH_3COOH , H_2O_2 (Several~several handreds mg/l)
Acid and Alkali line enriched waste liquor	Mineral Acid, CH_3COOH , H_2O_2 , NH_4OH (Several~several tens %)
Acid and Alkali line water washing liquor	Mineral Acid, CH_3COOH , NH_4OH , H_2O_2 (Several~several handreds mg/l)
RO enriched liquor	P (Several mg/l)
Regeneration waste liquor of ion exchanger	NaOH, HCl (Approx. 1 %)
RO washing water	Polyphosphoric acid (Several %) Surfactant (Several thousands mg/l) Ethylenediaminetetraacetic Acid (Several %)
RO bactericidal waste liquor	Formalin (Several %)
Pipe washing waste water	H_2O_2 (Several %)

第1表 過酸化水素の用途

Table 1 Use of Hydrogen Peroxide

Industrial classification	Use
Paper, Pulp	Bleaching of GP, CGP. Polishing of KP, SP, AP. Bleaching of used and deinked paper.
Fiber	Bleaching and dechlorine of cotton, wool, silk, hemp, synthetic fiber and mixed yarn spinning.
Chemical products	Intermediate raw materials of many organic synthetic chemicals.
Synthetic resin	Polymerised catalyst.
Rubber	Foaming and expanding agent of foam rubber, concrete and brick.
Plasticiser	Raw material of epoxyl plasticiser.
Oils and fats	Bleaching of oils, fats, wax and raw material of soap.
Medicines	Oxidole. Intermediate raw material of medicines. Removal agent of hypo from photograph.
Toilet articles	Bleaching of hair. Oxidation of hair dyeing. Washing agent of the mouth.
Foods	Bleaching, bactericide.
Environmental pollution	Industrial waste water treatment (Treatment of H_2S , HCN phenol). Deodor.

よれば活性炭, MnO_2 , Cu^{2+} または Zn^{2+} が特に有効であった。

4) 触媒樹脂法²⁾

西ドイツ, Bayer 社製の Lewatit-OC1045 樹脂は, ポリステレン系の強塩基性アニオン交換樹脂の表面にパラジウム (Pd) を付加した触媒樹脂であり, 充填塔通水法により, 20 mg/ℓの過酸化水素は, 0.1 mg/ℓ以下まで処理可能であり, 本法は低濃度廃水に対して特に有効である。

3. 実験方法

3.1 試料

次の各試料を実験に供した。

1) 模擬試料A

関東化学(株)製特級試薬の過酸化水素水を純水で希釈し H_2O_2 3 400 mg/ℓに調製し, 模擬試料Aとした。

2) 模擬試料B

関東化学(株)製特級試薬の過酸化水素水を純水で希釈し H_2O_2 20 000 mg/ℓに調製して模擬試料Bとした。

3) 模擬試料C

関東化学(株)製各特級試薬を純水に溶解し, H_2O_2 4 000 mg/ℓ, NH_4OH 1 000 mg/ℓ, NaOH 200 mg/ℓ, HCl 100 mg/ℓに調製した後 H_2SO_4 を添加して pH 調整し模擬試料Cとした。

4) 実廃水

半導体製造工場より採取した実廃水で, H_2O_2 630 mg/ℓを含有している。

3.2 分析方法

H_2O_2 の分析は JIS K8230に準拠した過マンガン酸カリウム滴定法によった。すなわち検水を適量とり, 純水で全量 100 ml とした後 H_2SO_4 (1+1) 10 ml を加え N/40 KMnO_4 液で滴定して H_2O_2 を求めた。

3.3 実験装置および使用薬剤

1) ジャーテスター

6 連式ジャーテスター

2) 活性炭カラム通水試験装置

試験装置フローを第1図に示す。

カラム : $\phi 28 \text{ mm} \times 1 000 \text{ mm}^{\text{H}} \times 2$ 塔直列

活性炭充填量 : $\phi 28 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}^{\text{H}} = 308 \text{ ml/1 塔} \times 2$ 塔

充填活性炭銘柄: 粒状活性炭白鷺 X7100

3) 粉末活性炭

武田薬品工業(株)製粒状活性炭白鷺 X7100を粉砕し 200

メッシュ篩を通したもの。

4) 粒状活性炭

武田薬品工業(株)製粒状活性炭白鷺 X7100

3.4 実験方法

1) H_2O_2 の自然分解

模擬試料Aについて, NaOH を添加して pH 5.6~11.9 に調整したサンプルを室温 (25°C) で 24 時間放置した後 H_2O_2 を測定した。

2) 粉末活性炭による H_2O_2 の分解

模擬試料Bについて, NaOH を添加して pH 調整した後粉末活性炭を 500~5 000 mg/ℓ 添加した各条件で, 25~35°C, 50 rpm でジャーテスターにより攪拌し, 経過時間毎にサンプリングし No. 5C ろ紙で濾過した濾液について H_2O_2 を分析した。

3) 粒状活性炭による H_2O_2 の分解

模擬試料Bについて, NaOH を添加し pH 4.9~9.2 に調整し, 粒状活性炭を 1 000~5 000 mg/ℓ 添加して, 25~35°C 50 rpm でジャーテスターにより攪拌し, 経過時間毎にサンプリングし, No. 5C ろ紙で濾過した濾液について H_2O_2 を測定した。

4) 活性炭充填カラム通水による H_2O_2 の分解

模擬試料Cについて第1図に示す通水試験装置により流量 $Q=1.85$ および 9.24 ℓ/h で通水し経過時間毎に 1 塔目および 2 塔目各出口よりサンプリングし H_2O_2 を測定した。

5) 実廃水中の H_2O_2 の分解

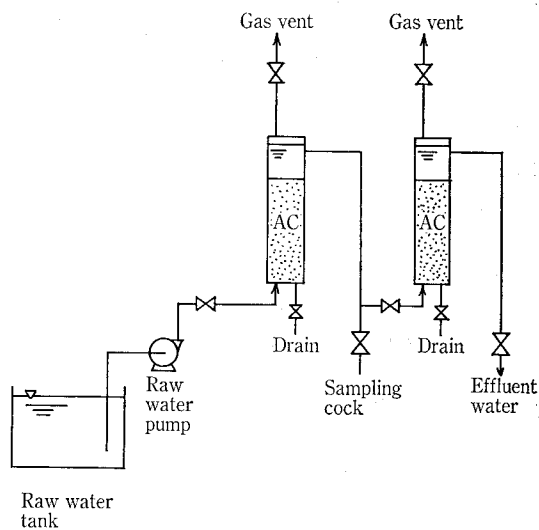
実廃水に NaOH を添加し pH 1~9.0 に調整した後液温 16°C, 120 rpm でジャーテスターにより攪拌し, 経過時間毎にサンプリングして H_2O_2 を測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 pH と H_2O_2 の自然分解速度

第3表に示すように, pH 10 以上では 24 時間放置により 60% 程度の自然分解が見られるが, 中性から酸性側では全く分解されていない。

また, 模擬試料Bを使った定性単純曝気試験結果でも原



第1図 活性炭カラム通水試験装置フローシート

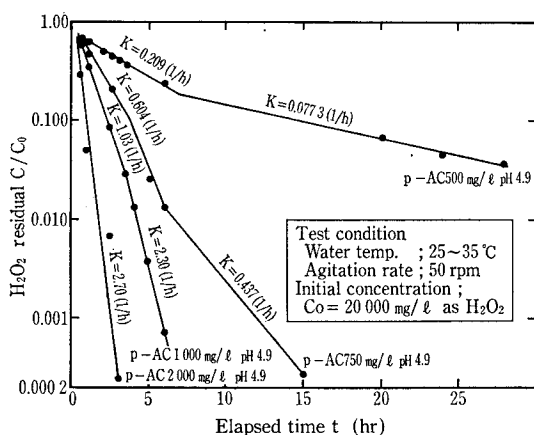
Fig. 1 Flow diagram of column test apparatus filled with granular activated carbon

第3表 pH変化に対する経過時間と H_2O_2 の分解率の関係

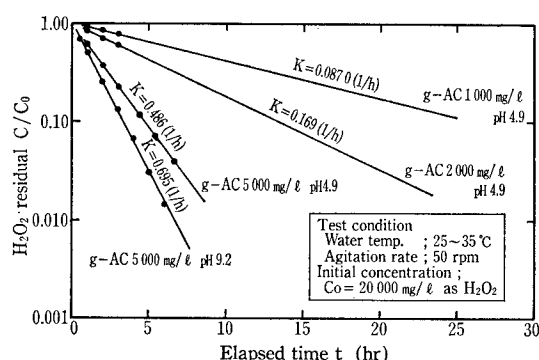
Table 3 Dependency of decomposition rate of H_2O_2 on the elapsed time at different pH

Test No.	Added NaOH mg/ℓ for pH adjustment	pH		H_2O_2 mg/ℓ		Decomposition of H_2O_2 %
		t=0	t=24	t=0	t=24	
1	0	5.6	5.1	3 390	3 390	0
2	20	8.9	7.8	3 390	3 330	1.7
3	125	10.1	9.4	3 380	3 040	10.1
4	1 100	11.3	10.4	3 320	1 230	63.0
5	3 000	11.9	11.7	3 200	1 170	63.5

t; Elapsed time (h)



第2図 粉末活性炭による H_2O_2 の分解
Fig. 2 Dependency of H_2O_2 decay by powder activated carbon on the elapsed time



第3図 粒状活性炭による H_2O_2 の分解
Fig. 3 Dependency of H_2O_2 decay by granular activated carbon on the elapsed time

水 H_2O_2 20 000 mg/l pH 9.5 に対して 30 l 空気/l 廃水・h の風量で 2 時間曝気した時処理水の H_2O_2 は 19 500 mg/l 除去率は 2.6 % であった。

これらの結果より、廃水処理の見地からは H_2O_2 の分解速度はおそく触媒などが必要である。

4. 2 粉末活性炭による H_2O_2 の分解

反応時間と H_2O_2 の残存率の関係は片対数グラフ用紙にプロットして第2図に示すように、ほぼ直線関係がえられる。

したがって H_2O_2 の分解反応は一次反応とみなすことができる。

ここに、

Co, C : 初期及び任意時間後の H_2O_2 濃度 (mg/l)

t : 反応時間 (hr)

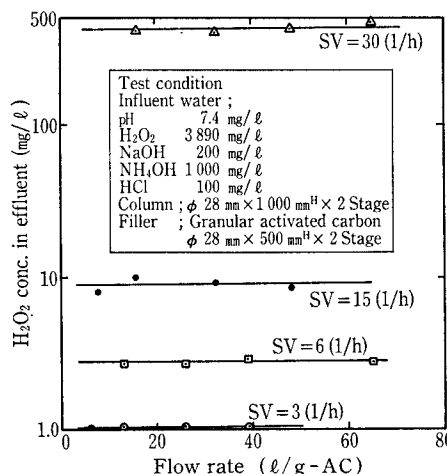
K : 反応定数 (1/h)

とすると、式(1)で表わすことができる。

$$\ln C/\text{Co} = -Kt \quad (1)$$

H_2O_2 20 000 mg/l, pH 4.9 の廃水を H_2O_2 40 mg/l 以下まで分解処理する場合について試算する。

1) 粉末活性炭 1 000 mg/l 添加して処理する場合



第4図
活性炭充填カラムによる
 H_2O_2 の分解
Fig. 4
Decomposition of H_2O_2
at different space
velocity

第4表 過酸化水素の分解反応における $\ln C/\text{Co} = -Kt$ 式中の K の値
Table 4 K value in the formula $\ln C/\text{Co} = -Kt$ at the Hydrogen Peroxide decomposition test.

Test sample	Condition of reaction					K 1/h
Initial conc. H ₂ O ₂ mg/ℓ	Rate of agitation rpm	Water temp. °C	pH	Added AC mg/ℓ		
				p-AC	g-AC	
20 000	50	25~35	4.9	500	—	0.077 3
20 000	50	25~35	4.9	750	—	0.437
20 000	50	25~35	4.9	1 000	—	2.30
20 000	50	25~35	4.9	2 000	—	2.70
20 000	50	25~35	4.9	—	2 000	0.169
20 000	50	25~35	6.0	—	5 000	0.486
20 000	50	25~35	9.2	—	5 000	0.695

p-AC; Powder activated carbon g-AC; Granular activated carbon

$\text{Co} = 20\,000$ (mg/l) $\text{C} = 40$ (mg/l) $K = 2.30$ (1/h) として $\ln C/\text{Co} = -Kt$ に代入して計算すると $t = 2.70$ (hr) 粉末活性炭単価を 300 円/kg と仮定すると

反応時間: 3 時間

薬剤費: 300 円/m³ 廃水

2) 還元剤亜硫酸水素ナトリウム添加により処理する場合
 H_2O_2 20 000 mg/l に対する NaHSO_3 の当量は 61 200 mg/l = 61.2 kg/m³ であり亜硫酸水素ナトリウムの単価を 140 円/kg と仮定すると

反応時間: 30 分以下

薬剤費: 8 600 円/m³ 廃水

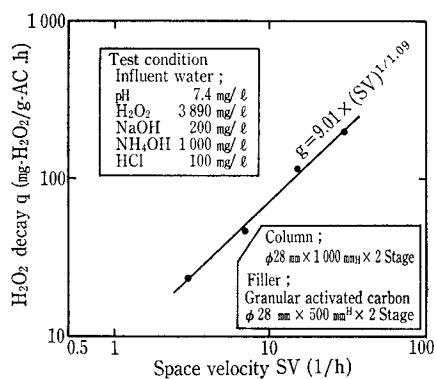
となる。最終的には反応条件や後処理も含めた総合経費と運転操作の難易によって決めるべきであるが、高濃度廃水に対しては、触媒として活性炭を利用する方法は特に有効である。

4. 3 粒状活性炭による H_2O_2 の分解

第3図に示すように反応時間と H_2O_2 残存率の関係は、粉末炭と同様に一次反応であり反応定数 K の値は、活性炭の添加量、形状、種類や pH、液温などの反応条件によって定まる。

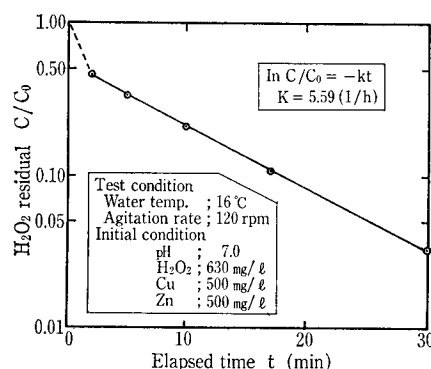
粉末炭と粒状炭の各場合の K 値を第4表に示す。第4表より粉末炭の方が粒状炭よりかなり接触効率が低いことがわかる。

4. 4 活性炭カラム通水による H_2O_2 の分解



第5図 活性炭充填カラム通水における空塔速度と H_2O_2 分解量の関係

Fig. 5 Dependency of H_2O_2 decay by granular activated carbon on the space velocity



第8図 反応時間と H_2O_2 残存率の関係

Fig. 8 Dependency of H_2O_2 decay on elapsed time

第4図に示すように流入原水 H_2O_2 3890 mg/l に対して $\text{SV}=6(1/\text{h})$ の時処理水 H_2O_2 5 mg/l 以下、除去率99.8%, $\text{SV}=15(1/\text{h})$ の時処理水 H_2O_2 10 mg/l 以下、除去率99.7%, $\text{SV}=30(1/\text{h})$ の時処理水 H_2O_2 500 mg/l 以下、除去率87.0%まで分解可能である。

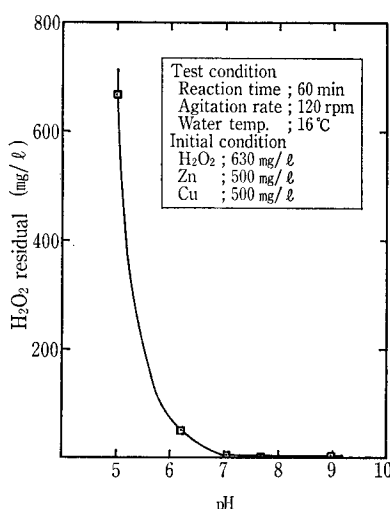
第5図に示すように $\text{SV}=3\sim30(1/\text{h})$ では H_2O_2 の分解量は式(2)で表わすことができる。

$$q = 9.01 \times (\text{SV})^{1/1.09} \quad (2)$$

q ; 単位活性炭当たりの H_2O_2 の分解量 (mg- H_2O_2 /g-AC·h)

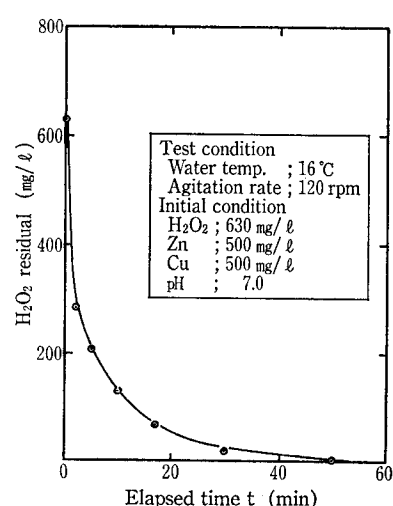
SV ; 空塔速度(1/h)

これより SV を決めれば活性炭単位重量当たりの H_2O_2 の分解量が推定できる。さらに処理水の H_2O_2 濃度も推定できる。



第6図 pHと残留 H_2O_2 の関係

Fig. 6 Dependency of H_2O_2 decay on the change of pH



第7図 反応時間と H_2O_2 残存量の関係

Fig. 7 Dependency of H_2O_2 decay on the elapsed time

4. 5 実廃水中の H_2O_2 の分解処理例

第6図に示すように H_2O_2 630 mg/l Cu 500 mg/l Zn 500 mg/l の原水において pH 5 以下では、 H_2O_2 はほとんど分解されないが、pH 7 以上では完全に分解されている。

第7, 8図に示すように、 H_2O_2 の分解反応は活性炭触媒の時と同様に一次反応であり、反応定数 K は 5.59 (1/h) である。

第3表と第7図より、廃水中に Cu^{2+} , Zn^{2+} が共存しない場合と比較して過酸化水素の分解速度は、大きく異なり Cu^{2+} , または Zn^{2+} の触媒効果が大きいことがわかる。

むすび

活性炭および Cu^{2+} または Zn^{2+} を触媒とした過酸化水素の分解処理について比較検討した結果、活性炭触媒が最も優れている。

活性炭による過酸化水素含有廃水の処理技術は、半導体製造工場廃水の処理技術の一つとして当社の特長あるプロセスである。

【参考文献】

- 1) 島津和雄ほか: 半導体プロセスにおける排水, 排気処理設備 富士時報 Vol. 56, No. 5 1983年
- 2) S.G. de Silva, Reduction of oxygen with hydrogen at ambient temperature using Lewatit OC 1045 Catalyst-A potential oxygen control method for water systems IWC 45 th (1984)

嫌気性処理に伴う揮発性脂肪酸の定量分析法

Quantitative Analysis of Volatile Fatty Acids in Anaerobic Reactors.



(環)技術部 試験課
中 町 眞 美
Mami Nakamachi
久 新 正 三 郎
Shozaburo Kyushin

This analysis was designed for the quick determination (in about ten minutes) of volatile fatty acids (VFA) which is one of the controlling factors to the mechanism of anaerobic bio-contact (ABC) system due to its adverse effect to methanogenesis. The quantitative analysis by a gas chromatography proved to be effective when samples were acidified with 88 % formic acid before analysis.

ま え が き

有機性廃水処理において、嫌気性処理法は経済性、運転の安定性の点から有効な処理方法である。しかし、嫌気性処理装置の運転に際しては、処理状態を迅速に把握し常に良好な反応状態を維持することが望ましく、その一方法として、酸発酵で生成しメタン発酵で消費される揮発性脂肪酸（以下VFAと略す）濃度の測定が挙げられる。VFAが、嫌気反応槽に蓄積するとメタン菌の活動を阻害することは宝月ら¹⁾により報告されており、その簡便で精度のよい定量方法が要求されている。

通常、VFAの測定には、蒸留法・液体クロマトグラフ法・ガスクロマトグラフ法が用いられている。蒸留法は前処理が繁雑であり、VFAの各組成の同定ができない。一方、液体クロマトグラフ法は、精度は良好であるがVFA分析所要時間が30分以上かかり、かつ測定前に精密ろ過を行わなくてはならない。そこで本研究では、分析方法の簡便さ、測定時間の短さ（10分前後）の点から、また、測定濃度領域が広範囲であるといわれることから、ガスクロマトグラフ法について、その前処理法・測定濃度領域・精度などについて検討を行った。

1. VFAの測定

1.1 装置

使用機器 : 柳本製ガスクロマトグラフ計 (G3800型),
同上用オートサンプラー
島津製作所製インテグレーター (C-R4A型)

検出器 : 水素炎イオン化検出器

使用カラム : ガラスカラム, $\phi 3.4 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$;
酢酸のピークが分離しないように、インジェクト側に石英毛细管チップを充填した。

充填剤 : KOCL-FM 10 %,
SUPPORT; Green Sorb. T,
MESH; 60/80

1.2 測定条件

温度 : インジェクト 200 °C,
カラム 160 °C

キャリアーガス : Heガス 35 ml/min

注入量 : 2 μl

1.3 分析項目

VFA : 酢酸, プロピオン酸, イソ酪酸, 酪酸,

吉草酸, カプロン酸

1.4 前処理

使用充填剤のVFA検出域が酸性側にあることと、試料の経時変化を防ぐために、試料を低pHに保つことが有効であることから、前処理としてpH調整を行った。pH調整に使用した酸は、酸自体がカラム内に蓄積せず、かつ、荒又ら²⁾により報告されているように、カラム内のVFA残存防止の効果が高いことから蟻酸を用いた。

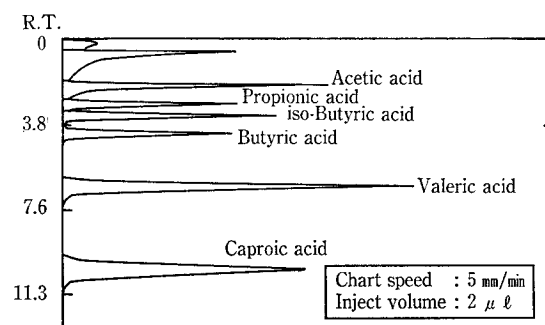
2. 結果および考察

2.1 VFA標準液の測定

標準液（酢酸, 500 mg/l; プロピオン酸, 200 mg/l; イソ酪酸, 200 mg/l; 酪酸, 200 mg/l; 吉草酸, 500 mg/l; カプロン酸, 500 mg/l）に、蟻酸を2.6 %添加したクロマトグラムを第1図に示す。測定時間が、約12分で各組成のピークが得られた。しかし、蟻酸には酢酸を主体とした不純物が含まれており、その不純物が測定値に誤差を与えることが考えられる。そこで、蟻酸中不純物の影響および前処理法の検討を行い、VFAの検量線作成を行った。

2.2 蟻酸中の不純物の検討

蟻酸は、関東化学製J I S特級試薬を用いた。（含有酢



** Calculation report **

PK No.	Time(min)	PK area	PK height	ID No.	Name
1	0.171	4944	234		
2	0.57	21516	1083		
3	2.057	21048	1645	1	Acetic acid
4	2.871	13073	1088	2	Propionic acid
5	3.382	16913	1322	3	iso-Butyric acid
6	4.153	15841	1048	4	Butyric acid
7	5.158	314	12		
8	6.485	46119	2171	5	Valeric acid
9	10.223	47559	1499	6	Caproic acid
Total		187326	10102		

第1図 標準液のクロマトグラム

Fig. 1 Chromatogram of standard solution

第1表 蟻酸試薬に含有される酢酸

Table 1 Acetic acid included in Formic acid (2.6 v/v% solution)

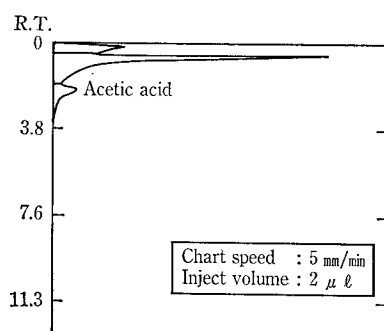
Formic acid	A	B	C	D
$\bar{x}$ [area]	1 978	2 058	2 066	2 117
s.d.	114	47.1	41.0	84.5
c.v.%	5.8	2.3	2.0	4.0

Number of analysis : 5 times

$\bar{x}$: Average of peak area of Acetic acid

s.d. : Standard deviation

c.v. : Coefficient of variation



第2図 2.6 v/v% 蟻酸溶液のクロマトグラム

Fig. 2 Chromatogram of 2.6 v/v% Formic acid solution

** Calculation report **

PK No.	Time(min)	PK area	PK height	ID No.	Name
1	0.171	9 020	436		
2	0.557	30 756	1 665		
3	2.062	4 145	144	1	Acetic acid
Total		43 921	2 246		

酸濃度は0.6%以下) 純水を用いて 2.6 v/v% 蟻酸溶液を調製し、測定したクロマトグラムを第2図に示す。第2図よりクロマトグラムには酢酸のピークだけが検出され、蟻酸に含まれる不純物でガスクロマトグラフに検出されるのは酢酸だけであることが判る。

次に、蟻酸試薬の個体間の酢酸含有量の差異を知るために、蟻酸試薬を無作為に4本(A~D)抽出した。純水で希釈して2.6 v/v%の蟻酸溶液を調製し、ガスクロマトグラフで測定したピーク面積値を第1表に示す。第1表よりA~Dの相互間で、平均値の差の検定を行い、いずれも危険率5%で有意差は認められなかった。

また、蟻酸濃度0~10 v/v%の範囲で調製した溶液について測定したピーク面積値を第2表に、蟻酸濃度と不純物として含まれる酢酸のピーク面積値および酢酸濃度概算値の関係を第3図に示す。第3図に示されるように蟻酸濃度が高くなるにつれピーク面積値が比例的に増加するため、

第2表 0~10 v/v% 蟻酸溶液に含有される酢酸

Table 2 Acetic acid included in 0~10 v/v% Formic acid solution

Concentration of Formic acid	0.9 v/v%	2.6 v/v%	4.4 v/v%	8.8 v/v%
$\bar{x}$ [area]	615	2 066	3 389	6 441
c.v.%	8.4	2.0	0.7	0.7

Number of analysis : 5 times

第3表 蟻酸添加濃度の検討

Table 3 Effect of Formic acid concentrations

	Formic acid conc.	pH		Acetic acid	Propionic acid	iso-Butyric acid	Butyric acid	Valeric acid
Standard Solution	0.9 v/v%	2.4	$\bar{x}$ [area] c.v.%	7 118 12.5	6 370 1.5	8 974 2.8	8 296 3.7	— —
	2.6 v/v%	2.2	$\bar{x}$ [area] c.v.%	9 264 0.5	7 162 0.2	9 338 1.0	8 669 1.6	— —
	4.4 v/v%	2.0	$\bar{x}$ [area] c.v.%	9 296 3.9	7 355 1.7	9 312 1.1	8 837 0.9	— —
Anaerobic treated water	0.9 v/v%	2.9	$\bar{x}$ [area] c.v.%	8 338 4.9	18 264 5.8	3 737 9.7	11 221 2.8	2 389 9.5
	2.6 v/v%	2.4	$\bar{x}$ [area] c.v.%	11 866 1.4	21 313 2.7	2 868 5.5	12 004 0.4	2 690 2.5
	4.4 v/v%	2.3	$\bar{x}$ [area] c.v.%	11 152 1.9	21 770 1.0	2 826 1.2	12 005 1.2	2 509 6.3

Concentration of Standard solution : Acetic acid, 250 mg/ℓ

Propionic acid, 100 mg/ℓ

iso-Butyric acid, 100 mg/ℓ

Butyric acid, 100 mg/ℓ

Number of Analysis : 5 times

$\bar{x}$: Average of VFA peak area

Acetic acid area was compensated with acetic acid contained in the additive formic acid.

$\bar{x} = (\bar{x} - \bar{X})$ ($\bar{X}$: Average of peak area caused by Formic acid)

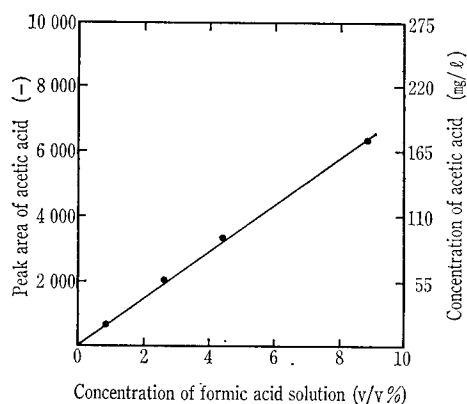
蟻酸中に含有される酢酸の定量が可能であり、本実験での酢酸濃度は約15~180 mg/ℓとなった。

2.3 蟻酸添加量

VFAを有効に分離し同定するに当り、充填剤のpH調整を満足させ、かつ、試料の微生物による分解を抑制するために必要な蟻酸濃度の検討を行った。

第3表に示すように標準液と実際の工場廃水の嫌気性処理水に対して蟻酸をそれぞれ0~5 v/v%添加し、検出される各VFAのピーク面積値に及ぼす蟻酸の影響を検討した。

その結果、蟻酸濃度が高くなるにつれて、各VFAのピ



第3図 蟻酸濃度と不純物として含有される酢酸のピーク面積値・酢酸濃度(概算値)の関係

Fig. 3 Dependency of peak area and concentration of Acetic acid on concentration of Formic acid solution

第4表 蟻酸添加濃度の差異によるカラム中のVFA残存率(%)

Table 4 Residual rate (%) in column —different concentrations of Formic acid—				
Concentration of Formic acid	Acetic acid 250 mg/ℓ	Propionic acid 100 mg/ℓ	iso-Butyric acid 100 mg/ℓ	Butyric acid 100 mg/ℓ
0.9 v/v%	19.4	14.9	6.7	7.4
2.6 v/v%	6.7	8.9	4.4	4.0
4.4 v/v%	1.2	6.9	2.6	2.5

Concentration of Formic acid solution for rinse column: 2.6 v/v%

ーク面積値は大きくなる傾向が認められる。そこで、標準液と嫌気性処理水の各々に対する蟻酸添加量 (v/v%) 0.9 と 2.6 および 2.6 と 4.4 の間におけるピーク面積値の平均値の差の検定を行った。標準液の酢酸とプロピオン酸および、実廃水の酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸と酪酸が、蟻酸添加量 0.9 と 2.6 v/v% 間において危険率 5 % で有意差が認められた。また、蟻酸添加濃度が 0.9 v/v% では c.v. 値が大きくデータのばらつきも大きい結果となった。

以上より、充填剤の pH 調整を満足させ安定したピーク面積値を検出するためには、蟻酸を 2.6 v/v% 以上添加する必要があることがわかった。

また、Graef ら³⁾ は有機物が微生物により VFA まで分解される pH は 4.0 以上と報告しているが、第3表に示したように、本実験の pH はいずれも 3 以下であり、試料を採取してから測定するまでの間に、微生物による分解は起こらないものと推定できる。

2.4 カラム内のVFAの残存性

荒又らは、Unisole F-200 の充填剤を用いて、試料に蟻酸を 1.0 % 添加することで、カラム内の VFA の残存を防ぐことができると報告している。しかし、本実験では、充填剤は KOCL-FM 10 % を使用したので、残存防止に必要な蟻酸添加量の検討を行った。

蟻酸を 0~5 v/v% 添加した標準液を注入した後、残存している VFA を溶出させるために、2.6 v/v% 蟻酸溶液を注入した。標準液を注入して得られたピーク面積値(a)、蟻酸溶液を注入して得られたピーク面積値(b)において、(b/a)×100をVFA残存率(%)とし、第4表に示す。

蟻酸添加量が高くなるにつれ、残存率は低下している。しかし、荒又らのように残存をほぼ完全に防ぐことはできず、蟻酸添加量を 4.4 v/v% としても、カラム内での VFA の残存が数パーセント認められた。しかし、JIS Z8402-1974 では分析精度を c.v. 値で 10 % 程度以下と規定していることを考慮すると、蟻酸添加量は 2.6 v/v% 以上であればよいといえる。

そこで、蟻酸添加量 2.6 v/v% の標準液 (100~2500 mg/ℓ) の VFA の残存率を第5表に示す。その結果、いずれの VFA もカラム内の残存が認められ、残存濃度 (mg/ℓ) としては、標準液の濃度が高濃度になるほど高くなっている。

そこで、測定に際しては、この残存性を考慮し測定値に

第5表 標準液の濃度の差異によるカラム中のVFA残存率(%)

Table 5 Residual rate (%) in column —different concentrations of standard solution—						
Concentration of standard solution	Acetic acid	Propionic acid	iso-Butyric acid	Butyric acid	Valeric acid	Caproic acid
100 mg/ℓ	—	8.9(8.9)	4.4(4.4)	4.0(4.0)	—	—
200 mg/ℓ	—	7.6(15)	3.9(7.8)	4.0(8.0)	—	—
250 mg/ℓ	6.7(17)	—	—	—	4.3(11)	5.6(14)
400 mg/ℓ	—	7.4(30)	3.9(16)	4.1(16)	—	—
500 mg/ℓ	8.6(43)	—	—	—	4.4(22)	5.4(27)
1000 mg/ℓ	11.4(114)	5.5(55)	3.2(32)	3.7(37)	4.6(46)	5.5(55)
2500 mg/ℓ	12.0(300)	—	—	—	—	—

() : Residual concentration (mg/ℓ)

Concentration of Formic acid solution for rinse column: 2.6 v/v%

第6表 標準液調製濃度

Table 6 Concentration of standard solution						
	Acetic acid mg/ℓ	Propionic acid mg/ℓ	iso-Butyric acid mg/ℓ	Butyric acid mg/ℓ	Valeric acid mg/ℓ	Caproic acid mg/ℓ
std-1	50	20	20	20	50	50
std-2	100	40	40	40	100	100
std-3	250	100	100	100	250	250
std-4	500	200	200	200	500	500
std-5	1000	400	400	400	1000	1000
std-6	2500	1000	1000	1000	—	—

影響を及ぼさない方法をとらなければならず、測定方法としては次の二方法が考えられる。

(1) 試料測定後、残存 VFA を溶出させるために 2.6 v/v% 以上の蟻酸溶液を注入する。

(2) VFA が低濃度のものから試料を測定し、残存による影響を少なくする。

VFA 測定は、装置運転管理のための定期分析が主であり、濃度の概略推定ができることと、(1)の方法では一試料を測定するのに(2)の2倍の時間が必要となることから、(2)の方法で測定を行うことが望ましい。

2.5 検量線の作成

2.5.1 標準液の調製

第6表に示すように純水を用いて標準液を調製した。蟻酸添加方法は、試料採取時に操作を簡便にするために試料 100 ml に対して蟻酸試薬 (JIS 特級) 3 ml を添加することにし、標準液についても VFA 濃度調製後、同様の割合の蟻酸を添加した。

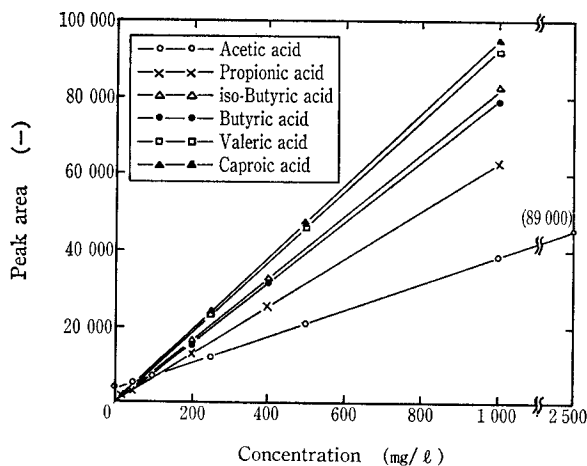
また、酢酸の検量線の補正を行うために、純水に同様の割合で蟻酸を添加し蟻酸溶液を作成した。

2.5.2 測定方法

VFA 残存の影響を防ぐため、低濃度の標準液から測定した。

2.5.3 結果

各 VFA の検量線を第4図に示す。ただし酢酸については、蟻酸中に不純物として含まれるので、蟻酸溶液を注入して得られたピーク面積値を酢酸: 0 mg/ℓ として検量線を作成した。酢酸については 0~2500 mg/ℓ の範囲で、他の VFA については 0~1000 mg/ℓ の範囲で良好な直線関



第4図 検量線
Fig. 4 Calibration curve

係を示した。ピーク面積値の再現性は第7表に示すように、分析精度はc.v.値で5%以下であり、良好な再現性を示した。

このようにVFAの低濃度域から測定すれば、カラム内のVFA残存性による影響を無視できる程度の測定が可能であるといえる。したがって、標準液および試料に蟻酸を同様の割合で添加することにより、蟻酸中に含有される不純物に関係なくVFAの定量ができる。

むすび

以上、ガスクロマトグラフ法によるVFAの測定は十分可能で有効な方法であるという結果が得られた。しかし、測定に際して、次の点に留意しなければならない。

- (1) 標準液は、100 mlに対して、88%蟻酸試薬(JIS特級)を3 ml添加する。
- (2) 蟻酸中に含有される不純物を考慮し、多点検量線を作成する。
- (3) 実試料にも、同様の蟻酸を同量添加する。
- (4) 緩衝作用が強く、上記添加量でpH 3以下にならない試料には、酸性になるまで蟻酸を添加しなければならないが、測定に際しては添加量に対する補正を行う。

第7表 標準液の分析精度

Table 7 Coefficient of variation of standard solutions

Acetic acid							
conc.	2.6 v/v% Formic acid solution	50 mg/l	100 mg/l	250 mg/l	500 mg/l	1 000 mg/l	2 500 mg/l
c.v.%	5.1	0.8	1.2	1.5	1.6	0.8	1.9
Propionic acid							
conc.	20 mg/l	40 mg/l	100 mg/l	200 mg/l	400 mg/l	1 000 mg/l	
c.v.%	3.8	1.1	2.2	0.8	1.7	1.2	
iso-Butyric acid							
conc.	20 mg/l	40 mg/l	100 mg/l	200 mg/l	400 mg/l	1 000 mg/l	
c.v.%	4.0	1.8	2.0	1.0	1.5	0.9	
Butyric acid							
conc.	20 mg/l	40 mg/l	100 mg/l	200 mg/l	400 mg/l	1 000 mg/l	
c.v.%	5.4	0.7	2.8	0.6	1.5	1.0	
Valeric acid							
conc.	50 mg/l	100 mg/l	250 mg/l	500 mg/l	1 000 mg/l		
c.v.%	3.3	1.0	1.2	0.5	1.6		
Caproic acid							
conc.	50 mg/l	100 mg/l	250 mg/l	500 mg/l	1 000 mg/l		
c.v.%	3.3	1.3	1.8	0.5	1.6		

Number of analysis: 5 times.

- (5) カラム内のVFA残存性のため、低濃度試料から測定する。

〔参考文献〕

- 1) 宝月章彦, 東野宏昭, 野中信一, 前田嘉道: 嫌気処理における発酵温度と処理性能に関する研究, 水処理技術, vol. 30, No. 1, (1989), p. 37
- 2) 荒又健夫他: 第20回水道研究発表会講演集, (1983), 日本下水道協会, p. 528
- 3) Geaf S. P. and Andrews J. F.: Mathematical modeling control of anaerobic digestion, AlchE Symp. Ser., 136, 70, (1974), p. 101
- 4) 東野宏昭: 神鋼フアウドラー技報, vol. 32, No. 1, (1988), p. 22
- 5) 武内次夫他: 入門ガスクロマトグラフィー, (1971), 南江堂

冷却塔における再循環の予測

Predicting Recirculation in Cooling Towers (Numerical Simulation)



冷却塔事業部 生産部 深
那 須
Kiyoshi Nasu

Cooling capacity of cooling tower depends upon the temperature/Humidity of the inlet air. However, the calculation method for the inlet air condition (Temperature/Humidity) in consideration of environmental conditions at installation site has not yet been established. On the other hand, cooling tower installation sites are in the condition in which recirculation might occur, as seen in cooling towers for district heating and cooling uses such as cooling towers installed additionally near the existing cooling towers or buildings, or those provided with soundproof walls and the like. We have attempted to predict the occurrence of such recirculation by means of the numerical simulation, which has been greatly advanced in recent years.

まえがき

冷却塔の冷却方法は、冷却塔内部へ外気を導入し充填材部において、外気と被冷却水の直接接触による熱交換（顕熱、潜熱による熱交換）を行っている。したがって、冷却塔における交換熱量は、冷却塔へ流入する空気により変化する。冷却塔への流入空気温度、湿度を把握することが重要ではあるが、外気風向、風速・冷却塔周囲条件（冷却塔配列、壁など）などによる流入空気温度、湿度変化を考慮した設計法は確立されていない。

一方、冷却塔の設置場所は、既設冷却塔近くへの増設、冷却塔の周囲への壁の設置、また近年の都市再開発時の地域冷暖房用冷却塔においては、ビル近くへの設置など冷却塔から排出される高温多湿空気が自己の吸気面へ、あるいは他の冷却塔の吸気面へ流入（再循環）する可能性のある場所への設置計画が多い。

したがって、計画どおりの熱交換を行うためには、冷却塔周囲の空気流れを把握し、熱交換の阻害要因を考慮した冷却塔の設計が不可欠となってきた。

近年コンピュータの発達に伴い数値解析が発達し、流体力学においても数値シミュレーションが可能となってきた。当社において熱流体解析プログラム“STREAM”¹⁾により行った、冷却塔周りの空気流れに関する計算結果を次に紹介する。

1. STREAM の概要

基礎方程式

連続の式

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0$$

運動量保存式

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial u_j \partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + f - g_i \beta (T - T_{ref})$$

エネルギー保存式

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} + \frac{\partial u_j \rho C_p T}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} K \frac{\partial T}{\partial x_j}$$

乱流エネルギー・乱流消失率

$$\begin{aligned} \frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial u_i k}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G_s + G_T - \epsilon \\ \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial u_i \epsilon}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) \\ &+ C_1 \frac{\epsilon}{k} (G_s + G_T) (1 + C_3 R_f) - C_2 \frac{\epsilon^2}{k} \end{aligned}$$

ここに ρ : 流体密度
 β : 体膨張率
 ν : 動粘性係数
 T_{ref} : 流体基準温度
 f : 体積力
 C_p : 定圧比熱
 K : 熱伝導率
 g : 加速度
 k : 乱流エネルギー
 ϵ : 乱流消失率

添字は、Einstein の総和規約に従うものとする。差分化には移流項は風上差分、時間については後退差分とし、スタッガート格子によるコントロールボリューム法としている。計算は、半陰解法 (Semi-Implicit) を用いている。

2. 計算例

2.1 壁に囲まれた2列の冷却塔（第1図～第3図参照）
周囲を壁で囲まれた2列の冷却塔における再循環について検討を行った。第2図に速度ベクトル図を第3図に温度コンターを示す。数値計算あるいは、風洞実験による以外でも、第2図および第3図に示すように風上側の冷却塔より排出された高温の空気が風下側の冷却塔へ流入するであろうとの予測は容易と思われるが、風速に対する排気空気の風下側冷却塔への流入割合の予測は、容易ではない。また、再循環に関しての対策の有効性に関しての評価は全く予測しえないので、数値計算による予測を試みた。

計算結果は、計算モデルが実物と一致しないため、当然実測値と計算値には差があるものの、冷却塔吸気面の流入温度において、両者は比較的良好な一致をみた。また計算

結果は誤差を含むものの、冷却塔の冷却性能評価においては非常に有効であった。

2. 2 風上にビルのある冷却塔 (第4図～第5図参照)

第4図に示すように高層ビルと周りを壁で囲まれた冷却塔において、冷却塔からの排出空気の方角変更、壁の一部に開口部を設けることによる冷却塔への流入空気温度変化を推定し、冷却性能の変化の推定を試みたものである。

予測は、2.1と同様数値計算あるいは、風洞実験による以外上記の再循環の対策に対する効果の予測は困難である。計算より、排出空気の排出方角変更による効果より、壁に開口を設けることによる効果大との結果を得た。一般には、排出方角変更は比較的容易に行えるが、壁に開口を設けることは工事期間、費用共に要するため実行されにくい。計算結果に基づき開口を設ける工事が行われ冷却塔の冷却能力の改善が行われた。なお、ビルの風下の流れは、複雑で計算結果が実情を的確には表し得ないと思われるが、再循環改善の一評価法としては有効と思われる結果をえた。

2. 3 高層ビルに隣接する冷却塔 (第6図～第11図参照)

第7図に示すように、ビルと冷却塔が風向に対して平行位置にあるため、2.2の様なビル後流の複雑な流れはないものの、ビル風(剥離流等による風速加速など)の影響を受けることが予想される。さらに、冷却塔風上に煙突が位置するため、煙突からの排出される高温の排出ガスの影響の有無についても考慮する必要がある。

したがって、これら冷却塔に影響を及ぼすであろう要素を考慮し、冷却塔周りの流れを解析し冷却塔への影響(冷却塔への流入空気温度および冷却性能)について推定を試みた。

このように冷却塔に影響を及ぼすと考えられる要素の多い場合、数値計算あるいは風洞実験以外には評価法は無きに等しく、これらの方法を用いなければ、ビル風などの影響を過大あるいは過少評価する結果となると考えられる。

一方、数値計算においても、冷却塔の設置場所のごく近くのみを対象としさらに計算モデルは実物を簡略化して計算を行うため、実情を正確に表わすとは考えられない。したがって、冷却塔の冷却能力の評価時において誤差を考慮し評価する必要がある。

2. 4 既設冷却塔の近くへの建設 (第11図～第15図参照)

第11図に既設および新設冷却塔の位置を示す。図に示すように、新設冷却塔側より風が吹けば、新設冷却塔より排出された空気が既設冷却塔へ流入することは、容易に想像される。したがって、このような冷却塔配置は避けるべきではあるが設置場所が限られている場合、既設冷却塔への影響の最も少ない場所および、冷却塔規模の決定が必要となる。そのため位置および規模を決定すべく数値計算を行い、第12図に示すような冷却塔配置となった。第13図～第15図に示されるように既設冷却塔への影響がみられるが、冷却塔の規模(一基当たり)を小さくすれば設置面積が増加し、新設・既設冷却塔間が狭まるため、既設冷却塔へさらに影響を及ぼす。また設置面積が増すため、一列の配置が不可能となり二列配置となる場合、新設冷却塔内での再循環をも引き起こすこととなる。

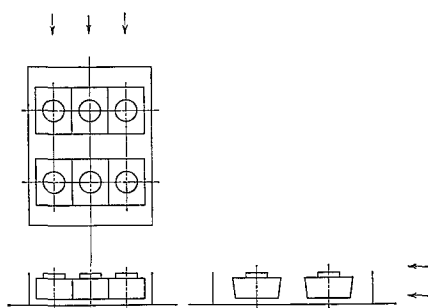
一方、規模を大きくする場合は、冷却塔重量・冷却能力・設置面積などの諸条件により制限されており、第11図の配置・規模となった。

数値シミュレーションを行うことにより既設冷却塔冷却能力低下を考慮した冷却塔新設計画が可能となった。

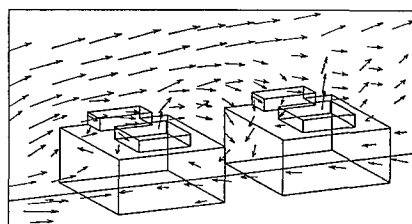
3. 数値計算による冷却塔再循環に関する予測評価

冷却塔の再循環(Recirculation, interference)に関する冷却性能への影響について、CTI(PFM-110)に記載されているが冷却塔の配置と風向に関し言及されているにとどまり、壁あるいは、隣接するビルによる影響は考慮されていない。したがって現在、冷却塔が設置される周囲条件とは異なるため有効な計算法に成りえない。

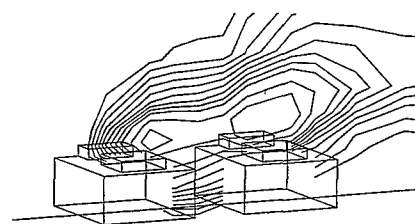
最も有効な方法は、冷却塔の吸排気を考慮した風洞実験による予測と思われる。ビル建設時には、環境影響事前評価(環境アセスメント)のため、風洞実験は行われているが、冷却塔の吸排気を考慮するには、冷却塔の排気空気の代わりにトレーサガスの使用、空気密度調整、トレーサガスの分析など装置、時間、費用を要するため、実施は難しい。数値計算による予測は、結果の精度について議論の余地を残しており、また計算機的能力、ビルなどの条件のモデル化時の簡素化、計算法などにより現実とは異なった結果となる可能性はあるものの、冷却塔の再循環に関しては最も簡便、かつ有効な方法と思われる。



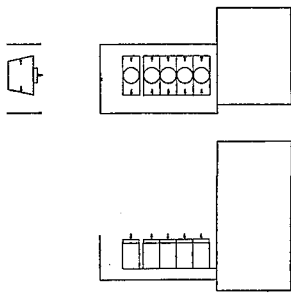
第1図 計算モデル (I)
Fig. 1 Simulation model (I)



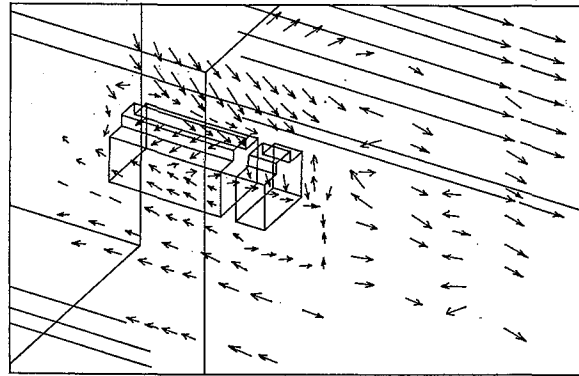
第2図 速度ベクトル
Fig. 2 Velocity vectors



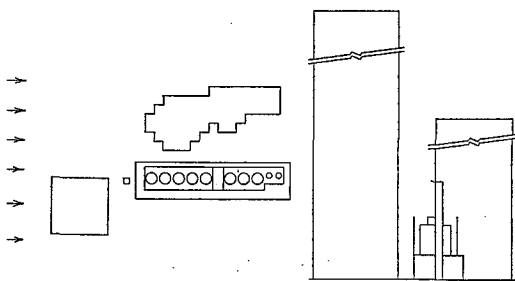
第3図 温度コンタ
Fig. 3 Temperature contours



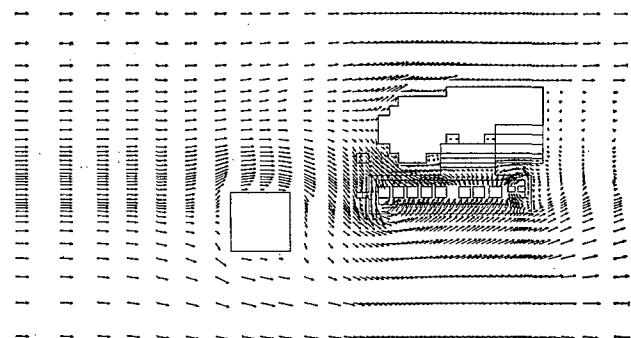
第4図
計算モデル (I)
Fig. 4
Simulation model (I)



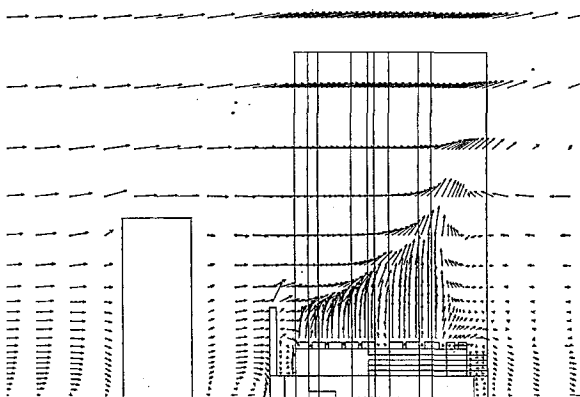
第5図 速度ベクトル図
Fig. 5 Velocity vectors



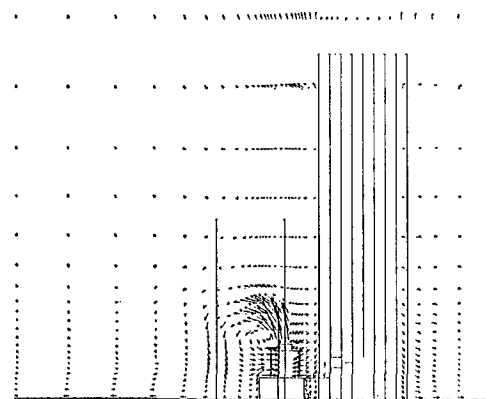
第6図 計算モデル (II)
Fig. 6 Simulation model (II)



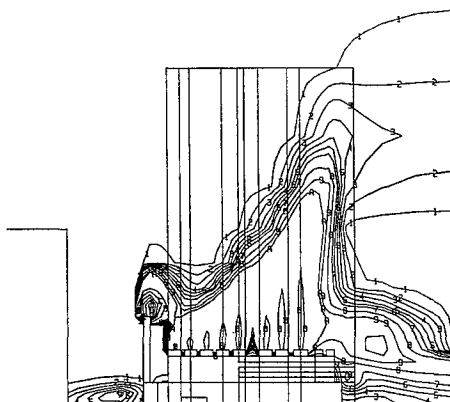
第7図 速度ベクトル図 (X-Y面)
Fig. 7 Velocity vectors (X-Y)



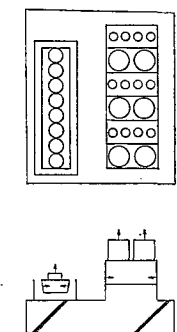
第8図 速度ベクトル図 (X-Z)
Fig. 8 Velocity vectors (X-Z)



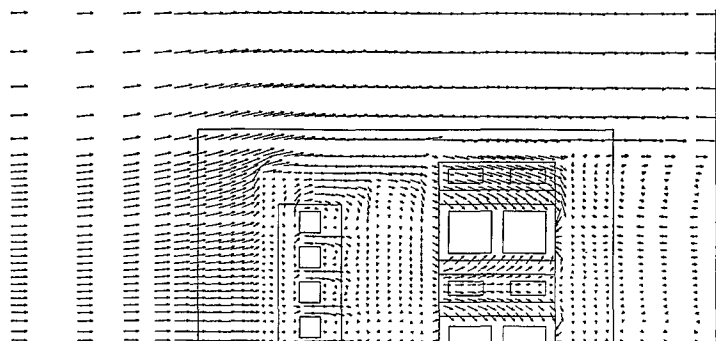
第9図
速度ベクトル図
(Y-Z)
Fig. 9
Velocity vectors
(Y-Z)



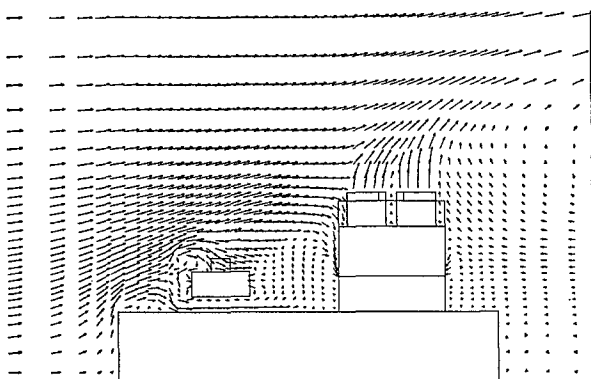
第10図
温度コンタ
(X-Z)
Fig. 10
Temperature
contours
(X-Z)



第11図
計算モデル
(IV)
Fig. 11
Simulation
model (IV)



第12図 速度ベクトル (X-Y)
Fig. 12 Velocity vectors (X-Y)



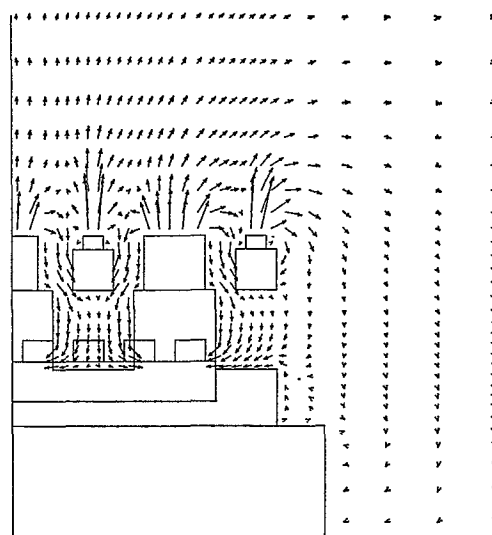
第13図 速度ベクトル (X-Z)
Fig. 13 Velocity vectors (X-Z)

むすび

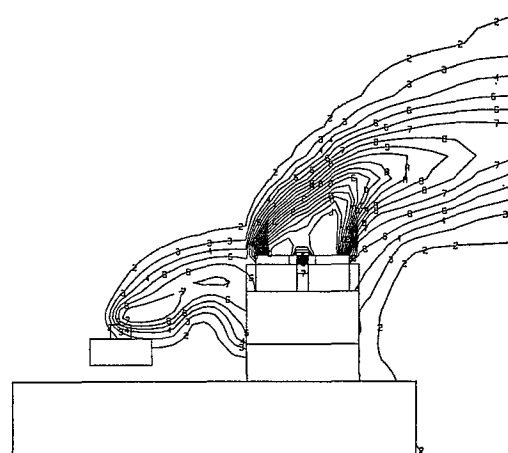
地域冷暖房の増加、冷却塔増設などにより冷却塔の再循環に関する検討の必要性はますます増加するものと予想される。したがって、今後さらに計算結果と実測との比較により、精度の良い再循環予測を推進する所存である。

また、数値計算法もさらに進歩し現実との整合性も良くなると期待される。

- 1) (株)ソフトウェア クレイドル



第14図 速度ベクトル
Fig. 14 Velocity vectors



第15図 温度コンタ
Fig. 15 Temperature contours

高分子凝集剤の機能ならびに選定と その使用例

Function and Selection of Synthetic Flocculants and their Application



神鋼ファウドラ・ケミカル(株)
及川 正 夫
Masao Oikawa
増田 暢 夫
Nobuo Masuda
光 上 義 道
Yoshimichi Mitsukami

According to the progress of colloid chemistry, surface chemistry and synthetic technology in chemical industry, many kinds of synthetic flocculants have been supplied in the market and used in various industry. However most portion of the synthetic flocculant is consumed in water, waste and sewage treatment. In this article, from the stand point of the environmental plant engineering and experiences, it is outlined how to select the best flocculant and set optimum operation condition of each plant including required chemicals.

ま え が き

用・排水処理における固液分離操作のための薬品として古くから硫酸アルミニウム、アルギン酸ナトリウムなどが使用されてきたが、1950年にアメリカのサイアナミッド社により、ポリアクリロニトリルの加水分解によって得られるポリアクリルアミドが、合成有機高分子凝集剤として実用化され始めた。以来無機系凝集剤と併せて、あるいは単独で合成有機高分子凝集剤（以下「高分子凝集剤」という。）が多方面で使用されるようになった。本報では、水処理を中心に高分子凝集剤に関して実務面に重点をおいて述べる。

1. 高分子凝集剤の分類と使用分野

天然産系も含めた高分子凝集剤の一般的化学名を第1表¹⁾に示す。高分子凝集剤はカチオン、ノニオンおよびア

ニオン系に大別される。カチオン系はジメチルアミノエチルメタクリレートとアクリルアミドの共重合体、あるいはポリアクリルアミドのマンニヒ反応物¹⁾などである。

ノニオン、アニオン系はアクリルアミド系が主流で陰イオン官能基としては、通常カルボキシル基が導入されている。その他としてポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレンオキシドなどがある。

1987年度の生産量はカチオン系高分子凝集剤の国内需要は11500トン、輸出は約1000トン、またノニオン・アニオン系は国内需要9500トン、輸出は約5500トンである。市場規模はメーカーレベルで230億円程度とされている。第2表にこれらの使用分野別割合を示す。第2表よりカチオン系では官需向需要が飛び抜けて多く、ノニオン・アニオン系では紙・パルプ関係が比較的使用量が多い。

第1表 高分子凝集剤
Table 1 Synthetic flocculants

Item Degree of polymerization	Ionicity	Flocculants
Medium molecular weight : ($10^3 \sim 10^4$) $\times$ (3~6)	Weakly anionic	Sodium alginate, CMC-Na
	Cationic	Polyethyleneimine Polyamine Poly-di-allyl-di-methyl ammonium chloride Chitosan Polycondensation product of hexamethylenediamine & epichlorohydrine
	Nonionic	Starch, Geratine
High molecular weight ($10^5 \sim 10^6$) $\times$ (3~6)	Anionic	Sodium polyacrylate
	Weakly anionic	Copolymer of acrylamide and sodium acrylate Partial hydrolysis product of polyacrylamide
	Cationic	Polyvinylimidazoline Polyalkylaminoacrylate Polyalkylmetacrylate Mannich reaction product of polyacrylamide
	Nonionic	Polyacrylamide Polyethyleneoxide

第2表 高分子凝集剤の適用分野と用途別割合
Table 2 Application field and percentage of synthetic flocculants

Application field	Cationic		Nonionic/Anionic	
	%	use	%	use
Municipal/Community waste treatment	72	Settling Dewatering	—	—
Paper & Pulp Industry	9	Wastes Save-all Filler-retension	30	Wastes Save-all Filler-retension
Civil works & architecture	—	—	20	Settling Dewatering
Chemical Industry	7	Settling Dewatering	12	Settling Dewatering
Food processing plants	7	Dewatering	—	—
Steel mills	—	Settling Dewatering	6	Settling Dewatering
Metal industry without steel	—	—	5	Settling Flotation Dewatering
etc: Other various industrial effluents	5	Flotation Settling Dewatering	27	Flotation Settling Dewatering
Total	100		100	

2. 高分子凝集剤の機能

希薄懸濁液中の粒径1ミクロン(μ)(=1/1000 mm)程度の粒子は重力場では極めて沈降しにくい。界面化学における厳密な定義とは少しずれるが、実務的には1 μ 以下の粒子をコロイドと定義して対応するのが水処理技術的には妥当と考えられる。粒径1 μ 程度以下の粒子は水中に在って、いわゆる電氣的二重層を形成し、表面に電荷をもつため相互に反発するとともにブラウン運動を行っている。このため粒子同士が集合し、凝集してフロックを形成し、急速な沈降により自然に固液分離が行われることは極めて困難である。この固液分離操作を容易かつ迅速に行うために、従来からの硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、塩化鉄、硫酸鉄などの無機凝集剤に加えて、種々の高分子凝集剤が開発されてきた。高分子凝集剤の使用効果としては次のような項目が挙げられる。

- (1) 無機凝集剤のみでは処理困難な懸濁液の固液分離操作を可能とする。
- (2) 無機凝集剤ほどアルカリ剤を必要とする場合が少ない。
- (3) 無機凝集剤使用時よりもスラッジ生成量が少ない。
- (4) スラッジの脱水性が向上する。
- (5) スラッジの埋め立て、あるいは焼却が容易になる。
- (6) 無機凝集剤使用時に比べて陰イオンの増加が少ない。

一般に水中のコロイド粒子は前述したように電気二重層を形成し表面がマイナスに帯電している場合が多い。この電位をゼータ電位という。例えば水中のカオリン粒子のゼータ電位は pH 7 付近で $-20 \sim -25$ mV を示す²⁾。これに凝集剤を添加し、ゼータ電位を ± 10 mV の範囲に高めると、良好なフロックが生成し固液分離が行われる²⁾。すなわち凝集剤の重要な機能の一つは「粒子表面電荷の電荷中和作用」である。

他の一例として、自家発電用工業用水の前処理においてポリ塩化アルミニウムとノニオン系高分子凝集剤を併用して凝集沈殿ろ過処理を行っていた際、ノニオン系高分子凝集剤の添加量を低減していくと、イオン交換装置に全く問題がないのにボイラ缶水中のシリカが次第に増加し、この高分子凝集剤の添加量を元に戻すと、ボイラ缶水中のシリカ濃度が低減するという現象がみ

られた。これは凝集沈殿ろ過処理によって微細なコロイドシリカ³⁾の除去効果がノニオン系高分子凝集剤の添加量に左右されることを示している。これは明らかに高分子凝集剤のもう一つの重要な機能である「コロイド粒子に対する橋かけ作用」である。第3表に代表的な高分子凝集剤の構造式を示す⁴⁾。

3. 高分子凝集剤の安全性と使用法

人類が合成したものであらゆる面からみて完璧に安全と

第3表 代表的な高分子凝集剤の構造式

Table 3 Chemical structure of typical synthetic flocculants

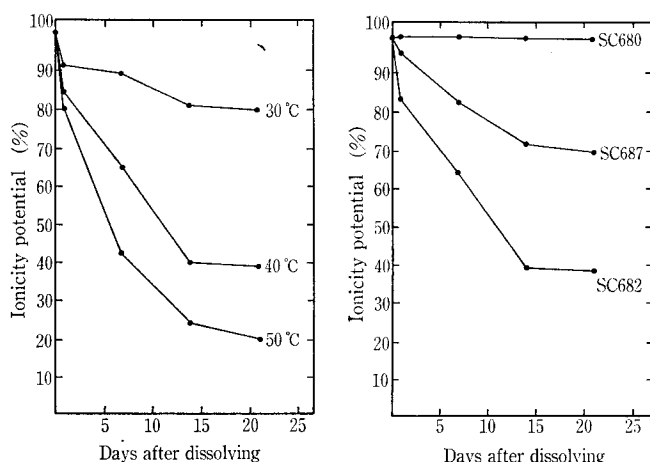
A. Cationic polymer					
Type	Polymer	Chemical structure	Electric charge	Molecular weight	Appearance
Polymerization type	Polyaminoalkyl (meta)acrylate	$\sim\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}'}{\text{C}}}\sim$	$\sim$ medium	$(3\sim6) \times 10^4 \sim 10^6$	Powder (liquid)
	Polyvinyl-pyridine-halide	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{N}^+\text{R} \quad \text{X}^-}{\text{CH}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Polydiaryl-ammonium-halide	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{N}^+\text{R} \quad \text{X}^-}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
High molecular compound type	Polyaminomethyl-acrylamide	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CONHCH}_2\text{N}^+\text{R}}{\text{CH}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Polyvinyl-imidazoline	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{N} \quad \text{NH}}{\text{CH}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Chitosan	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{OH} \quad \text{NH}_2}{\text{CH}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
Condensation type	Ionen group	$\sim(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{R}-(\text{CH}_2)_m\text{N}^+\text{R}'\sim$	$\sim$ high	$(3\sim6) \times 10^3 \sim 10^4$	Liquid
	Epoxyamine group	$\sim\text{N}^+\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
B. Anionic polymer					
Polymerization type	Sodium poly-acrylate [Copolymer of acrylamide-sodium acrylate]	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{COO}^-\text{Na}^+}{\text{CH}}\sim$	Low~High	$(3\sim6) \times 10^4 \sim 10^6$	Powder (liquid)
High molecular compound type	Partial hydrolysis product of polyacrylamide	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{COO}^-\text{Na}^+ \quad \text{CONH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
	Methylated poly-sulpho-polyacrylamide	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CONHCH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+}{\text{CH}}\sim$	-ditto-	-ditto-	-ditto-
C. Nonionic polymer					
Polymerization type	Polyacrylamide	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}\sim$	—	$(3\sim6) \times 10^5 \sim 10^7$	Powder (Liquid)
Polymerization type	Polyethylene-oxide	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\sim$	—	$(3\sim6) \times 10^6$	Powder
Condensation type	Urea-formalin complex	$\sim\text{CH}_2\text{NH}\overset{\text{O}}{\text{C}}\sim\text{NH}\sim$	—	$(3\sim6) \times 10^3$	Liquid

言いきれぬ物質は少ない。特に長期にわたりボディーコンタクトのある物質には注意が必要である。第4表に各国における高分子凝集剤の規制値を示す⁴⁾。日本においても浄水処理に高分子凝集剤を用いる研究は行われているが⁵⁾、現状では、第4表のオランダの場合に準じていると考えてよい。

高分子凝集剤には、2項で述べたような使用上の多くのメリットがあるが、使用に際しては、排出に関する法的規制だけではなく、技術的にも次のような点に注意を払う必要がある。

- (1) 高分子凝集剤は文字通り高分子であるので、無機凝集剤ほど溶解操作が容易でない。溶解時そのまま粉になら

SHINKO-FLOC SC-682: 0.2% SHINKO-FLOC SC-680/SC-682/SC-687: 0.2%
Solution temp.=40 °C



Note: Measurement of ionicity potential; by means of colloidal titration. Calculation of ionicity potential=[(Ionicity potential)/(Ionicity potential at start of dissolving)]×100

第1図 カチオン系高分子凝集剤における溶液中のイオン性保持率

Fig. 1 Degradation of cationic ionicity of the dissolved flocculants

第4表 各国における高分子凝集剤の規制値

Table 4 Regal regulation regarding synthetic flocculants in some countries

Country	Bureaus	Flocculants	Regulation in flocculant quality	Regulation in use	Cf.
Japan	Ministry of Health & Welfare MITI	Polyacrylamide Polyacrylic acid Copolymer of acrylamide and acrylic acid	Content of acrylamide; less than 0.05 % Cadmium ; less than 2 ppm Lead ; less than 20 ppm Mercury ; less than 1 ppm	Use is restricted in sludge treatment; Conc. of acrylamide in waste water shall be less than 0.01 ppm (Temporary regulation)	1973 May
United Kingdom	Department of the Environment	-ditto-	Content of acrylamide; less than 0.05 %	In tap water treatment ; mean concn. < 0.5 ppm ; max. concn. < 1.0 ppm	‡
U.S.A.	Environmental Protection Agency	-ditto-	Content of acrylamide; less than 0.05 %	In tap water treatment ; max. concn. < 1.0 ppm	‡
	Food & Drug Administration	Polyacrylamide Partial hydrolysis resin of polyacrylamide, Copolymer resin of acrylamide & acrylic acid	Content of acrylamide; less than 0.2 % Content of acrylamide; less than 0.05 %	Rinse for vegetables & fruits < 10 ppm For juice containing cane or beet sugar ; less than 5 ppm(wt)	(‡ Column ; Use of some cationic polymers has been admitted)
U.S.S.R.		Partial hydrolysis product of polyacrylamide	Content of acrylamide; less than 0.22 %	Residual polymer in tap water < 2 ppm	
Netherlands	The use of synthetic flocculants has not authorized. Therefore they have not applied in drinking water treatment.				

ないよう溶解濃度、攪拌機動力の仕様に留意するとともに注入ポンプのサクションならびにデリバリー配管にも配慮が必要である。溶解濃度の一例を第5表に示す。

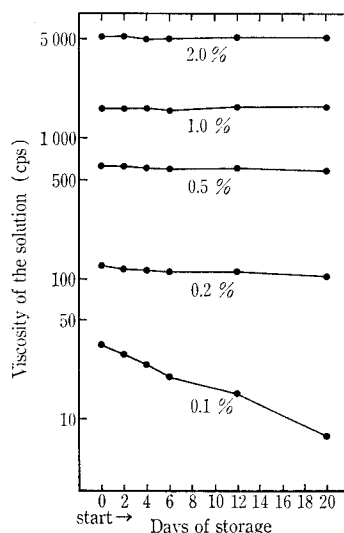
- (2) 高分子凝集剤は溶解後加水分解をし性能が低下する。その性能は、イオン性保持率あるいは、溶解液の粘度で表わされる。また加水分解は水温ならびに溶解濃度に左右される。理想的には長期間にわたりイオン性保持率、粘度ともに初期値を維持させたい。現実には第1, 2図に示すように経時劣化をする。したがって使用量と溶解槽設置条件を判定して溶解設備を計画するべきである。

4. 高分子凝集剤の選定

用排水処理で使用される固液分離装置は大別して次のように区分できる。

- (1) 液の清澄処理装置、例えばクラリファイアー、プレ

SHINKO-FLOC: SC-685; ambient temperature



第2図 高分子凝集剤の溶解時濃度による水溶液の経時粘度変化

Fig. 2 Viscosity change of the solution containing synthetic flocculants depending upon flocculant concentration and storage term.

シビテーター、シックナーなど。

- (2) スラッジの脱水処理装置、例えばベルトプレス、フィルタープレス、遠心脱水機など。

固液分離操作では効率と経済性の面から目的に合った装置と凝集剤の選定が重要である。

特に適切な高分子凝集剤を選定することにより、処理装置の機能を一段と効果的に発揮させることが可能となる。

高分子凝集剤の選定にあたっては、固液分離の目的ならびに装置を十分に考慮し、採用を計画している装置または使用している装置に応じた試験方法で検討し、実機で再確認するのが最も確実である。

単に水質あるいはスラッジの分析値より凝集作用における性状を把握して適切な高分子凝集剤を選定することは不可能に近い。

特にスラッジ脱水における性状把握は難しいので、経験に基づく知見を蓄積し、高分子凝集剤選定作業の参考とすることも重要である。

高分子凝集剤選定には単に添加量と効果の関係ばかりでなく、攪拌条件、添加順序なども検討する必要がある。

高分子凝集剤を選定する際の試験方法⁶⁾を第6表にZeta meter, C.S.T. meter を写真1, 2に示す。

5. 高分子凝集剤の使用例

清澄処理ではラボテストによって得た結果を実機に適用

第5表 高分子凝集剤溶解条件 (シンコーフロック)

Table 5 Dissolving condition of synthetic flocculants: (SHINKO-FLOC)

Product No.	Ionicity	pH range (Available)	solution pH (0.2 %)	Viscosity (0.2 % : cps at 25 °C)	Molecular weight (×10 ⁴)	Dissolving concn. (%)
S C-688	Strongly cationic	3~10	3~6	150	400	0.1 ~0.3
S C-670	Strongly cationic	1~10	4~6	90	200	0.1 ~0.3
S C-670H	Strongly cationic	3~10	4~6	120	300	0.1 ~0.3
S C-685	Medium cationic	3~10	3~6	150	500	0.1 ~0.3
S C-687	Medium cationic	1~10	3~6	120	400	0.1 ~0.3
S C-645	Medium cationic	4~ 9	4~6	70	460	0.1 ~0.5
S C-681	Weakly cationic	3~10	3~6	70	900	0.1 ~0.3
S C-661	Weakly cationic	3~10	3~6	40	1 000	0.1 ~0.3
S N-104	Nonionic	3~10	(0.1 %) 5~7	(0.1 %) 20	1 300	0.05~0.2
S N-104	Nonionic	3~10	(0.1 %) 5~7	(0.1 %) 10	1 000	0.05~0.2
S A-250	Strongly anionic	5~12	(0.1 %) 7~9	(0.1 %) 140	1 300	0.05~0.2
S A-220	Medium anionic	5~12	(0.1 %) 6~8	(0.1 %) 100	1 700	0.05~0.2
S A-297	Weakly anionic	4~10	(0.1 %) 6~7	(0.1 %) 40	1 500	0.05~0.2

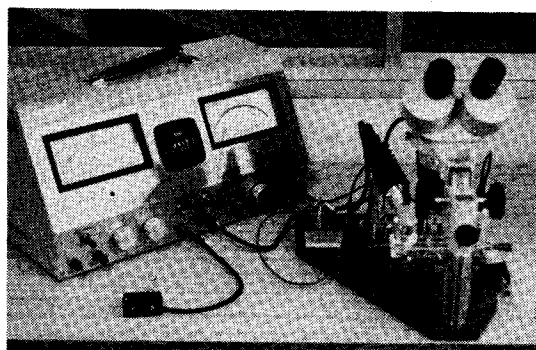


写真1 ゼータメーター

Photo 1 Zeta meter

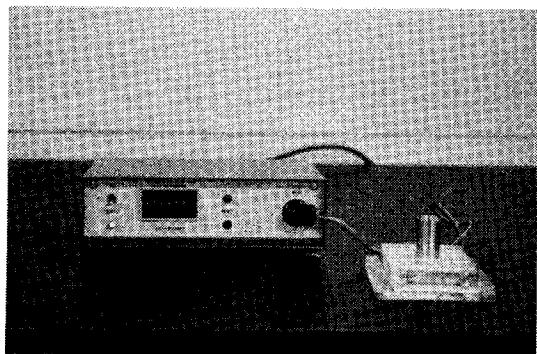


写真2 C.S.T. 計

Photo 2 C.S.T. meter

第6表 凝集/脱水試験法

Table 6 Coagulation/Dewatering testing methods

Testing method	Measuring/Analysis item	Application field process
Zeta meter	Electrostatic potential of particle double layer Streaming potential	Coagulation Settling Filtration
Jar test	Floc properties by coagulation & settling Analysis of supernatant	Clarification Coagulation Thickening
Cylinder test	-ditto- Settling velocity	-ditto-
Floation test	Floc properties by floation Analysis of scum and treated water Scum floating rate	Floation
Capillary suction time	Separation rate of water from sludge	Pre-treatment for dewatering of sludge
Leaf test (Buchner test)	Filtration rate Filtrate volume Exfoliation & water content of cake Analysis of filtrate	Vacuum filter Filter press
Centrifugal dewatering test	-ditto-	Dewatering centrifuge
Gravity filtration test	Sludge concentration rate by gravity	Sludge concentration
Filter cloth test	Cake formation Cake properties Cake exfoliation	Belt press filter Screw press filter

第 7 表 実装置における高分子凝集剤の銘柄変更例

Table 7 Examples of flocculant alternation at field test run

—Comparison of laboratory test to field test run—

Process	Waste/Sludge	Treatment purpose	Preliminary selection	Alternative flocculant	Comments
Steel mill	Acid rinse waste	Settling Dewatering	SHINKO-FLOC SA-210	SHINKO-FLOC SN-104	Kind of the flocculant was alternated from medium anionic type to nonionic type in order to increase dewatering effect.
Food industry	Activated sludge	Dewatering	SHINKO-FLOC SC-688	SHINKO-FLOC SC-688H	To improve cake exfoliation, potential of cationic ionicity was increased.
Chemical industry	Chemical waste	Settling Dewatering	SHINKO-FLOC SA-295	SHINKO-FLOC SA-200	To improve poperties of raw sludge, supply of PAC was increased to the thickener. Consequently, anionic ionicity of the flocculant was increased.
Municipal waste	Activated sludge	Dewatering	SHINKO-FLOC SC-688	SHINKO-FLOC SC-688H	In order to match seasonal fluctuation of raw sludge properties, cationic ionicity was increased to the highest grade.
Night-soil plant	Activated sludge	Dewatering	SHINKO-FLOC SC-689	SHINKO-FLOC SC-688H	-ditto-

した場合、高分子凝集剤の銘柄変更を要する場合は少ない。ただし実機での効果がラボテストの結果と異なる場合には実装置での攪拌効果を十分に検討する必要がある場合が多い。

一方スラッジ脱水ではラボテストの結果を実機に適用する場合、高分子凝集剤の銘柄を変更せざるを得ないケースが時々生じる。

この原因としては凝集攪拌条件のラボテストと実装置の差異、あるいは脱水対象スラッジの質的变化などが考えられる。

凝集槽における攪拌の目的はスラッジと凝集剤を混合攪拌し、均質かつ強固なフロックを形成させることにある。

攪拌力が不足の場合は凝集不十分となり、固形分回収率の低下及び脱水ケーキ含水率が上昇しケーキ性状が悪化する。

反対に攪拌力が強すぎた場合には凝集フロックの破壊により凝集性、沈降性、脱水性などが低下する。

用排水処理より発生するスラッジは工場排水では生産品目の変化など、下水処理では季節的な影響を受けて予想以上の質的変動が起こる場合がある。このような場合には、再度ラボテストと実機での検討を行ない銘柄の再選定を実施する。第 7 表にラボテストと実機運転で変更した例を示す。

む す び

コロイド化学、界面化学、有機合成化学などの発達によ

り出現した合成高分子凝集剤は、用排水処理、スラッジ脱水処理の分野においても固液分離操作の面で飛躍的な発展をもたらした。

現在高分子凝集剤の銘柄は、多くの製造メーカーにより開発、製品化され多品種に及んでいる。

用排水処理、スラッジ脱水処理をより合理的、経済的に行うためには、高分子凝集剤を効果的に使用することが肝要である。

高分子凝集剤の選定にあたっては、経験的に蓄積したノウハウをベースにしたラボテストと同時に実機による確認が必要である。既設設備の場合、高分子凝集剤の選定と同時に凝集槽滞留時間、攪拌能力及び高分子凝集剤の溶解方法（特に高分子凝集剤溶解濃度）を検討する必要がある。

高分子凝集剤は使用量の増加と共に、より効果的な製品、より取扱い易い製品の開発が進められている。

高分子凝集剤の機能向上と同時に適切な選定と使用法のソフト開発も水処理メーカーに課せられた課題である。

〔参考文献〕

- 1) 大森英三：高分子凝集剤，(1981)，高分子刊行会
- 2) 園欣弥ほか：工業用水，第143号（1970），p. 36～41
- 3) 池田泰三，ほか：工業用水，第94号（1966），p. 36～40
- 4) 永澤 満，ほか：高分子水処理剤，(1985)，地人書館
- 5) 国包章一，ほか：第39回全国水道研究発表会講演集（1988），p. 98～106
- 6) W. W. Eckenfelder, Jr: INDUSTRIAL WATER POLLUTION CONTROL, (1966), McGraw-Hill, Inc.

社内ニュース TOPICS

ステンレス製化工機生産を播磨に集約

Production line of stainless steel products concentrates in Harima

神鋼ファウドラーは18日、10月をメドにステンレス製化工機を生産を播磨工場（兵庫県加古郡播磨町新島19）に集約すると発表した。生産増強・合理化、コストダウンを狙い。

同社の化工機部門は、ステンレス製とガラスライニング製の重合機など化学機器・装置、醸造用機器を製造。このうちステンレス製品については、これまで大型機器・装置を播磨工場、中小型機器を神戸の本社工場で分担生産してきた。しかし設備や技術の重複を避け、生産合理化とコストダウン、とくに円高に対処して海外市場での価格競争力を強化するため工場を統合することにしたもの。

計画によると、播磨工場（敷地 98 500 m²、既設工場 5 600 m²）内に床面積7 800 m²の新工場を建設する。新鋭設備の導入など既存部分を含めて生産システムを一新し、工場内搬送システムの合理化と製品の高付加価値化を図るもの。これによってステンレス製化工機を生産能力は約4割増の年間250台（40 000ℓ重合機換算）になる。

日刊工業新聞（'89.1.19）

重層式冷却塔を拡販——地域冷暖房システム用30%省スペース化

Double-deck cooling tower for district heating & cooling system can reduce space more than 30%

神鋼ファウドラーは、省スペースで低ランニングコストを実現した重層式冷却塔を開発、本格的な受注活動に乗り出す。従来の大型冷却塔を2段に重ね合わせるもので、設置面積を30%低減できる。また大口径の高効率を採用することから、動力減少も実現している。同社実験センターで実証試験を行い、良好な結果を得たことから今年度から本格受注活動を展開する。すでに千葉・幕張メッセ向け地域冷暖房システム用の冷却塔を東京ガスから第1号機を受注した。同社では地域冷暖房システム市場、工場分野に普及を図る。

地域冷暖房システム構想が首都圏を中心に活発化してい

る。大型冷却塔は同システムに不可欠な装置だが、設置面積が大きく省スペース化ニーズが増加している。

同社は3年前から同システムの開発に着手、テストを進めてきたもの。重層式冷却塔は独立した冷却塔を上・下層に積み重ね、共用の送風機を最上部に設けた形をとっている。システムはシンプルな構造で省スペース化、ファン動能力の確認などデータ取りを終了している。すでに第1号機を62年3月に東京ガスから受注した、冷却塔6基、合計8 000冷凍トンのうち、重層式冷却塔は2基（1 500冷凍トン×2基）で、幕張メッセ向け地域冷暖房システムに導入する。受注金額は数億円。

同社ではプレート熱交換器を用いたクローズドシステムと組み合わせて、冷却塔システムを売り込む。一次冷却水（被冷却水）をクローズド化し、湿式冷却塔系の冷却水（二次冷却水）とはプレート熱交換を用いてコンタミの少ない、省メンテナンスを実現するもの。設備投資が活発な石油関連市場、紙パルプ、食品など売り込むとともに、地域冷暖房システムへも普及を図る。

化学工業日報（'89.4.6）

小型で熱効率高い——高粘性流体用熱交換機

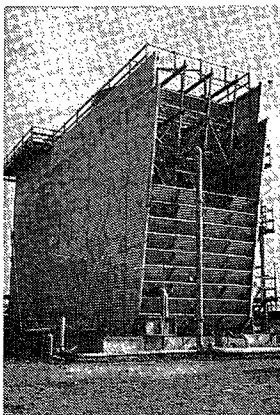
FRYTHERM compact and efficient heat exchanger for high viscous product

神鋼ファウドラーは28日スイス・フリーマ社製の高粘性流体用熱交換機「フリサーム」を輸入販売すると発表した。

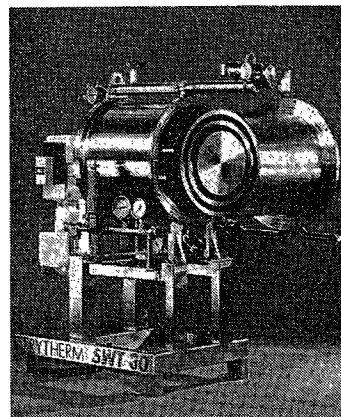
設置面積が従来の3分の1ですむほか、加熱・冷却時間も約30%短縮できる連続式熱交換機。食品、医薬品メーカーなどに初年度10セット1億円の売り上げを見込んでいる。

「フリサーム」は、フクレパー翼を内蔵した同心円筒を組み合わせた多重構造。従来の熱交換機がシリンダーと軸から構成されているのに対し、コンパクトであるほか、有効伝熱面積が大きい。

冷却すると粘度が増大する製品や、冷却面で固まってしまう製品に対して効率のよい熱交換機として設計されており、回転するスクレーパー翼により製品の冷却（加熱）と混合が一度にできる。



実験冷却塔
Test tower



フリサーム
FRYTHERM

同社は昨年、フリーマ社と契約し、湿式破砕機「コロイド・ミル」、湿式微粒化機「コランダム・ミル」、真空乳化プラント「VME」を代理店販売してきた。

「フリザーム」は、5月8日から東京・晴海で開かれる「'89国際食品工業展」へ出展する。

日刊工業新聞（'89.4.29）

最大規模のABCシステム——信越化学工業から受注

The largest ABC System to be delivered for Shinetsu Chemical Co., Ltd.

神鋼ファウドラーはこのほど、国内最大規模の固定床式嫌気性廃水処理設備、ABCシステムを信越化学工業から受注し、同社直江津工場に納入することを明らかにした。受注額は4億円で、今月試運転ののち引き渡しの予定。

ABCシステムは、ABリアクター（メタン発酵槽）内部に嫌気性バクテリアを高濃度に保持し、有機的に浄化処理するもの。活性汚泥法に代表される好気性処理のように酸素を供給する必要がなく電力費を大幅に削減できるうえ、発生する余剰汚泥の量も好気性処理の約5分の1であるため、汚泥処分費を含めて廃水処理に要する運転費用を軽減できる。しかも発生するメタンガスをボイラーなどとして有効利用できる創エネルギー型システムであるなど多くの優れた特長をもつ。開発以来国内のみならず、世界的にも注目され、既に約20基の納入実績を有している。

今回信越化学に納入するシステムのABリアクターは固定床式としては国内最大規模のもので、同社のノウハウを駆使した極めて性能の優れた内容となっている。

同社では、今後とも国内外での経験、実績を基に石油化学、製薬、食品、紙パルプなどの分野に向け積極的に拡販していく考え。

水道産業新聞（'89.5.22）

展示会

Exhibition

'89 国際食品工業展

The International Food Machinery Exhibition

（社）日本食品機械工業会主催による国際食品工業展は、

5月9日から11日の4日間、東京・晴海の国際見本市会場で開催された。

この展示会は、食品の製造から加工、調理、保存などにいたるプロセスの最新機械、設備を一堂に展示する食品業界では最大のもので、12回目となった今回は国内外の402社が出展、期間中66,473名の来場者があった。

当社は初参加であった昨年に引き続いて出展。

テーマを「自然の力と人の技」として掲げ、販売契約を結んでいるスイス・FRYMA社の各種ミル、乳化機、熱交換機を中心に化工機事業部の幅広い製品メニューを展示した。

各種ミルによる実演は来場者の関心を集め、本年2月に本社工場内に設置された「食品テストルーム」でのテストの依頼も相次いだ。

従来、食品分野への実績はグラスチール製品を中心としたアルコール飲料用の機器が主力であったが、今後は化学・医薬品分野で培った当社の高い技術力と多彩な製品群がますます高度化し多様化する食品工業界に大きく貢献することが期待される。

10月から「神鋼パンテック」に社名変更

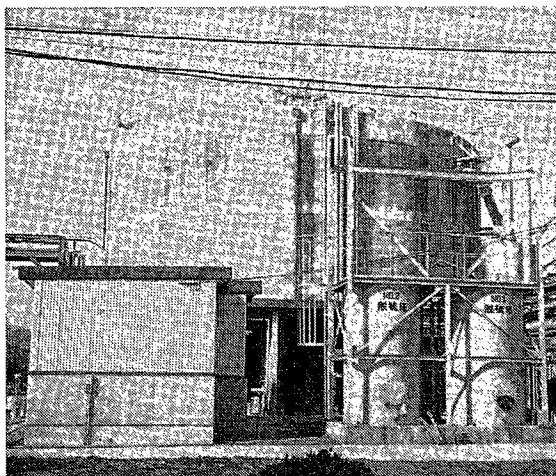
Company's name "Shinko Pantec Co., Ltd." will start on October 9.

産業機械メーカー「神鋼ファウドラー」は31日、社名を「神鋼パンテック」に変更すると発表した。新社名は10月9日から実施する。

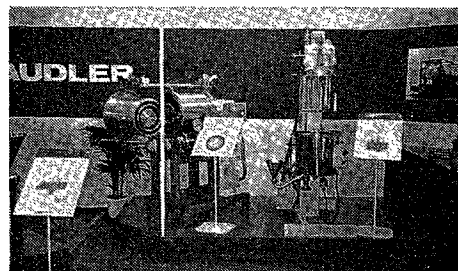
同社は1954年、米国の化学機器メーカー「米国ファウドラー」社と神戸製鋼所が共同出資して設立した。米国ファウドラー社の持ち株を神戸製鋼所がすべて買収したことや、来年末に技術の提携の期限が切れることから社名を変更する。新社名は神鋼はそのままにし、「すべて」を意味する「PAN」とテクノロジーを略した「TEC」を組み合わせた。これに合わせ、関連5社も社名を変える。

また、同社は西原社長が退任し、川口正・神戸製鋼所常務取締役（59）を新社長に内定、6月29日の取締役会で選任する予定。

毎日新聞（'89.6.1）



ABCシステム
ABC System



↑
← 当社小間
Shinko-Pfaudlers
exhibition room