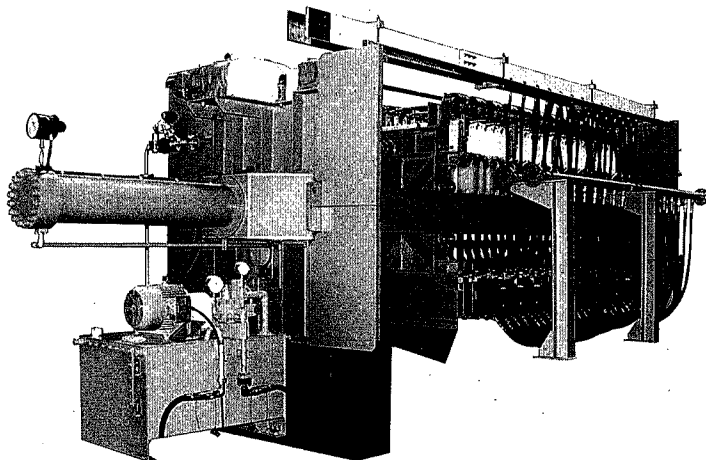


目次

CONTENTS

- | | | |
|----|--|---|
| 1 | ＝神鋼パテック株式会社 社名変更並びに創立35周年記念講演抄録＝
攪拌技術の進歩と展望 | Progress and Future of Mixing Technology |
| 8 | 機能性ガラスの利用 | Utilization of Functional Glass |
| 13 | A B C 運転支援エキスパートシステムの開発 | The Development of the Expert System for ABC Operation |
| 18 | ビール製造工場廃水における A B C システムの適用 | Application of ABC System for Brewery wastewater Treatment |
| 22 | 「シグマディッチシステム」の実績紹介 | Introduction of 「Sigma-Ditch System」 |
| 28 | 電気浸透式加圧脱水による上水汚泥の農業利用に関する検討 | Study on Agricultural Use of PED Sludge Cake Generated from Water Purification Plants |
| 33 | ゴールド E P | Gold EP |
| 38 | 還元雰囲気中におけるガラス成形用型材の評価 | Estimation on Glass Shaping Mold in Reducing Atmosphere |
| 44 | <u>新製品紹介</u> G L 製機器アクセサリーの改良 | New Advanced Accessories for GL Reactors |
| 47 | 乾湿併用形冷却塔の紹介 | Wet and Dry Cooling Tower for Airport |
| 50 | 社内ニュース | TOPICS |



〈写真説明〉

上水汚泥の処理施設は更新期を迎え、従来の薬注脱水法から無薬注脱水法を採用する方向に移行しつつあります。そのため処理能力の低下や汚泥の季節変化への対応が大きな課題となっています。当社の開発した電気浸透式加圧脱水機（スーパーフィルトロン）は電気浸透の力によって、大幅に処理能力アップができ、汚泥の季節変化にも対応できることが実証され、画期的な脱水機として注目されています。

Most dehydrators of potable water treatment plants in Japan were constructed in around 1975 and their life is almost expiring. The replacement plans require new dehydrators to be ones with higher treatability and which can meet the seasonal quality fluctuation of the sludge without chemical feed.

The "Super Filtron" (pressurized electroosmotic dehydrator) has attracted industry's attention as an innovative dehydrator by meeting these requirements with the force of electroosmosis.

攪拌技術の進歩と展望

Progress and Future of Mixing Technology



(米) Mixing Equipment 社
混合技術担当副社長 工学博士
ジェームス・Y・オールドシュー
James Y. Oldshue, Ph. D.
vice president, mixing technology
Mixing Equipment Company



抄録：技術開発本部
菊池 雅彦
Masahiko Kikuchi

The ultimate goal of fluid mixer is a satisfactory process result so that the design for the mixer become very important. However, there are many different mixing processes in the area of fluid mixing and each category has its own scale up rules, general process requirements and operating experience so that it is not possible for one or two separate rules to express the scal up requirement of all the various mixing criteria.

In this lecture, new scale up rule for fluid mixer was introduced which applicate new consepts for mixing so-called micro mixing and macro mixing.

1989年10月9日および11日、Oldshue 博士を迎え“社名変更並びに 創立 35 周年記念講演会”を開催しました。Oldshue 博士は現在 (米国) Mixing Equipment 社副社長の要職にあり、また、AIChE (米国化学工学会) 会長などの世界的技術専門機関の委員長を歴任され、化学工学全般、特に攪拌混合分野で活躍されております。

今回は、「攪拌技術の進歩と展望」と題して攪拌装置のスケールアップ、パイロット設備技術、および新しいタイプの攪拌翼など攪拌技術の最近の進歩について講演いただきました。本稿はその講演内容の抄録であります。

まえがき

攪拌の目的は最終的に満足な混合結果を得ることであり、そのためにどのような種類の攪拌翼形式を用いるかが問題になる。例えば、高い剪断速度が必要な場合には放射流型インペラを、またブレンディングやサスペンションのように大きな吐出流量を必要とする場合は軸流型、プロペラ型もしくは後で説明する Fluidfoil タイプの攪拌翼が用いられる。

攪拌操作は、大きく分類すると第1表に示すように、物理的な操作と化学的な操作(物質移動的な操作)に分類でき、それぞれの操作に対して固有の攪拌技術がある。ここでは、どのようにして攪拌機をこれらの操作に対して適用していくかについて、バイオリアクタ用の攪拌機を例として取り上げ、リアクタに要求される様々な性能を攪拌により、どのようにコントロールできるか、特に気-液分散と物質移動について説明する。

1. 攪拌機設計について

1.1 攪拌翼と剪断速度

流体運動において、速度勾配が剪断速度として表される。一般的に、流体が剪断速度のない一様な速度プロファイルで運動することは可能ではあるが、機械的混合装置を有する攪拌槽内ではまれである。好気性バイオリアクタで従来から用いられている放射流型のフラットプレートタービンの場合、攪拌翼近傍では写真1に示すようなフローパターンが形成されている。このような攪拌翼吐出流(乱流)の流速を測定すると、第1図のような吐出流速のパタ

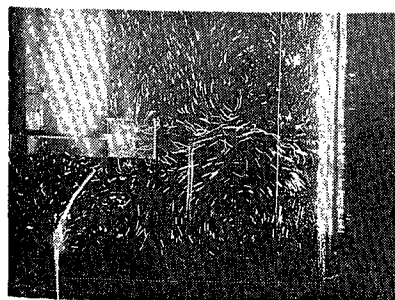
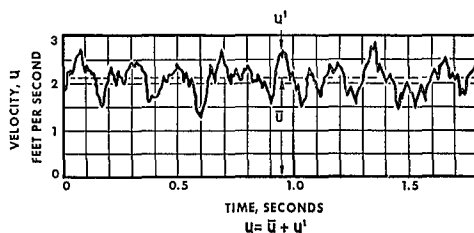


写真1 攪拌翼近傍の流れ(乱流)
Photo.1 Flow in the impeller region (Turbulent)

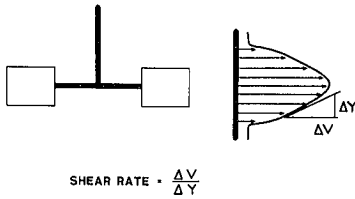


第1図 攪拌翼吐出流速測定例
Fig.1 Typical pattern of a velocity scan

第1表 混合プロセス分類

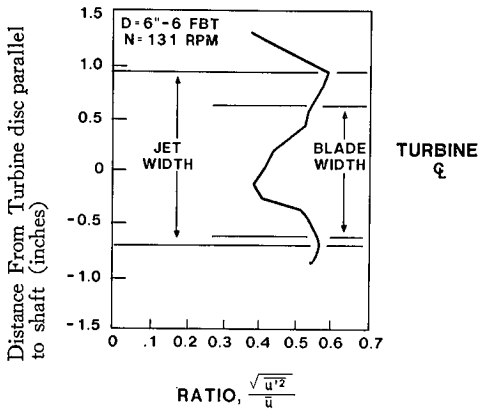
Table 1 Classification of mixing processes

Physical processing	Application classes	Chemical processing
Suspension	Liquid-Solid	Dissolving
Dispersions	Liquid-Gas	Absorption
Emulsions	Immiscible liquids	Extraction
Blending	Miscible liquids	Reactions
Pumping	Fluid motion	Heat transfers



第2図 平均吐出流速に基づく剪断速度の定義

Fig. 2 Definition of shear rate based on average velocity



第3図 搅拌翼近傍における $\frac{\sqrt{u'^2}}{u}$ 比の例

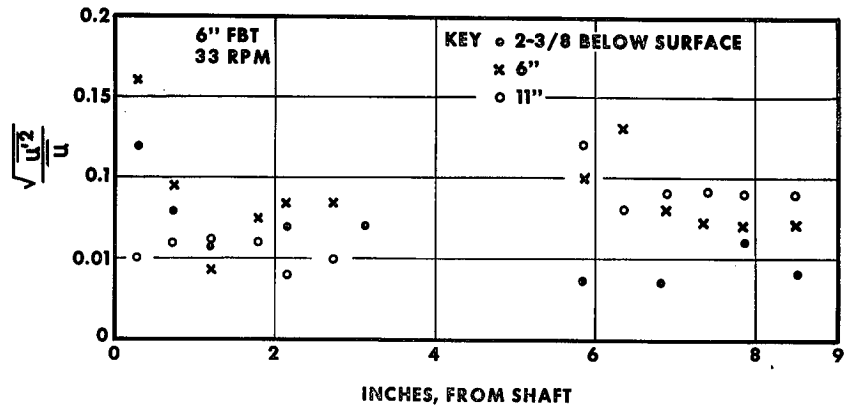
Fig. 3 Ratio of $\frac{\sqrt{u'^2}}{u}$ around the impeller

ーンが得られ、流れが絶えず変動していることがわかる。この吐出流速を平均値+変動成分として扱うことが一般的であり、平均値より搅拌翼の吐出流量が計算でき、また、変動成分は後で説明する ミクロスケール混合の指標となる。

搅拌翼吐出流の平均速度分布に基づく剪断速度の定義を第2図に示す。この剪断速度はマクロスケール剪断速度と呼ばれ、1000 μm 以上の大きな粒子にのみ作用する傾向があり、このレベルで起こる混合はマクロスケール混合と呼ばれる。

また、マクロスケール剪断速度は、リアクタに投入された動力をより小さい規模に伝達する輸送媒体であり、投入された動力は最終的に粘性剪断により全て熱となる。この現象は大体 100 μm 以下の流体要素、または粒子で定義されるミクロスケールレベルで起こり、このレベルで起こる混合はミクロスケール混合と呼ばれる。乱流搅拌において動力の大半は、ミクロスケールレベルで消費され、前出のマクロスケールレベルではほとんど消費されない。

このようなミクロスケールレベルで起こる混合は、多くの搅拌プロセスにおいて重要な要素であるが、マクロスケール混合を無視することはできない。つまり槽内全体が流動していない場合のミクロスケール混合は混合として全く意味がない。いくつかのパラメータが、ミクロスケール混合の状況を表すために用いられる。重要なパラメータの一つは、単位体積当たりの動力(P/V)であり、槽全体における平均値又は、搅拌翼近傍における局所値のいずれかが用いられる。(一般的に翼近傍の局所値は、槽内の他の部分の平均



第4図 搅拌槽内における $\frac{\sqrt{u'^2}}{u}$ 比の例

Fig. 4 Ratio of $\frac{\sqrt{u'^2}}{u}$ at various position in the tank

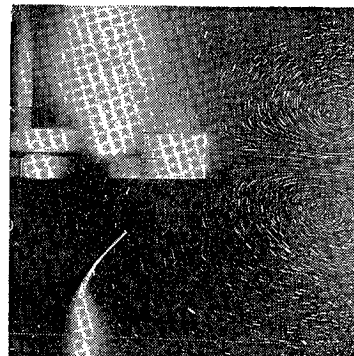


写真2
搅拌翼近傍の流れ(層流)
Photo.2
Flow in the impeller region (Laminar)

値の50~100倍である。) もう一つの有効なパラメータは前出の吐出流速の変動成分の2乗平均根(RMS = $\frac{\sqrt{u'^2}}{u}$)である。

第3図はインペラ近傍の平均速度とRMSの比の例であり、RMSは平均速度(\bar{u})の約50%である。

また、第4図はインペラから離れた場所での例を示しており、RMSは平均速度(\bar{u})の5~10%の間である。

一方、写真2は搅拌レイノルズ数が10以下の層流搅拌の搅拌翼近傍における流れを示しており、吐出流速の変動は消え、ミクロスケール、マクロスケールに共通する粘性剪断のみが存在し、粒子はその大きさに応じた剪断速度の影響を受けるようになる。また、このような粘性搅拌の場合には、マクロスケールからミクロスケールまですべてのレベルで動力を消費する。

混合の規模の大きさ(ℓ)は粘度(ν)と動力(ϵ)の関数として式(1)のように表される。

$$\ell \propto (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \quad (1)$$

つまり低粘性液で大きな動力を加えると、小さなサイズのミクロスケール混合が起こり、高粘性液では小さなミクロスケール混合は起きない。

1.2 気-液物質移動

気-液物質移動は通常、物質移動係数: $K_G a$ の値で表され、単位体積当たりの搅拌動力(P/V)および通気線速度(F)の関数として式(2)のように表される。

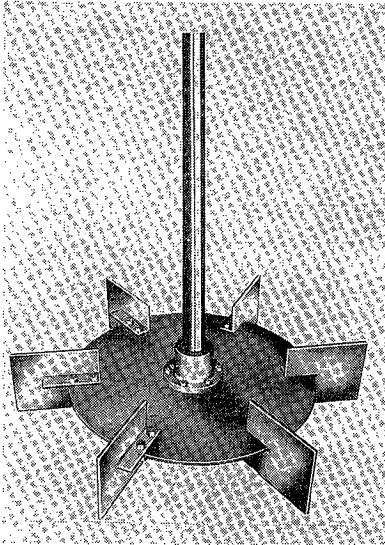


写真3
フラットディスクタービン (R100タイプ)
Photo.3
Flat disk turbine (R100 type)

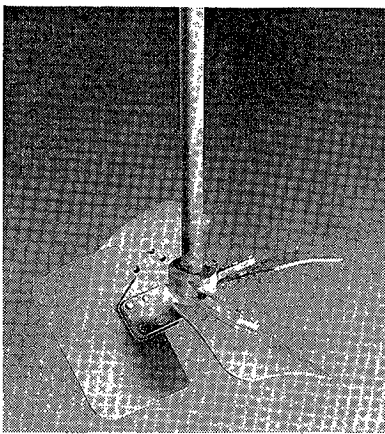


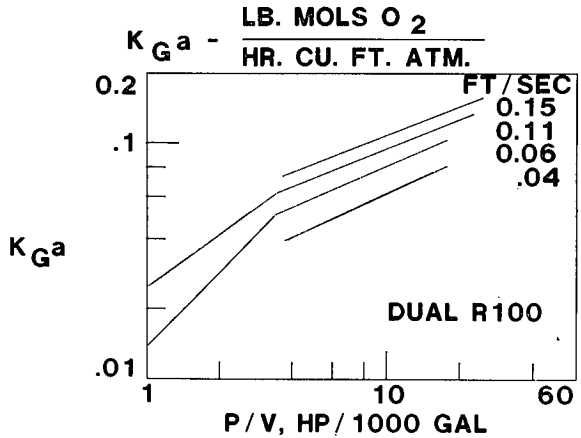
写真4
気液分散用 Fluidfoil インペラ (A315タイプ)
Photo.4
Fluidfoil impeller for gas liquid dispersion (A315 type)

$$K_{Ga} \propto (P/V)^a (F) \quad (2)$$

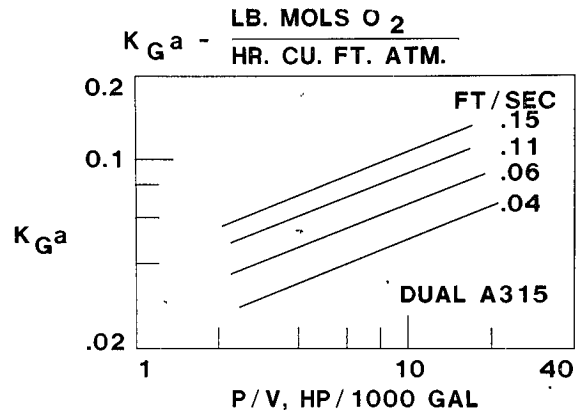
放射流型タービン翼：R100 インペラ (写真3) と気液分散用 Fluidfoil タイプインペラ：A315 インペラ (写真4) についての K_{Ga} の測定結果を第5図および第6図に示す。

R100インペラの場合、第5図に示すように曲線の途中に屈曲点がある。ここは通気された全てのガスを、インペラが十分分散し始めるポイントであり、このためには通気動力の約3倍の攪拌動力が必要である。一方、A315インペラの場合、第6図に示すように屈曲点がない。また、この2つのグラフを重ねると、A315の K_{Ga} がある領域では大きく、またある領域では小さいことがわかる。これは、インペラの性能比較の難しさを示している。同じ動力および通気条件下でも、D/Tつまりインペラ径と槽径の比によって K_{Ga} は大きく変化するのである。第7図に、R100インペラについてD/T比の K_{Ga} への影響を研究した結果を示す。最適 D/T 比が、攪拌動力と通気動力の比によって変化することが予想される。インペラを完全に比較するためには、要求される流れと剪断の総合的なコンベンションの重要度を決定するために、種々の攪拌速度、通気速度、D/T比での系統だった研究が必要である。

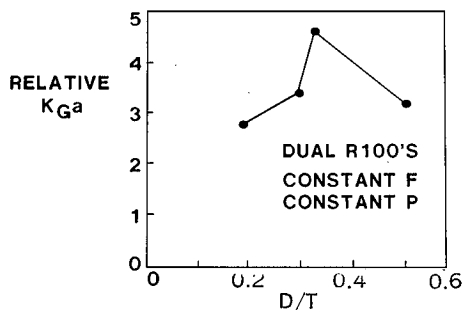
A315インペラを利用する場合一般に2つの状況がある。



第5図 放射流型インペラ (R100タイプ) における攪拌動力と通気速度の K_{Ga} への影響
Fig. 5 Effect of power and gas rate on K_{Ga} of radial flow impellers (R100 type)



第6図 Fluidfoil インペラ (A315タイプ) における攪拌動力と通気速度の K_{Ga} への影響
Fig. 6 Effect of power and gas rate on K_{Ga} of fluidfoil impellers (A315 type)



第7図 D/T比の K_{Ga} への影響
Fig. 7 Effect of D/T ratio on K_{Ga}

1つは既存攪拌槽を改造する場合であり、伝導装置により伝達されるトルクが重要なファクターになる。この場合、R100より大きな径のA315を使用することができる。というのは、A315の動力数(N_p)は、R100インペラの動力数よりはるかに小さいからである。A315インペラを利用するもう一つの状況は、新しい攪拌槽、攪拌翼を製作する場合であり、その仕様に物質移動性能(K_{Ga})が含まれている

第2表 スケールアップにおける攪拌機の特徴
Table 2 Properties of a fluid mixer on scale up

Property	Pilot scale	Plant scale 2500 gallons			
	20 gals.				
P	1.0	125	3 125	25	0.2
P/V	1.0	1.0	25	0.2	0.0016
N	1.0	0.34	1.0	0.2	0.04
D	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Q	1.0	42.5	125	25	5.0
Q/V	1.0	0.34	1.0	0.2	0.04
ND	1.0	1.7	5.0	1.0	0.2
$\frac{ND^2\rho}{\mu}$	1.0	8.5	25.0	5.0	1.0

場合である。この場合、生産物の収率と使用するインペラの経済性の試算が重要である。

1.3 スケールアップ

第2表にはスケールアップにおけるいくつかの変数の特長が示されている。表には

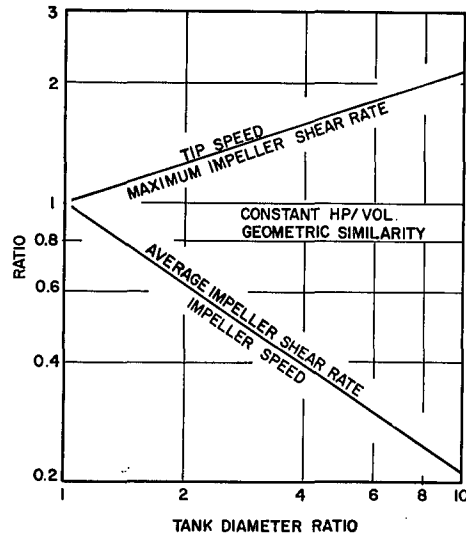
- P : 攪拌動力
- P/V : 単位体積当たりの攪拌動力
- N : 攪拌速度
- D : インペラ径
- Q : インペラ吐出量
- Q/V : 単位体積当たりのインペラ吐出量
- ND : インペラ周速
- $\frac{ND^2\rho}{\mu}$: 攪拌レイノルズ数

が変数として示されている。

2列目では、小型槽（パイロットスケール）におけるこれらのパラメータを比較値として1.0としている。ここで、槽径を5倍にスケールアップする場合について考えてみる。

3列目は、(P/V)を一定に保ちスケールアップした場合である。小型槽に比べ、(ND)が大きくなっているが、(Q/V)は減っており混合時間が長くなる。また、レイノルズ数が大きくなる。このように幾何学的相似条件下で、(P/V)一定でスケールアップした場合2つの問題が起こる。一つはインペラゾーンの macroscale での最大剪断速度は大きくなるが、混合時間は長くなるということである。2番目の問題は、攪拌速度に支配される平均剪断速度と、チップスピードに支配されるインペラゾーンの、 macroscale での最大剪断速度が、(P/V)一定のスケールアップでは、第8図に示すようにスケールアップすればするほど、その差は増加することである。つまり macroscale 混合域における剪断速度の分布は、大型槽の方が小型槽の場合よりもかなり大きくなる。

4列目は、混合時間一定つまり、(Q/V)を一定に保ちスケールアップした場合である。(P/V)は槽径比の2乗で増加し、(ND)は5.0倍つまり槽径比の1乗に比例して増加している。このスケールアップは可能であるが、(Q/V)を一定にするために、攪拌機の攪拌速度を同じに保つスケールアップは実際的でない。



第8図 スケールアップにおけるチップスピード(ND)と攪拌速度の変化

Fig. 8 Changes of tip speed and impeller speed on scale up

5列目はインペラゾーンの macroscale での最大剪断速度つまり、(ND)一定に保ちスケールアップした場合である。(P/V)は槽径比の1乗に反比例して小さくなり、(Q/V)も大幅に減少する。このスケールアップ手法も、装置の幾何学的相似条件下では実際的ではない。

6列目はレイノルズ数($ND^2\rho/\mu$)を一定に保ち、スケールアップした場合である。(P)が減少し、(P/V)が大幅に減少している。このようにレイノルズ数を一定に保つスケールアップも好ましい手法ではない。

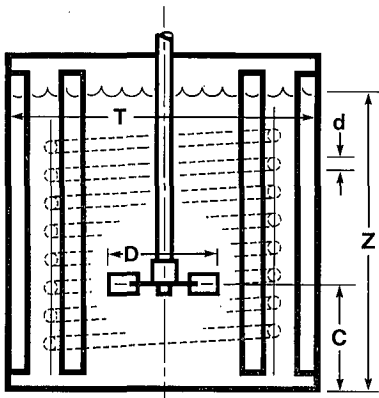
これらの諸例でいえることは、幾何学的相似性に対して吟味しなければならないということである。

一般にパイロットプラントにおいて、幾何学的非相似形状でのスケールアップ（ダウン）手法が、種々の不可欠な混合パラメータを同時に満足するために使用される。その例として、パイロットプラントにおいて小さなD/T比（インペラ径対槽径比）、せまい翼幅の攪拌翼が用いられている場合である。このスケールダウン手法はパイロットプラントにおいて、混合性能を低下させ、剪断速度を増加させて、大型槽と同じレベルにするという2つのことを満足させている。

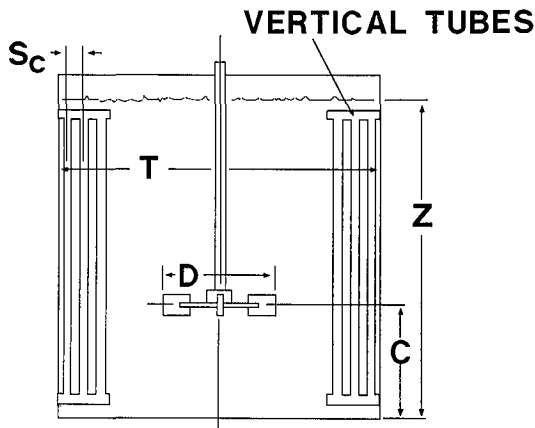
このようにパイロットプラントを作る上では、混合性能を低下させ、インペラゾーンの macroscale での、最大剪断速度を大きくする手段をとらなければならない。また、レイノルズ数に対する十分な配慮も必要である。フルスケールプラントでは槽内の各点で、遷移域から乱流域の流れ状態であり、スケールダウンにおいて、レイノルズ数は必ず小さくなるものなので、パイロットスケールでも、レイノルズ数を遷移域から乱流域にする必要がある。

全体の容積基準の物質移動速度のみに支配されるプロセスでは、大型槽において、同じ単位容積当たりの物質移動速度を得るのは簡単である。発酵槽の通気がこの場合に相当する。

もっと複雑な状況になるのは、局所剪断速度と槽全体の



第9図 ヘリカルコイル
Fig. 9 Helical coils



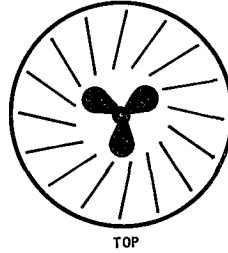
第10図 垂直管
Fig. 10 Vertical coils

フローパターンが、混合結果に影響する場合である。この場合大型槽は、小型槽とまったく異なる特性を示す。幾何学的相似性を伴わないスケールアップ（スケールダウン）手法は、幾何学的相似性を保つスケールアップ（スケールダウン）手法に比べ、いくつかの重要な混合パラメータを、同時に一定に保つ上で大変進歩してきているが、様々なスケールにおいて、すべての混合パラメータをまったく同じ相対値にコントロールすることは不可能である。

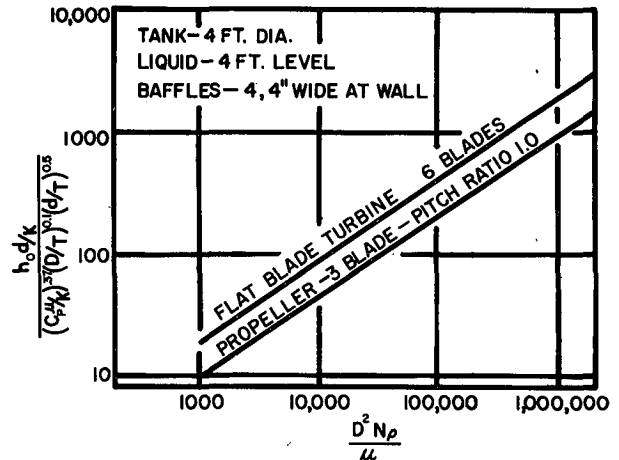
1.4 伝熱

リアクタにおける伝熱は、プロセス設計上重要である。十分な面積が確保できるなら、ジャケット付タンクだけで十分である。ジャケット付タンクは、構造上又、洗浄性の面で内部構造物がないという利点がある。しかし、多くの攪拌槽伝熱において、ジェットだけでは十分でなく、缶内にヘリカルコイル（第9図）、垂直管（第10図）、伝熱板（第11図）が必要である。

第12図はニュートン流体に対して得られたヘリカルコイルの伝熱相関であり、プロセス設計の段階では、汚れ係数などの因子を考慮しなければならない。また、第12図は装置条件一定下において、伝熱係数が攪拌動力の0.22乗で増加することを示している。つまり単に伝熱係数を向上させる目的だけで、強制対流にさらに攪拌動力を増やし、伝熱係数を向上させることは有利ではない。また、多くの攪拌操作で投入される攪拌動力は、強制対流に必要な動力の数倍以上である。



第11図 伝熱板
Fig. 11 Thermal panels



第12図 ニュートン流体における伝熱係数とレイノルズ数の関係
Fig. 12 Relationship between heat transfer coefficient and Reynolds number for Newtonian fluids

また、伝熱係数は、式(3)に示すように粘度の -0.3 乗に依存する。

$$h_0 = K(1/\mu)^{0.67}(\mu)^{0.37} = K(1/\mu)^{0.3} \quad (3)$$

つまり粘度が10倍に増加した場合、攪拌槽の伝熱係数が半分になることを示している。

ヘリカルコイルを温度制御に用いる場合、発酵でよく使われる動力レベルでは、特に槽内のバフルの配置が重要であり、コイル間の流れを安定状態に保つことが重要である。（第9図の配置例を参照）

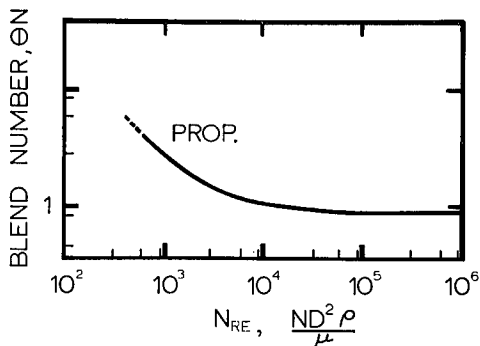
また、伝熱板を使用する場合、槽全体に渡るフローパターンを得るために半径方向ではなくインペラの吐出流の角度に設置する必要がある。（第11図の配置例を参照）

1.5 混合

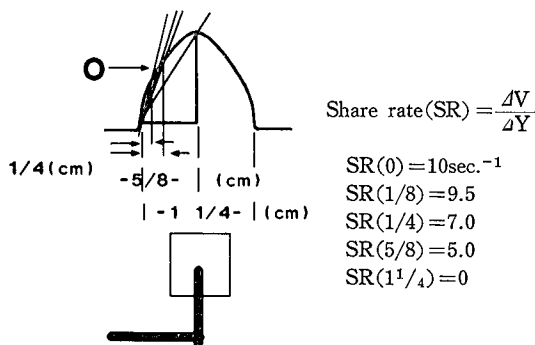
相分離しない物質の混合は、レイノルズ数の関数であるブレンド数(θN)で相関される。第13図は代表的な軸流翼についてのブレンド数とレイノルズ数の関係である。

低粘度域において、幾何学的相似条件下で槽径を大きくすると、インペラ径も大きくなり、それに従いレイノルズ数も大きくなるが、ブレンド数は一定のみである。

スケールアップでも述べたように、混合時間は槽径比の $3/2$ 乗に比例する。このことは発酵槽のスケールアップにおいて重大な問題である。というのは生物が適正な溶存酸素レベルでない状態にいる時間が、長くなる確率が高くなるからである。生物が不適切な溶存酸素濃度の環境のため、回復不可能なダメージを受けることは、攪拌機として問題がある。



第13図 ブレンド数とレイノルズ数の関係
Fig. 13 Relationship between Blend number and Reynolds number



第14図 攪拌翼吐出流中の剪断速度
Fig. 14 The shear rate in the flow pattern from an impeller

1.6 パイロット計画

パイロット計画について、いつも質問されるものとして、どのくらいの大きさの槽が使われるかという質問である。それには第14図を参考にして答えることができる。この図には羽根幅1cmと、大変小さいインペラ廻りのマクロスケールでの、剪断速度の違いが示されており、最大剪断速度は、10 sec⁻¹のオーダーである。剪断速度は剪断速度距離が1.25 cmまで増加するに従って減小する。インペラの両サイドにおいて速度が等しくなるため、剪断速度は0となる。これは、1 cmのサイズの粒子は、本質的に剪断速度を受けないが、ミクロンサイズの粒子は10 sec⁻¹の剪断速度を受けることを意味し、インペラブレードの物理的に意味のある幅は、混合プロセス中で考えられる最大粒子径の4倍以上大きくなければならないという、一般的な原理を導くことになる。

1.7 スケールアップ例

第3表にはスケールアップにおけるいくつかの変数の特長が示されている。表には

- T : 槽径
- P : 攪拌動力
- N : 攪拌速度
- D/T : インペラ径対槽径比
- No. of IMP : インペラ段数
- Z : 液深
- F : 通気線速度
- L-S. MTR : 固-液物質移動速度
- G-L. MTR : 気-液物質移動速度

第3表 D/T比の異なるスケールアップにおける攪拌機の特
Table 3 Properties of a fluid mixer on scale up (various D/T ratio)

	Pilot		Plant	
	A	B	C	D
T	1.2	7.0	7.0	7.0
P	1.0	340	340	340
N	1.0	0.31	0.16	0.075
D/T	0.25	0.25	0.38	0.6
No. of IMP	1	2	2	2
Z	1.2	12.0	12.0	12.0
F	F	10F	10F	10F
L-S. MTR	1.0	1.0	1.0	1.0
G-L. MTR	1.0	1.0	1.0	1.0
MAX. I. Z.	1.0	1.8	1.4	1.0
Shear rate				
Torque	—	1.0	2.0	4.1
Cost(\$)		10 000	18 000	35 000

MAX. I. Z. : 最大インペラ域剪断速度
Share rate

が変数として示されている。

Plant Bは、幾何学的相似条件下で、単位体積当たりの気-液間物質移動を、同一にしたスケールアップ結果である。Pilot Aに比べて、インペラゾーンのマクロスケールでの最大剪断速度(MAX. I. Z.)が1.8倍になり、混合時間も長くなっている。

Plant CはD/Tを0.38まで大きくした結果である。混合時間は減少し、インペラゾーンのマクロスケールでの最大剪断速度は、Pilot Aの1.4倍になる。

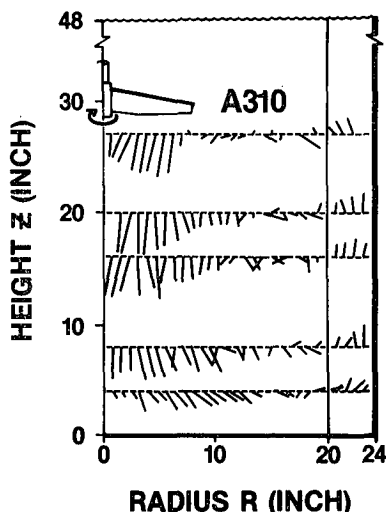
Plant DはD/Tを0.6まで大きくした結果である。混合時間は相当改善され、最大インペラ域剪断速度も、パイロットプラントの場合と同じになっている。しかし必要とされる攪拌機の、ドライブと所要トルクがコストを決定している。

表に示されているとおり、Plant B, C, D (D/T値は増加)と進むにつれ、所要トルクは2倍、4倍と増加し、装置コストもほとんど2倍、4倍となる。

第3表のような比較は、種々の攪拌機を評価する極めて一般的な方法である。Plant Dの攪拌機は、伝熱、混合性能などにおいて優位性を持っている。しかし、Plant Cの攪拌機も多分適していると考えられ、この特殊な操作においてもコスト面、性能面で比較的良好いようである。しかしPlant Bの攪拌機は、望まれる生産性を与えないであろう。パイロットプラントでこれをテストする方法はないが、パイロットプラントの1.8倍の剪断速度が問題になると思われる。

2. レーザードップラー流速計

レーザードップラー流速計は基礎的な流速分布研究のため、迅速で便利な測定方法となっている。もちろん透明な流体を対象としている。測定原理は、2本のレーザー光線の交点における変化する干渉縞(明、暗)の中を、通過する粒子の動きを検出するものである。ほとんどの水道水中



第15図 R-Z面における速度ベクトル図 (A310タイプ)
Fig. 15 Velocity vectors in R-Z plane (A310 type)

にこれらの微小粒子 (1~10ミクロン程度) は含まれるので、水道水が測定に適切である。この干渉縞の検出方法には、前方散乱法と後方散乱法がある。前方散乱法は、検出装置 (フォトマル) がレーザー光線と一直線上になければならないが、後方散乱法に較べて、液深が深い位置での流速測定が可能である。後方散乱法は、粒子にあてた干渉光の反射を利用した方法で、この反射光を光学的 (望遠鏡) に捕らえて、信号処理装置により解析させるものである。

Fluidfoil インペラを開発するためには、攪拌翼の吐出能力が評価基準となる。そのために槽内各点の平均流速を測定し、適当な領域で積分を行うことが必要である。

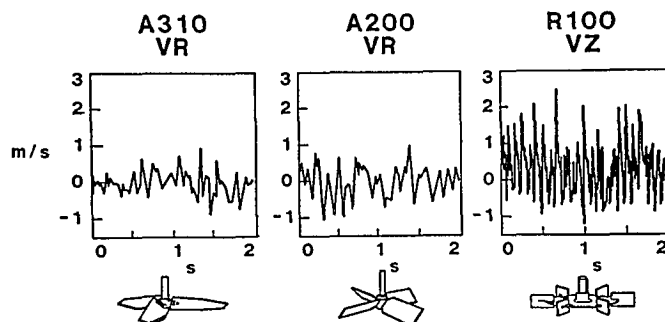
1点における平均速度を得るための計測時間は、通常30秒であり、攪拌翼近傍の流入量および、流出量の計測にはおよそ20分要する。このような測定はレーザー自動移動システム (トラバース) により自動的に行われる。

Fluidfoil インペラを開発するにあたり得た、平均流速のデータを第15図に示す。Fluidfoil インペラ (A310) に対する軸流型攪拌翼 (A200) と、放射流型攪拌翼 (R100) の流動挙動の違いを図で示すと第16図のようになる。これは同じ吐出能力において測定されており、A200とR100はより多くの動力を必要としていることから、この余分のエネルギーの大部分が、より高い速度変動に変換されると同時に、マクロおよびミクロスケールにおけるエネルギー消散と、剪断速度になっていると判断される。

3. 今後の展望

これからの攪拌操作は、これまでになく複雑な流動機構

OUTLET VELOCITY vs TIME



第16図 攪拌翼吐出流速の時間変動
Fig. 16 Fluctuation of outlet velocity

を解明し、装置の最適化設計を行うようになるであろう。

ある混合操作においては、完全な流れの剪断速度プロフィールの知見が要求され、さらに剪断速度を剪断応力に変換するために個々の剪断速度場における粘性が、明らかにされなければならない。

また、大型の攪拌槽内の流動パターンは、槽全体にわたり完全に均一なものではなく、槽内の流路に沿った一連の槽列のようにふるまう傾向がある。この影響は種々の混合系、とりわけ大型の槽においてデータをより蓄積し定量化する必要がある。

パイロットプラントから実際の反応機へスケールアップする場合難しい点は、剪断速度、混合時間、レイノルズ数および剪断速度分布である。同型式のインペラの幾何形状を実用的なレベルで変化させてスケールアップすることは、大変困難であるが決して不可能ではない。また、実際のプラントで軸流翼を用いても、パイロットプラントでは放射流型翼を使うというようなやり方も可能である。この場合、種々の化学プロセスに対して流動機構・特性がどのように影響するかに関する詳細な知見が求められる。

機械的な面においても、新素材を利用した取り換えの容易さおよび、経済性を持った新しい軸封機構の開発が重要である。また新しい複合材料によって、新しい翼が作られれば、軸の設計が今後の新しい局面として再検討されることになる。

少ししか触れなかったが、攪拌機が化学プロセスプラントの最適化に大きな役割を果たす上で、気-液間の物質移動や、固体の懸濁のような操作にみられる、混合パラメータの基本的効果に関して、継続的に研究することも重要である。

機能性ガラスの利用

Utilization of Functional Glass



技術開発本部
前 背 戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
和 田 耕 一
Koichi Wada

Many functional glasses have been recently developed and applied practically. Electrical functional glass is especially noticed in the expectation for development of new application field. Electro-conductivity of glass have been investigated in relation to glass components, and it was clarified that Yttrium improves electro-conductivity and water durability of glass.

まえがき

従来、ガラスは透光性、成形の容易さ、コストの安さ、安定性などを利用して窓ガラス、レンズあるいは食器などに多く利用されてきた。近年、高純度化や生産技術の改善によりガラス固有の特性を高めたり、あるいは添加成分を工夫してこれまでにない特性を発現させたりすることで、従来の用途範囲を越えた新しい分野への利用が図られている。これらのガラスはニューガラスあるいは機能性ガラスと呼ばれている。機能性ガラスには、光学的・電磁氣的・機械的・化学的・熱的機能性ガラスなどがある。これらの中で電氣的機能に注目し、導電性ガラスについて開発研究を行ったのでここに紹介する。

1. 機能性ガラス

ガラスの一般的な特長は

- 1) 種々の元素の組合せが可能（無限の組み合わせが存在する）

非化学量論的な構成であるため、周期律表のほとんどの元素の組合せが可能であり、ガラスの種類は無限である。

- 2) 形状が自由

板状・繊維状・管状など成形が容易にできる。

- 3) 錆びたり、変質したりせずに安定

金属やプラスチックのように変質せず、安定であり化学的耐久性も高い。

- 4) 資源（原料）が豊富で安価

また、欠点としては

- 5) 割れ易い

ガラスが割れ易いのは、ガラス表面に $3\text{-}6\mu$ の微細なクラック(Griffith's flaw)が存在しているためだといわれている。

などが挙げられる¹⁾。

従来、ガラスはこれらの一般的な特長を利用して窓ガラス、レンズ、食器などに利用されてきたが、近年、従来の用途範囲を越えた新しい分野への利用が図られている。これらのガラスはニューガラスあるいは機能性ガラスと呼ばれている。

次に、機能性ガラスを機能別に例を挙げ説明する。

1.1 光学的機能

1) 光ファイバー用ガラス

ガラスは透明であると考えられているが、窓ガラスの厚さが 30 cm になると透過率は $1/2$ に減少し、10 m になると $1/10^{10}$ に減少する。光通信用にガラスファイバーが実用化されたのは、均質で欠陥の無いガラスをつくる製造技術が進歩したこと、および光吸収の原因となるガラス中の Fe, Cu, Cr などの遷移金属イオンあるいは水分が十分に除去できるようになったことで、ガラスファイバー中での光の損失が極めて小さくなったためである。現在、シリカ系ガラスで 0.2 dB/km、フッ化物ガラスで 12 bB/km の低損失ガラスファイバーが得られ、さらに、フッ化物系では 0.001 dB/km 以下のガラスが開発されるものと期待されている。0.2 dB/km ということは、光が 1 km 進んだ後に 95 % の光が残っているということを意味する。

2) フォトクロミックガラス

フォトクロミックガラスは眼鏡用レンズとしてよく知られているガラスである。ガラス組成中に透明な AgCl の微細な結晶を析出させており、光を照射すると AgCl が金属銀と Cl^- に分解して暗色化し、光の照射が終わると逆反応が起こり、AgCl に戻り、透明になる。今後、画像記録材料、光メモリ、窓ガラスなどへの応用が考えられている。

3) レーザー発振用ガラス

レーザー光はガラスにエネルギーを与えることにより、電子が励起準位へ励起され、励起準位からさらに低いエネルギー準位へ遷移することにより発振される。このレーザー発振に必要な入力エネルギーの値（しきい値）が小さいことが、レーザー発振用ガラスには要求される。レーザー発振用ガラスとしては、Nd 含有ガラスがよく知られている。Nd はこの励起状態からの遷移後のエネルギー準位が、基底状態より約 $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ エネルギーの高い状態であるため、しきい値が小さいという特長を有する。ガラスは単結晶体と異なり大型形状品ができるため大出力レーザー光を得るのに有利である。また、ガラス組成を変えることにより熱膨張、屈折率、耐久性などの性質を必要に応じて調整できるなどのメリットがある。

第 1 表 機能性ガラスとその用途

Table 1 Functional glasses and their applications

Function	Application
Optics	Optical fibers Photo-chromic glasses Laser glasses
Electronics	Superionic conducting glasses : Solid electrolyte Delayline glasses : Parts for VTR
Mechanics	Machinable glasses : Parts for machinery High-strength glasses : Glasses for spectacles, bottles Oxynitride glasses : Tempered glasses
Chemistry	Alkali-resistant glasses : GRC (Glass fiber reinforced cement) Porous glasses : Membrane
Heat resistance	Super-low thermal expansion glass : Super-precision parts Heat-resistant glasses : Heat-resistant tile
Biology	Glass-ceramics(apatite) : Artificial bone, tooth

1. 2 電磁氣的機能

1) 超イオン伝導性ガラス

超イオン伝導性ガラスという食塩の水溶液と同程度の導電率を持つガラスが開発され、センサー・固体電池・2次電池などの用途への利用が検討されている。

2) 遅延線ガラス

遅延線ガラスは、電気信号の速度とその電気信号を弾性波に変換してガラス中を通過させた時の速度の差を利用して、信号を重ね合わせた時の位相のずれを補正する目的で使用される。用途として、カラーテレビの色信号の重ね合わせや、VTRの再生信号の遅延に利用されている。

1. 3 機械的機能

1) 切削性ガラス

従来、ガラス・セラミックスは機械加工が不可能であると考えられていたが、ガラス中に雲母などの結晶を析出させた切削性結晶ガラスが実用化されている。この結晶化ガラスは結晶によりクラックの進展が抑えられるため、機械加工が可能となっている。

2) 窒素含有ガラス

窒素をガラス中に導入することにより、硬度・ヤング率・破壊靱性・粘性などが増加する。このような高弾性・高硬度を持つ窒素含有ガラスの実用化技術が研究されている。

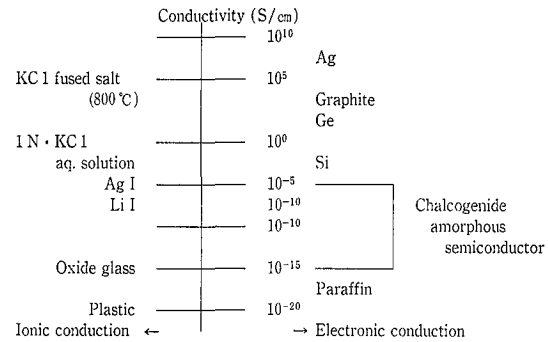
1. 4 化学的機能

1) 耐アルカリ性ガラス

ガラス繊維強化セメント(GRC)用ガラス繊維としてNa₂O-ZrO₂-SiO₂系など種々の耐アルカリ性ガラスが開発されている。

2) 多孔性ガラス

多孔性ガラスは母ガラス(Na₂O-B₂O₃-SiO₂系)を溶解した後、熱処理して分相(B₂O₃-Na₂O, SiO₂)させ、さらに酸処理を行い、母ガラスより分相したガラス相(B₂O₃-



第 1 図 各種物質の導電率 (25 °C)

Fig. 1 Conductivity of various materials (at 25 °C)

Na₂O)を溶出させることにより得られる。吸着体・ガス分離膜・液体分離膜・触媒担体などへの利用が検討されている。

1. 5 熱的機能

1) 極低熱膨張ガラス

極低熱膨張ガラス(SiO₂, SiO₂-TiO₂系, SiO₂-Al₂O₃-Cu₂O系ガラス)は0~10×10⁻⁷/°Cの熱膨張係数を持ち、通常のガラス・セラミックスの熱膨張係数約40~200×10⁻⁷/°Cと比べ極めて低い熱膨張係数を持つことから、寸法の安定性が要求される精密光学部材(天体望遠鏡用レンズ)などに利用されている。

1. 6 生体機能

1) 生体親和性結晶化ガラス

CaO-P₂O₅系結晶化ガラスは、生体親和性もよく、強度も人骨より高い。また、生体親和性のよいアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)を高密度焼結し人工骨、歯に利用する研究が行われている。

機能性ガラスの機能とその利用例を第1表に示す。

当社は、これら機能性ガラスのうち今回導電性ガラスに着目し、研究開発を行ってきた。次にその成果について紹介する。

2. 導電性ガラス

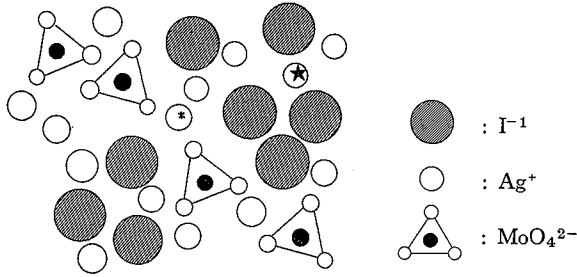
2. 1 ガラスの電気伝導

従来、ガラスは電気的絶縁物質(導電率10⁻¹³~10⁻¹⁵ S/cm程度)として使用されてきた。例えば、米国においては電柱に付設する碍子(ガイシ)にも使用されている。しかし、近年超イオン伝導性ガラスと呼ばれる、非常にイオン伝導性のよいガラスが開発され注目されている²⁾。このガラスは10⁻² S/cmという高い導電率を持っており、固体電解質としての利用が考えられている。同じオーダーの導電率を持つ物質として飽和食塩水が知られている。参考までに室温(25 °C)における各種物質の導電率を第1図に示す¹⁾。

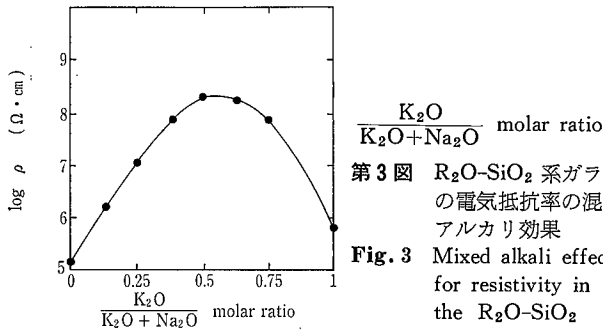
電気伝導には、イオン伝導と電子伝導の二種類がある。ガラスには、カルコゲン化物ガラス(酸素の代わりにカルコゲン元素[イオウ, セレン, テルル]を含むガラス)のように電子伝導性ガラスも存在するが、大部分はイオン伝導性のガラスである。

2. 2 導電機構

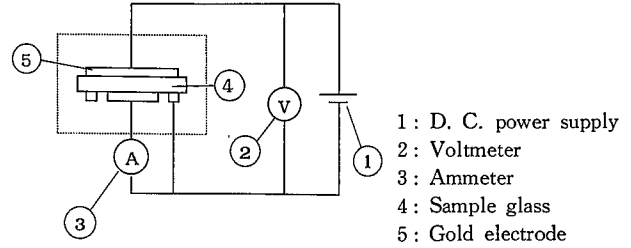
イオン伝導の場合、電荷のキャリアーは主として1価の



第2図 超イオン伝導性ガラスの構造モデル(AgI-Ag₂MoO₄系)
 Fig. 2 Model structure of superionic conducting glass: (AgI-Ag₂MoO₄ system)



Na⁺, K⁺, Li⁺などのアルカリイオンである。また、他にAg⁺, Cu⁺, O₂⁻などのイオンがキャリアとして知られている。前述の超イオン伝導性ガラスは、AgI-MoO₃-Ag₂O系、AgI-Ag₂O-P₂O₅系などのAgを主成分としたガラスで、Ag⁺がキャリアとなる。第2図に構造モデルを示す¹⁾。このガラスは通常のガラスと違い、単純な孤立イオンで形成されていて網目構造を形成していない。このようなガラスが安定なガラスとして存在し得るのは、MoO₄²⁻の近くにあるAg⁺(*)が、MoO₄²⁻の酸素イオンと部分的に強く共有結合しているためである。従って、MoO₄²⁻の酸素イオンと部分的に共有結合しているAg⁺(*)は電気伝導性には関与できず、I⁻に囲まれたAg⁺(★)がイオン伝導のキャリアとなっている。一般的なガラスのキャリアはアルカリイオンであり、ガラス中のアルカリイオンの濃度が増すと導電率は増加する。しかし、ただアルカリイオンが多ければよいということではなく、アルカリイオン濃度が一定であっても、複数のアルカリイオンが混在すると導電率が減少するという現象が生じる。これを混合アルカリ効果という。例として、カリウムとナトリウムの2つが入っている系に関し、第3図にアルカリイオン中のカリウムイオンの濃度と電気抵抗率の関係を示す³⁾。図からわかるように、どちらかのイオンのみが存在している状態から、他のイオンで置換される量が増加するにつれて電気抵抗率が増加し(導電率が減少し)、置換量が1/2で抵抗値が最大となる。このような混合アルカリ効果は他の物性(化学耐久性、粘性など)においても見られるが、その原因について明確なことは分かっていない。電気伝導性だけでなく、耐久性や機械的強度なども考慮するとき、この混合アルカリ効果の存在がガラスの成分設計の自由度を阻害している。



第4図 導電率測定回路図
 Fig. 4 Electric circuit for measurement of D. C. conductivity

2. 3 希土類含有導電性ガラス

最近希土類を含有したガラス・セラミックスの電気特性に関する研究発表が多くされている⁴⁾⁵⁾。シリカガラス中でのアルカリイオンの可動性は、いかに酸素イオンからアルカリイオンが離れ易いか、いかにアルカリイオンが移動できる広い間隙が存在するかによって決まる。希土類はガラス構造中において、Na⁺が結合している非架橋酸素に影響を及ぼし、Na⁺と非架橋酸素イオンの結合力を弱める効果があるため、Na⁺が動き易くなり、ガラスの導電率が大きくなるものと考えられている。

3. 耐食性を有する導電性ガラスの開発

3. 1 背景および目的

機能性ガラスは、その単機能だけで用いられることは少なく、強度や耐食性といった実用機能もあわせて要求される。導電性ガラスは、一般的に耐食性が劣るといわれている。そこで、今回開発を行うに際し、耐食性にも着目した。

ガラスの成分系として、多くの系が発表されているが、その中で高イオン伝導性ガラスとしてSiO₂-Na₂O-Y₂O₃系⁴⁾が発表されていること、成分系がシンプルであることからSiO₂-Na₂O-Re₂O₃系(Re₂O₃:希土類酸化物)を選択した。ここで各酸化物の役割は、

- SiO₂ : ガラスの骨格形成
- Na₂O : 導電性のキャリアー(Na⁺)
- Re₂O₃ : 導電性と耐食性の向上

といわれている。

希土類酸化物としてイットリア(Y₂O₃)、酸化ネオジウム(Nd₂O₃)、酸化セリウム(Ce₂O₃)を選択し比較評価を行った。また窒素をガラス中に導入することにより、導電率が増加するという報告⁶⁾もあり、窒素の効果を確認するために窒素含有ガラスについても評価した。

3. 2 実験方法

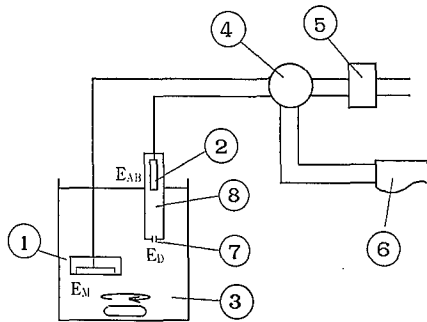
3. 2. 1 導電率の測定

1) 試料の作成

試料をφ20 mm、厚さ1 mmまで研磨し、最終的に両面を鏡面研磨仕上げした。試料の両面に金を蒸着し、リード線を導電性塗料で取り付け電極とした。試料は表面電流の影響を除くため三端子法で測定した。

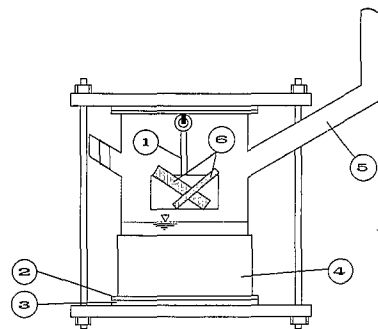
2) 測定方法

100 °Cに保持した熱風循環炉に試料を取り付け、第4図のような回路を構成した。炉の温度を100 °Cに保持しながら、測定回路にDC100 Vの電圧を印加した。電圧印



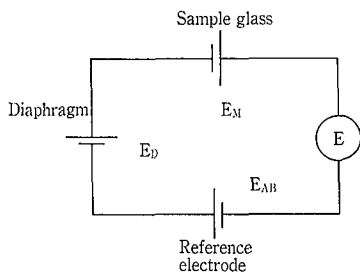
- 1: Sample glass
- 2: Reference electrode
- 3: Test solution
- 4: Amplifier
- 5: Rectifier
- 6: Recorder
- 7: Diaphragm
- 8: KCl solution

第5図 起電力値測定装置図
Fig. 5 Apparatus for measurement of electromotive force



- 1: Quartz basket
- 2: Gasket
- 3: Glass plate
- 4: Heater
- 5: Column
- 6: Sample glasses

第7図 耐水試験装置図
Fig. 7 Apparatus for water durability test



第6図 起電力値測定原理
Fig. 6 The principle for measurement of electromotive force

加直後から電流値の時間的変化を読み取った。電流値は時間と共に減少するので、電流値がほぼ一定になった時の値から導電率を計算した。

3. 2. 2 水素イオン濃度に対する起電力特性の測定

水素イオンに対する起電力特性を測定した。

1) 試料の作成

φ 20 mm, 厚さ1 mm の試料の片面に φ 18 mm に金を蒸着した後、導電性塗料でリード線を取り付けた。絶縁のため樹脂で第5図の試料のように片面全面をコーティングして測定用電極とした。

2) 測定方法

作成した試料電極と比較電極（市販品）を測定溶液中に浸漬し、第5図に示した測定回路により比較電極と試料電極との間に発生した起電力値を増幅し、電圧計で読み取った。測定溶液には市販の緩衝液を使用した。水素イオン濃度値に対する起電力値は、被測定溶液の温度により変化するため、測定溶液の入っているビーカーを恒温水槽内に入れ 30 °C に保持した。

起電力値測定原理を第6図に示す。試料表面上においてネルンストの式が成立し、式(1)が成立する⁷⁾。

$$\begin{aligned}
 E &= -E_{AB} + E_M + E_D \\
 &= E_M + (E_D - E_{AB}) \\
 &= -\frac{2.303RT}{F} \log [H^+]_M + E_0 \quad (1) \\
 &\quad (E_0 = E_D - E_{AB})
 \end{aligned}$$

ここに、

- R : 気体定数
- F : ファラデー定数
- T : 絶対温度
- $[H^+]_M$: 水素イオン濃度
- E_* : 各部の電位

式中の $-\log [H^+]_M$ の係数がネルンスト係数であり、温度依存性を有する。

式(1)において E_0 は電極固有の値で定数とみなせるので、発生した起電力値を縦軸にとり、横軸に水素イオン濃度をとれば直線関係となる。測定値をプロットしその傾きよりネルンスト係数を求め理論値(60 mV/ $-\log[H^+]$ at 30 °C)と比較することで起電力特性を評価した。

3. 2. 3 耐水性の評価

流延したガラスから φ 2 mm, L=20 mm の大きさのガラス片をとり、全面を鏡面研磨したものを試料としてテストを行った。テストは沸騰蒸留水の気相中にて行うため、第7図に示すように、ガラス籠に試料を入れ、液相部に浸漬しないようにして行った。テスト装置の上下のメタラ板には、ガラスライニングしたステンレスプレートを使用した。

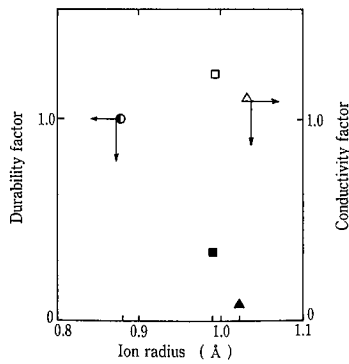
試料が通常のテストピースと比べて表面積が小さく重量減少がとりにくいため、テスト時間を通常のガラスライニングでのテスト時間より長くとした(320時間)。テスト前後の重量減少より耐食性を評価した。

4. 実験結果および考察

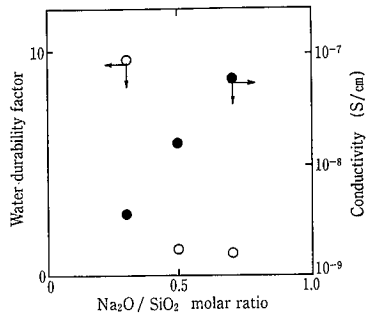
4. 1 希土類の効果

$SiO_2-Na_2O-Re_2O_3$ 系ガラスにおいて、Re を Y, Nd, Ce としたものについて、イオン半径と耐水性、導電率(イットリア含有ガラスの物性=1としたもの)の関係を第8図に示す。導電率に関しては、各元素間で有意差はみられないが、耐水性に関してはイットリアが最も効果的であることが分かった。

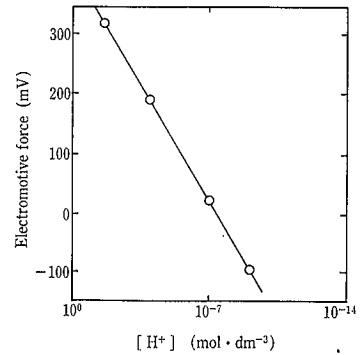
また、水素イオン濃度に対する起電力特性についても測定したが、ネルンスト係数についてイットリア含有ガラスで 57 mV/ $-\log [H^+]$ 、ネオジウム含有ガラスで 53 mV/ $-\log [H^+]$ 、セリウム含有ガラスで 52 mV/ $-\log [H^+]$ の値を示し、イットリア含有ガラスが最も理論値に近い値を示し



○●: Y □■: Nd ▲▲: Ce
第 8 図 希土類のイオン半径と耐水性、導電率の関係(イットリア含有ガラスの耐水性、導電率=1とした)
Fig. 8 The water durability and conductivity as a function of the ion radius of rare-earth elements
 The Yttria factor=1



第 9 図 Na₂O/SiO₂ モル比と導電率、耐水性の関係
 Na₂O/SiO₂ モル比=0.7のガラスの耐水性を1とした
Fig. 9 The water durability and conductivity as a function of the Na₂O/SiO₂ molar ratio
 Water durability factor of glass=1 at Na₂O/SiO₂ molar ratio=0.7



第 10 図 水素イオン濃度と発生起電力値の関係
Fig. 10 Relationship between concentration of hydrogen-ion and electromotive force

第 2 表 窒素を導入した時のイットリア含有ガラスの物性変化
 酸化ガラスの物性=1とした

Table 2 The effects of nitrogen for some properties of SiO₂-Na₂O-Y₂O₃ glass
 Factor of oxide glass=1

Properties	Si-Na-Y-N	Si-Na-Y
Appearance	Black	Transparency
Hardness (Hv)	1.1	1.0
Thermal expansion(50-400 °C)	0.84	1.0
Water durability factor	2.0	1.0
Conductivity factor	0.2	1.0

た。この結果より、希土類についてはイットリアを選定することとし、次に、SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系について実験を進めた。

4. 2 耐水性と導電率

SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系において、Y₂O₃ mol %を一定としNa₂O/SiO₂モル比を変化させたものについて、Na₂O/SiO₂モル比に対する耐水性と導電率の関係を第9図に示す。图中、耐水性についてはNa₂O/SiO₂モル比=0.7のガラスの場合を1とした。

Na₂O/SiO₂モル比が大きくなるにつれ耐水性は急激に悪くなり、導電率はほぼ直線的に増加した。これはガラス中のNa⁺濃度が増加する一方、骨格形成酸化物のシリカが減少したために導電率は増加するが、逆に耐水性が減少したものと考えられる。

4. 3 水素イオン濃度に対する起電力特性

SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系でNa₂O/SiO₂モル比=0.3であるガラス(第9図のNa₂O/SiO₂モル比=0.3のガラス)の各水素イオン濃度に対して発生した起電力値を測定した結果を第10図に示す。測定範囲(10⁻²~10⁻⁹ mol·dm⁻³)において両者は直線関係となりその傾き、すなわちネルンスト係数は30 °Cで57 mV/-log [H⁺]となり理論値(60 mV/-log [H⁺])に近い値が得られた。

しかし、水素イオン濃度が10⁻¹⁰ mol·dm⁻³以下では直線関係からずれる結果となった。これは、ガラスの水素イオンに対する選択性は高いものの、水素イオンに比べ他の陽イオン・陰イオンの濃度が極端に高くなると、高濃度に

なった他のイオンに対して応答してしまうためであると考えられる。

4. 4 窒素導入の効果

SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系ガラス(前述と同一のガラス)に目標で5 wt %の窒素を導入することとして、溶融法にてガラスを作成した。その結果を第2表に示す。

作成したガラスの窒素分析値は1.6 wt %であった。これは窒化物が大気中での溶融により酸化され、解離した窒素が窒素ガスとして放出されたためであると考えられる。今回の結果は原の報告⁸⁾にもあるように、窒素を導入することにより、硬度・耐水性の向上および熱膨張係数の減少が見られた。これは窒素がガラス中でシリカと結合している酸素(架橋酸素)の代わりにシリカと結合し、ガラスの骨格を強化したためであると考えられる。しかし、導電率に関しては、1.6 wt %窒素導入により約1/5に減少し、報告とは異なる結果が得られた。

む す び

希土類含有導電性ガラスについて希土類成分の影響とその特性(導電率、耐食性、水素イオン濃度に対する起電力特性)について調べた。その結果、イットリアを含むこのガラスは、10⁻⁸ s/cmの導電性を持ちながら、優れた耐水性を示した。また、水素イオン濃度に対する起電力特性は直線性を示した。今後、このガラスの用途開発を進めていく予定である。

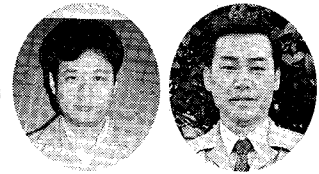
また、その他の機能性ガラスについても研究を進め、ユーザのニーズに応じていくつもりである。

【参考文献】

- 1) 牧島:機能性ガラス入門,(1984), (朝アグネ)
- 2) T. Minami et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 124 No. 11 (1977) p. 1659
- 3) 作花ほか:ガラスハンドブック,(1975), (朝倉書店)
- 4) M. G. Alexander et al.: Solid State Ionics, Vol. 18 & 19 (1986), p. 478-482
- 5) Epharaim Banks et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 132 No. 11(1985) p. 2617-2621
- 6) H. Unuma et al.: J. Mater. Sci. Lett, Vol. 6, No. 9, (1987) p. 996-998
- 7) 佐藤ほか:化学セミナー13 pHを測る,(1987), 丸善
- 8) 原ほか:神鋼ファウダー技報, Vol. 33, No. 1 (1989), p. 4-7

ABC運転支援エキスパートシステムの開発

The Development of the Expert System for ABC Operation



技術開発本部
橋 岡 啓 司
Keiji Hashioka
(環)技術室
高 村 義 郎
Yoshio Takamura

It seems that the recent AI boom has gone. But to tell the truth, AI technology has been spreading more widely and higher level expert systems has been developed. Expert system, fuzzy theory and neural-network especially attract attention in AI technology. Expert system is a kind of programming paradigm and suitable for solving problems which are difficult to solve by conventional programming paradigm, for example, diagnosis, control, planning, design etc.

We have developed the expert system for ABC operation by utilizing expert system technology. (ABC (Anaerobic BIO-Contact System) is a high strength organic waste water treatment system which we have provided.)

まえがき

近年のAIブームもようやく鎮静化した感があるが、衆知のように実際にはより着実に浸透し、さらに高度なシステムが開発され続けている。AI技術の内エキスパート・システム(以下、ESと略す)、ファジィ理論、ニューラル・ネットワークなどが特に注目を集めているが、中でもESは診断、制御、計画、設計といった従来のプログラミング技術では対応しにくかった問題に対し、知識を処理するという新しいプログラミング・パラダイムとして大きな成果をあげている。

当社はESの技術を利用して、当社の嫌気性廃水処理設備であるABCシステムの処理状況の診断システムを開発した。

1. エキスパート・システム

1.1 エキスパート・システムとは

従来形の計算機システムのプログラムはアルゴリズムとデータからなるが、このような記述のしかたでは専門家が問題を解決する方法に適合しないことから、ESの問題解決の方法が用いられるようになった。ESでは専門家の持つ、対象とする問題領域の知識を知識ベースとして蓄積し、どのような問題にも共通に使用できる推論機構を用いて、知識ベースを処理することで問題を解決する。つまり、専門家が知性を用いて問題を解決する手法を計算機システムに実行させようとするものである。

1.2 エキスパートシステムの特長¹⁾

ESの一般的な特長について述べる。

1) 悪構造・悪定義問題を対象とする。

ESは一般に、数理的、アルゴリズム的な問題解決が困難であったり、問題解決の範囲を事前に明確にすることが困難な問題を対象とする。

2) プロトタイプ的の接近を必要とする。

悪構造・悪定義問題の解決方法を事前に明確にすることは困難である。そこで、プロトタイプ・システムを作るこ

とで要求仕様を明確化したり、問題解決の手がかりを見いだしたりする。これを繰り返してしだいに実用システムに近づける。

3) 人工知能・知識工学を基盤技術とする。

ESにおける問題解決の理論的基礎は人工知能に、またESを構築する方法論的基礎は知識工学に求められる。ただし、これらを補完するシステム工学的技術も重要である。

4) 知識処理を中心的なタスクとする。

ESでは、知識の表現、推論の制御、知識の獲得と管理などの知識処理技術が、問題解決の主要な役割を行う。

5) システムの透明性が要請される。

プロトタイプ的方法でESを段階的に開発するには、システムがブラックボックスであってはならない。

6) ユーザとの対話性の向上が必要

ユーザにとってもブラックボックスにならないよう、ユーザに推論の筋道とその根拠を明確に示すことが求められる。

7) 保守・拡張の容易さが必要

一般に知識は常に更新されていくので、ESが完成の域に達することはまれである。したがって、ユーザが容易に保守・拡張を行えることが望まれる。

1.3 エキスパート・システム開発ルーツの概要

ESは一般に第1図のような構成になっており、次のようなものである。

(1) ある表現形式で表わされた知識の集まりである知識ベース

(2) この知識ベースを検索し、入力された事象から結論を導き出す推論機構(これは対象問題に依存しない)

(3) 推論の中間結果を格納する作業記憶

(4) 開発者が知識を入力、追加、修正するための開発者インターフェイス

(5) ESを利用するエンド・ユーザのための利用者イン

ターフェイス

(6) 従来型システムとのやり取りを行うシステム・インターフェイス

ESの開発には通常ES開発ツールが用いられるが、これは第1図の知識ベースを除く部分から成り、対象問題ごとの知識だけを入力していけばESを作成できるというものである。ES開発ツールにはメイン・フレーム用、エンジニアリング・ワーク・ステーション (EWS) 用、LISPマシン用、あるいはパソコン用などがあるが、メイン・フレーム用を除外すると、機能的にはEWS用、LISPマシン用のものが優れている。しかし近年、パソコンにLISPチップを搭載したボードを付加してLISPマシン並の性能を出せるものもあり、このようなシステムではLISPマシンやEWSでしか走らなかったソフトを利用できる。パソコン用のツールでもC言語ベースのものは通常用途には充分実用的な処理速度を有しており、実用システムを組むことも可能である。また、メイン・フレーム、EWS、パソコンに共通の知識ベースを利用できるツールもあり、より環境の整ったEWSで開発し、安価なパソコンでデリバリするという方法も採ることができる。

開発ツールを選定する主なポイントとして、

- (1) 知識表現が豊富か。
- (2) デバッガなどの開発環境が整っているか。
- (3) 他言語やデータベースとの親和性
- (4) 必要なハードウェアは
- (5) マン・マシン・インターフェイスが充実しているか。

といったことがあげられるが、対象とする問題の性格、価格、従来型システム利用の有無、使用目的、利用者なども考慮して選定する必要がある。

2. 診断型知識システム²⁾

診断問題とは、システムに異常または故障が生じたとき、観測されたデータおよびシステムに関する知識を利用して、原因の箇所を同定することである²⁾。また、診断問題はつぎのような特長を持つ。

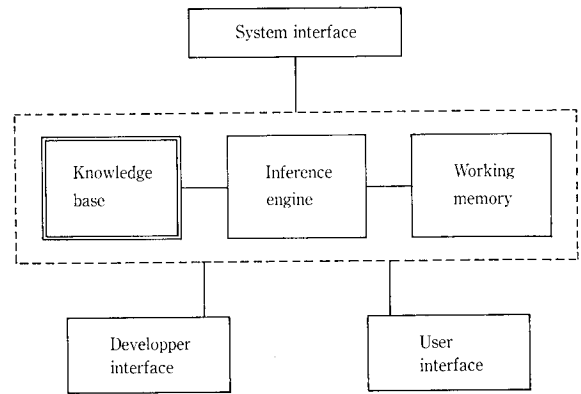
- (1) 設計レベルの知識を利用
- (2) 経験的知識を利用
- (3) 経験的知識が不確実性をもつ。
- (4) 操業データを利用
- (5) 計測のための時間とコストの考慮
- (6) 知識の抽象化の必要性
- (7) 対話的診断の推論制御が必要

本システムでは、知識としては(2)が中心であるので、

(1), (6)を除く特長を持つ。

また、診断問題は一般につぎのような基本タスクからなる。

- (1) 異常事象の分類階層的表現
- (2) システム構造の階層的表現
- (3) 解釈問題のタスクを内包
- (4) 計測点の選択的決定
- (5) 異常原因の同定
- (6) 浅いモデルによる効率性の向上
- (7) 深いモデルによる完全性の達成



第1図 エキスパート・システム開発ツールの構成
Fig. 1 Construction of expert system development tool

本システムは、(2), (7)を除くタスクから成っている。診断型ESの問題解決機能として、次のような機能が挙げられる。

- (1) 事象駆動型推論
- (2) 目標駆動型推論
- (3) 不確実性推論
- (4) 仮設推論
- (5) 協調型推論
- (6) 効率性と完全性の調和
- (7) 費用/効果分析

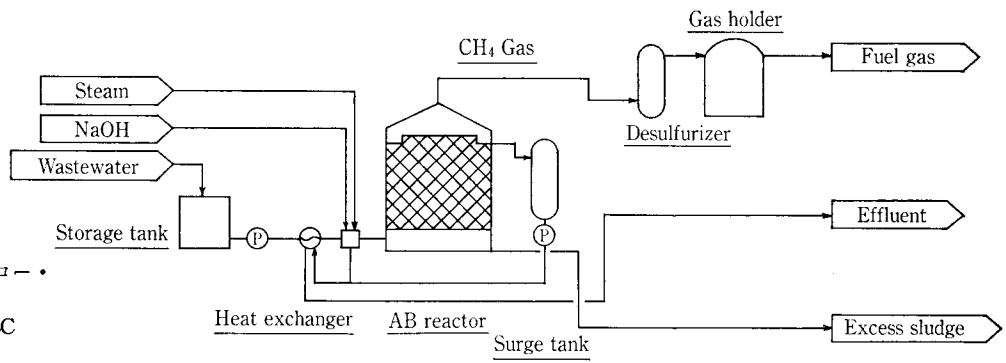
本システムでは、(1), (3), (7)などの機能を実現している。

3. ABCシステムの概要

ABCシステムは当社で販売しユーザー各位よりご好評を得ている嫌気性処理装置で、高濃度有機廃水を嫌気的に処理すると同時に、エネルギー(メタンガス)を生産する生物処理装置である。高濃度有機廃水を好気性生物処理方式で処理するには、大量の空気を吹き込み、混合攪拌しなければならず、多量のエネルギーを消費し、また多くの汚泥を発生する。ABCシステムでは、嫌気性菌が有機物をメタンと炭酸ガスに分解する極めて省エネルギーの処理システムである。

第2図にABCシステムのフローシートの例を示す。ABリアクタはメディア充填床を持ち菌体を高濃度に保持している。処理水の一部はリサイクルされ、原水濃度を希釈均質化し、pHを緩衝し菌体の活性を高める。処理水の熱は回収され、原水温度を高め加温エネルギーを節減する。ABリアクタで発生したメタンガスをボイラーやガス発電に有効利用することができ、発生する汚泥の量も好気性処理の場合の約1/4になり、処分費が大幅に節約できる。また、運転に要する電力も30%以下にすることができる。

ABCシステムは食品、化学、石油精製、薬品、紙パルプなどの廃水や畜産廃水など、濃度の高い有機廃水処理に最適であり、既に多くのユーザーの皆様にご使用いただき、ご好評を得ている。



第2図 ABCシステムのフロー・
ダイアグラム
Fig. 2 Flow diagram of ABC
system

4. システムの目的と機能

4.1 目的

ABCシステムを常に安定に運転するには、温度管理、pH管理、空隙率管理程度でよく、それほどむずかしいものではない。しかし、あくまでも生物処理であることを考慮して、より安定した効率的な処理を実現し、よりよい処理水を得るには、適切な管理を行い大きなトラブルに発展しないように心掛けるべきである。そのためには日常の処理状況を把握し、正常であるかどうかを判断して、対処していかなければならない。本システムは正常な処理を維持するために、オペレータの支援を行ったり、ベテラン・オペレータ不在時の対応を支援したりすることを目的としている。

4.2 機能

本システムには次のような機能が要求される。

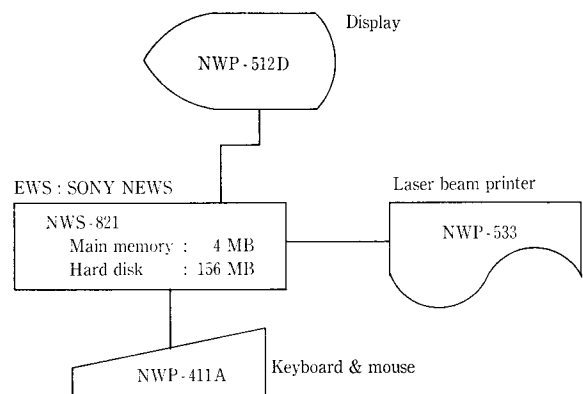
- (1) 現在の処理状況を判断するためのチェックリスト的機能
- (2) 現在の処理状況が正常であるかどうかの判断
- (3) 異常と判断した場合の原因の提示
- (4) 原因に対する対応措置の提示
- (5) 結論を得るに至った推論の経過の提示

本システムはユーザに対し対話的に必要な質問を出し、答えてもらうことで診断を進め、結論を確信度、推論経過とともに表示、プリントアウトする。結果は確信度の順に並べ替えられて表示される。

5. システムの構成と実現環境

ハードウェア構成を第3図に示す。モトローラの68020(16.67 MHz)をCPUに持つEWS(ソニー製NEWS)、高解像度ビットマップ・ディスプレイ、レーザー・ビーム・プリンタで構成されている。EWSは4MBのメイン・メモリと156MBのハード・ディスクを備えている。

OSはUNIX 4.2BSD(+X Window System)、ES開発ツールには藤東洋情報システムのSUPER BRAINS/C(以下、SBCと略す)を使用した。SBCはC言語ベースのツールで、高速な処理を期待できる。知識表現として、プロダクション・ルールとフレームの2種類が使用できるハイブリッド形のツールである。SBCはLISP版のSUPER BRAINSを起源としており、さらにSUPER BRAINSはBRAINSを起源としている。BRAINSは1970年代後半に米ラトガース大学で開発されたEXSYSというツールを移植したものである。



第3図 ハードウェア構成
Fig. 3 Construction of hardware

6. システム開発の手順

6.1 問題の設定

ABCシステムはハードウェアの点ではシンプルなので、診断が困難であることはあまりない。それよりも生物処理であるため、処理状況の正確な把握が困難なことが診断をむずかしいものになっている。したがって、的確な判断を下すためには、測定や分析により管理指標を正確に把握しておくことが要求される。本システムはそれらの管理指標が把握できていることを前提としているが、データ不足の場合でも確信度の低い結論を得ることはできるように考慮した。

プロセスの診断は数値処理を要する部分もあるが、基本的には記号処理であり、数値で表わされたデータは記号処理によって評価される。

6.2 知識源の同定

本システムの構築のために次の知識源を利用した。

- (1) 当社の嫌気処理の専門家1名
- (2) 「ABCシステム設計基準書」
- (3) 「ABCシステム運転マニュアル」
- (4) 嫌気処理に関する書籍

生物処理を診断する場合、専門家の経験に基づく浅い知識の利用が主になるので、領域専門家は1名に絞った方が、円滑にまとめやすいと考えた。

6.3 専門家モデルの同定

まず、KE(Knowledge Engineer)が専門家からのインタビューを行えるレベルになるために、専門家に嫌気処

理に関する教科書的な書籍を選定してもらい、用語集なども利用しながら問題領域の知識の修得に努めた。また、「ABCシステム設計基準書」、「ABCシステム運転マニュアル」からABCシステムに関する一般的な知識を修得した。

つぎに専門家の協力を得て、インタビューを行いながら異常の原因とその症状について、整理・体系化を行った。また、原因に対する対策についての知識をドキュメントと専門家より抽出した。

6.4 ユーザモデルの同定

ユーザとしては、嫌気処理の初心者から専門家まで様々なレベルの人が使うことを想定している。初心者は嫌気処理の基本的知識と、機器操作の方法を修得していることを想定している。

ユーザ・インターフェイスは、システムが診断に必要な質問を逐次出し、その答えによって必要な入力を要求してくるようになっており、これが繰り返される。最後に診断結果と対策、および結論を下した理由が出力される。

6.5 知識表現および推論機構の選定

知識表現には診断知識との親和性のよいプロダクション・ルールを使用した。

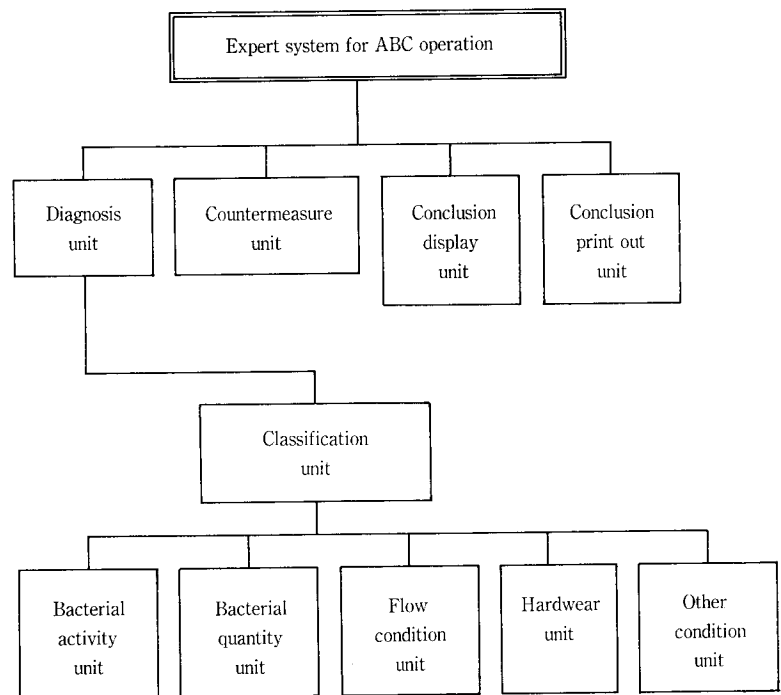
またSBCを使用する上で、マンマシン・インターフェイスの実現のために、フレームを使って処理した方が組み易い部分があったので、フレームを使用したところもあるが、診断の知識には使用していない。

推論は前向き推論を使用している。

6.6 知識の移植

SBCを利用して書籍、ドキュメント、専門家から獲得した知識を、知識ベースとして作成した。

開発ツール一般の問題点として、本来の知識ベースとマンマシン・インターフェイスの完全な分離が困難であることがあげられる。SBCの場合、対象の問題によっては事象の入力、推論、結果の出力と分離することもできるが、



第4図 知識ベースの構成
Fig. 4 Construction of knowledge base

診断問題の場合は困難である。理由は、診断問題では全ての事象を入力すると膨大な数になってしまうため、ある事象の値によって推論を行い、その結果によって必要な事象のみの入力を要求するように組まなければならないからである。

第4図に知識ベースの構成を示す。ABCシステムの異常現象は大きく分けると、菌体の活性の低下、菌体量の低下、リアクタ内の流動状態の悪化、ハードウェアの異常に分類できる。診断分類ユニットは、これらの大分類のどれに当てはまるかを分類するルールから成る。対策ユニットは、得られた異常原因から対応措置を得るルールから成る。その他、結果の表示、プリント出力などのユニットから構成されている。

第5図に仮説、対応措置、ルールの例を示す。

<p>(結論の例)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 原水流入量増加により負荷が増大していると思われます。 • S化合物により発酵が阻害されていると思われます。 • リサイクル量が少なすぎるため、菌体との接触時間が短くなっていると思われます。 <p>(対応措置の例)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 槽内を希釈するか、一時通水を停止してください。 • 原水を希釈して毒性レベルを下げてください。 • 逆洗を実施してください。 <p>(ルールの例)</p> <ul style="list-style-type: none"> • IF CO₂ ガスの構成比が増大している。 THEN 菌体の活性が低下している可能性がある。 • IF H₂S ガスの発生量が多い。 THEN S化合物が混入している可能性が高い。
--

第5図 結論、対応措置、ルールの例
Fig. 5 Samples of conclusions, countermeasures and rules

<p><<推論結果>></p> <p>〔結論〕</p> <p>確信度=0.50 原水流入量増加による負荷の増大が原因と思われます。</p> <p><<対策>></p> <p>流量を調整して、負荷を軽減するか、一時通水を停止して下さい。</p> <p><<理由>></p> <p>ガス発生量が低下し、TOC除去率が低下しているため、菌体の活性が低下していると思われます。CO₂ガスの構成比が増大しているため、菌体の活性が低下している可能性があります。VFAの量が不明ですが、蓄積していることも考えられます。流入量が多いので、流入量増加により負荷が増大している可能性があります。</p>
--

第6図 推論の例
Fig. 6 Sample of inference

6.7 システムの評価

KEおよび領域専門家は知識ベースの内容を把握しているので、主に考えているとおりの動きをしてくれるかどうかという点と、確信度の値が妥当であるかどうかといった点を評価した。

そのあと、他の複数の領域専門家にシステムを試用してもらい、問題点の指摘を受け修正を行った。

その結果、数値で表現される事象の中で表現の困難なものがあり、必ずしも適切でないことを指摘された。つまり、各設備によって処理廃水が異なるため、適切な基準値も設備によって異なる。したがって、一般的な基準値で診断するのは、設備によっては必ずしも適切ではないとの指摘を受けた。処理廃水の種類は無数にあるため、対象を特定すれば表現を適切にし易いが、汎用的な表現は困難である。この点は今後改めていく必要がある。

第6図に診断例を示しておく。

7. 今後の方向

このところパソコンの性能がアップし、MS-DOS環境で使用できる実用的な開発ツールも増えてきている。したがって、これをデリバリ環境として利用すればかなりのコストダウンが可能になり、お求めいただきやすくなるだろう。

また、電話回線を利用した診断を行うことも考えられる。登録していただいたユーザの皆様には端末を設置していただき、必要なときに電話回線を介して当社のESにアクセスしてサービスを受けていただくという形である。

本システムはオンラインでデータをサンプリングしているわけではないが、センサーで測定できるものは可能であるとしても、分析を要するものについては、実現するには

かなりのコストが必要である。これらが実現できれば、オンラインでの監視、さらに進めて制御、あるいは電話回線と組合わせた自動巡回サービスといったものが実現できる。

また、当社のプロセス運転監視システム構築用パッケージ・ソフトである「プロセスモニタ PMX-98」とのインターフェイスを可能にして、組合わせて使用することも考えられる。

将来的には、このような利用方法を実現したいと考えている。

む す び

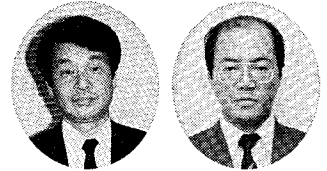
当社ではABCシステムの多くの運転実績、あるいは長年の嫌気性処理における研究を通して、各専門家が多くの知識やノウハウを持ちながら、それらを十分に活用できていない面も否定できなかった。今回運転技術について整理・体系化してシステム化したのが、今後もこのシステムを成長させていくことにより、より技術レベルをアップしていき、技術を共有化する道具にできるものと考えている。それにより、より高度な技術サービス、エンジニアリングを実現していきたいと考えている。現在、このシステムを実用レベルにすべく、バージョンアップを行っている。いずれ、なんらかの形でユーザ各位にご利用いただけるようにしたい。

〔参考文献〕

- 1) ICOT-JIPDEC AI センター：知的情報処理システムに関する調査研究報告書—5分冊, 1989
- 2) ICOT-JIPDEC AI センター：知的情報処理システムに関する調査研究報告書—知識システム開発方法論, 1987

ビール製造工場廃水における ABCシステムの適用

Application of ABC System for Brewery wastewater Treatment



(環)水処理部 計画第3課
山根 晋 吾
Shingo Yamane
榎本 啓 介
Keisuke Enomoto

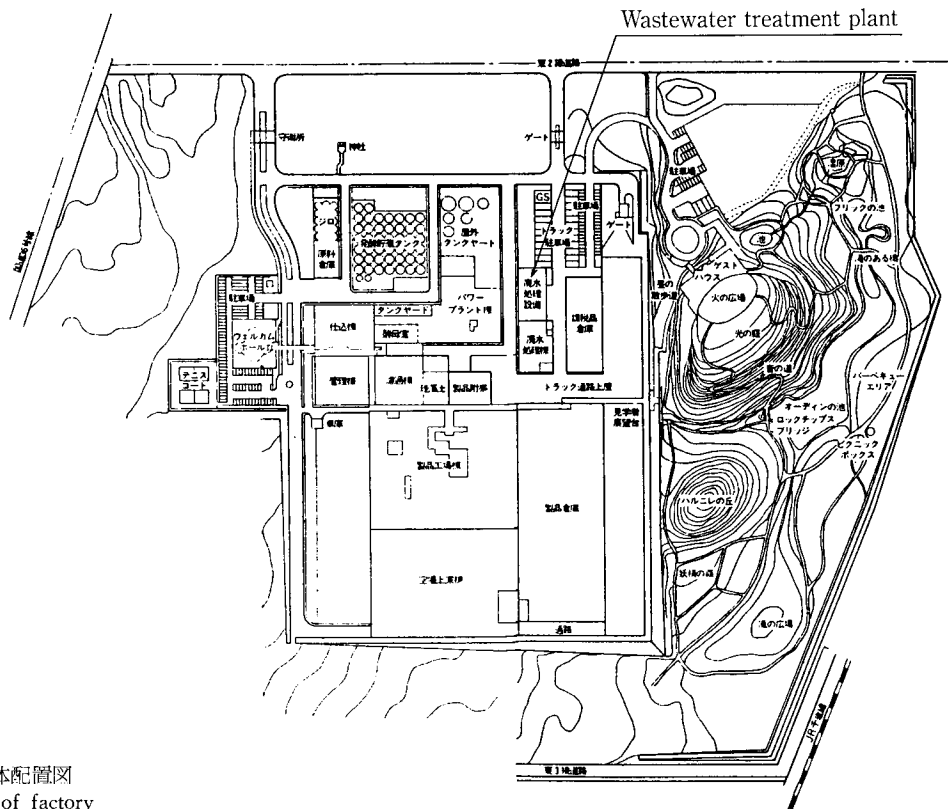
The Wastewater from a beer brewery contains a great amount of organic materials, which is usually treated aerobically mainly using the activated sludge process. Conversely, the anaerobic treatment process has been less popular due to its low efficiency and reliability, despite the advantages of generating methane fuel gas and producing less excess sludge. But in the past ten years, improvement in anaerobic process has been remarkably achieved by means of increasing the biomass volume in the reactors. Accordingly fixed bed anaerobic reactor, ABC System, is built in Hokkaido Brewery of Sapporo Breweries after the careful study of its reliability and economics. The treatment plant discharges the effluent directly to the sewerage.

まえがき

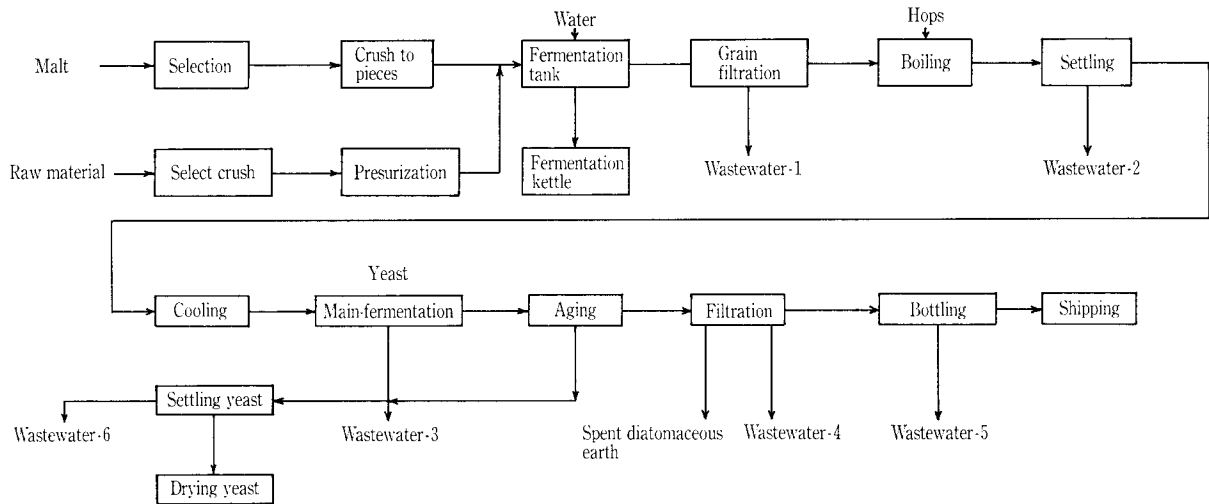
従来よりビール工場から排出される廃水は、主に活性汚泥法を中心とした好気性微生物を利用する方法で処理が行われている。しかし、1989年6月、最新鋭の技術を結集して誕生した、サッポロビール㈱北海道工場では、運転操作が容易で、省エネルギー、省コストが大幅に図れる固定床式嫌気処理装置（ABCシステム）が廃水処理に採用され、操業開始より順調に運転を継続している。本報告は、ABCシステムによるビール工場総合廃水の処理結果について紹介するものである。

1. 新工場の紹介

北の新天地北海道に官営、開拓使麦酒醸造所として明治9年に設立された、サッポロビール㈱札幌工場第一製造所は、「恵みの庭」の恵庭市に1989年6月に北海道工場として生まれかわった。新工場は、北の玄関口である千歳空港より車で15分のところに位置し、敷地面積 318 000 m²、年間ビール製造能力最終 151 000 kl（大瓶換算約 2.4 億本）の最新鋭工場である。企業庭園として、新工場の敷地内には約3万坪の「恵みの庭」が併設されており工場の機能だけでなく、地元市民、見学者とのコミュニケーションの場としての役割も備えている。第1図に工場全体図を示す。



第1図 工場全体配置図
Fig. 1 Layout of factory



- ① Wastewater-1 spent grain wastewater ③ Wastewater-3 tank wash wastewater ⑤ Wastewater-5 hot, alkali, acid wash water, drain
 ② Wastewater-2 hitztrub, kühltrub waste-water ④ Wastewater-4 tank wash wastewater

第2図 ビール製造工程別排水系統図

Fig. 2 Wastewater discharge in brewing process.

2. ビール製造工程と廃水の種類

北海道工場の製造工程は、製麦工程を除く4工程からなり、各工程より廃水が排出される。第2図にビール製造工程と廃水系統の関係を示す。

2.1 仕込工程(麦汁沝過, 熱麦汁沈静)

1) 麦汁沝過(排水1)

大麦を発芽させてつくった麦芽を粉碎したものと、副原料(米, コーン・スターチなど)を温水と混合して仕込釜(80°C)でデンプン質を糖化(麦芽中の α -アミラーゼが糖化を促進させる。)する。これを仕込槽(50~60°C)で混合し、タンパク質はペプチドやアミノ酸に、デンプン質はデキストリンを経て麦芽糖に分解し、最適な麦汁をつくる。麦汁中の粕は沝過槽で分離する。沝液は一番麦汁といい、沝過槽内に残った麦粕中のエキス分を湯で洗いだしたものを二番麦汁という。この工程から排出される排水は、回収された麦粕の水分を下げるため、スクリュープレスで脱水することにより排出されるもので、これをモルトフィード廃液という。

2) 熱麦汁沈静(排水2)

一番麦汁と二番麦汁とを煮沸釜に集め、ホップを加えて煮沸する。煮沸の目的は二番麦汁で薄められた麦汁を所定の濃度まで煮詰め、ホップの苦味成分や芳香を抽出し、酵素の破壊と殺菌することである。煮沸過程で生成した熱凝固物(ハイストループ)と麦汁を冷却したときに生成する冷凝固物(キュールトロープ)とがあり、これらは主として蛋白質でその他にタンニン、ホップ樹脂なども含んでいる。これらの凝固物、特に冷凝固物は、ビールの熟成を速め味を良くするためには完全に除去する必要がある。この工程の排水はそのために沈静分離されたものである。

2.2 発酵, 貯酒工程(排水3)

1) 主発酵

7~9°Cに冷却した麦汁にビール酵母を加えて発酵タンクに移す、酵母の作用で麦芽中の糖分をアルコールと炭酸ガスに分解させ6~12日間の発酵で若ビールを生み出す。酵母は発酵の末期に発酵タンク底部に沈殿する。

2) 後発酵

若ビールを0°C位の貯蔵タンクの中で約2ヶ月間熟成して、発酵性のエキス分を完全に発酵させ、発生した炭酸ガスを必要量溶け込ませて洗練された香味のビールとするとともに、残存酵母や析出物を洗降分離してビールの沝過を容易にする。この工程からの排水は、発酵タンクをアルカリおよび酸で洗浄する際に排出される。

2.3 沝過工程(排出4)

ビール中に懸濁している酵母やビール混濁の原因となるタンパク質などの不安定コロイドを除去、透きとおった琥珀色のビールを作る。本工程からの廃水は一次および二次沝過タンク洗浄水、アルカリ・酸排水が主体で、他に沝過機洗浄排水からのケイソウ土などの沝材と酵母のような固形物を含有する。

2.4 酵母処理工程(排水5)

発酵過程で沈降分離された酵母のうち余剰となったものは乾燥し、家畜飼料などに有効利用される。この工程から排出される廃水は、酵母洗浄廃水や雑廃水で一般に固形物は少ない。

3. ABCシステムの導入

3.1 処理方式の決定

新工場の廃水処理方法を検討する中で、下水道放流規準に適合させるという見地より、かねて現地で行った嫌気性処理テストの結果が良好であったことと、次頁に示す比較検討表に基づき従来法の活性汚泥法に比べメリットが高く評価されたので、ABCシステムの導入となった。(写真1)

項目	処理方式	
	(1) ABC処理	(2) 活性汚泥処理
計画条件	廃水量 : 4 300 m ³ /d BOD : 1 500 mg/ℓ	
建築面積比率	1	1.7
設備費比率	1	1.3
BOD除去率	80 %	96 %
ランニングコスト		
1) 電力費	79 000 月/日	129 000 月/日
2) 薬品費	67 000 〃	20 000 〃
3) 蒸気費	34 000 〃	0 〃
4) 汚泥処分費	14 000 〃	70 000 〃
5) メタン発生額	△65 000 (重油換算)	0
合計	129 000円/日	219 000円/日
臭 気	嫌気部分は密閉構造で臭気の問題はない。	やや不快臭を伴うことがあるが、全体的には臭気が問題となることはない。
騒 音	騒音発生が少なく対策が容易	ブロワーなどが多く防音対策が必要
運転の容易性		
1) 負荷変動	負荷変動と定期修理時のシャットダウンに対し処理が安定	負荷変動には比較的敏感
2) バルキング	全く発生しない。	避け難い。
3) 運転のパラメータ	ガス発生量, pH, 温度など管理要素が少ない。	DO, pH, MLSS, SVIなど管理要素が多岐にわたる。
4) 立上げ(馴養)	1~2カ月必要	比較的短期間で立上げ可能
維持管理	回転機器類が少なく、また汚泥発生量も少ないため、メンテナンス費、運転管理費が安い。	回転機器類が多く、メンテナンス費や運転管理費が高くなる。

3.2 処理設備の計画基準

工場から排出される廃水は3系統に分かれて処理設備に流入する。すなわち第3図に示すように①廃棄ケイソウ土の沈殿濃縮上澄水、②モルトフィード廃水の脱水脱離液と、③その他の総合廃水を合流させて処理原水とする。計

画処理量は4 300 m³/d で第1表に 廃水および処理水の性状を示す。

3.3 設備概要

廃水処理設備は第3図に示すように、最初沈殿槽、スクリーンで廃水中の夾雑物、SSを除去し、調整槽で水質の均一化を行う。しかし、モルトフィード廃液、廃棄ケイソウ土は別途にSS分を分離除去後に最初沈殿槽へ流入する。次に廃水は中和槽、熱交換器でpH調整と熱交換をした後、ABリアクターへ送水される。

ABCシステムの中核となるABリアクターは密閉構造で槽内にメディアが充填されており、底部から流入した廃水は充填材表面に形成された微生物と接触し、槽内を上昇し、有機物がメタンおよび炭酸ガスに分解される。処理水はABリアクター内の上部のトラフを越流し、サージタンクでガスを分離した後、循環ポンプによりその一部をリアクターへ返送し、リアクター内の上向流速を確保する。ABリアクターの流出水中のSSは、加圧浮上装置で浮上分離し、放流される。

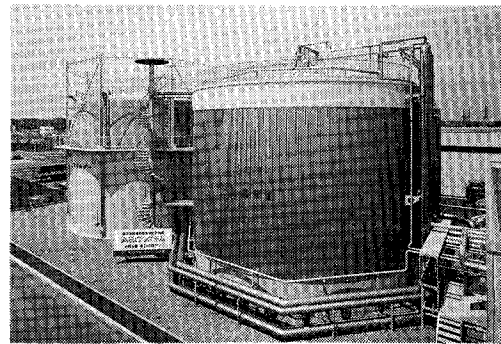
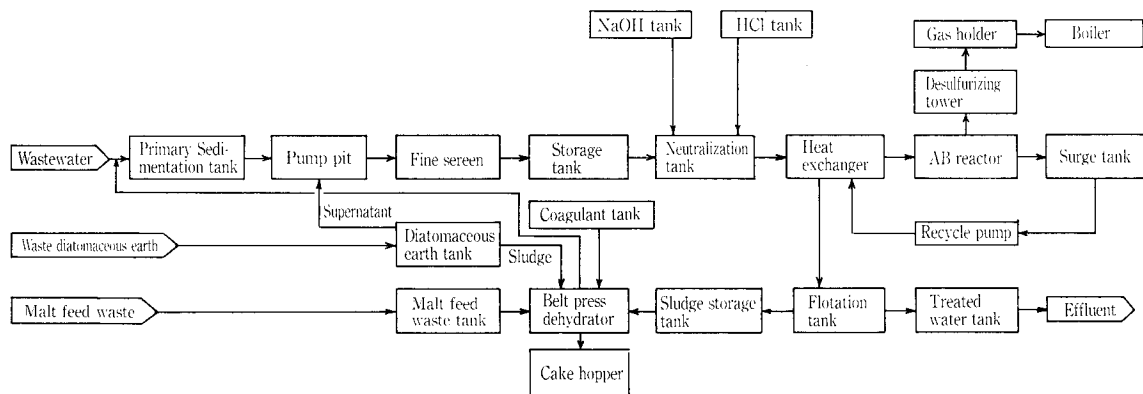


写真1 ABCシステム全景
Photo.1 ABC System

第1表 原水および処理水の水质 (設計値)

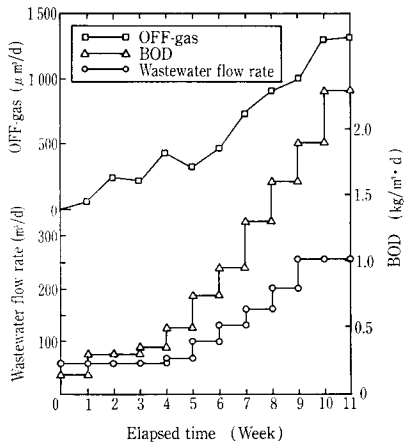
Table 1 Quality of wastewater and treated water (Design bases)

Quality	Wastewater	Treated water
pH	—	6 ~ 8
SS	mg/ℓ	<300
BOD	mg/ℓ	<300
TOD	mg/ℓ	2 200



第3図 廃水処理フローシート

Fig. 3 Schematic diagram of wastewater treatment



第4図 馴養運転期間中のガス発生量
Fig. 4 Gas generation in acclimating operation.

ABリアクターで発生したガスは脱硫塔でガス中の硫化水素を除去しガスホルダーに貯留され、工場ボイラの燃料として有効利用される。尚、余剰ガスは自動的に余剰ガス燃焼装置で焼却される。

一方、固形物の処理は、廃棄ケイソウ土分離槽、モルトフィード廃液槽、脱水機で行われる。すなわちケイソウ土スラリーと加圧浮上装置で回収されたフロスおよびモルトフィード廃液はベルトプレス脱水機で脱水し、ケーキホッパに貯留する。

廃水処理設備の原水槽、汚泥貯槽や脱水機から発生する臭気はダクトで集め、次亜塩素酸ソーダとカ性ソーダによる薬品洗浄と活性炭吸着で脱臭される。

3.4 馴養運転

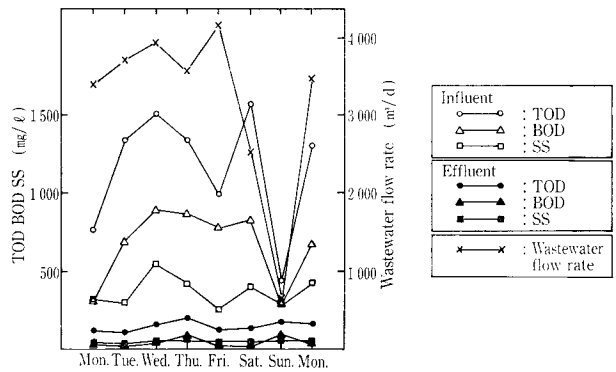
新工場は操業開始時からABリアクターには設計負荷量の廃水が流入し、それを所定の水質にまで処理をして放流する必要があった。嫌気性処理は好気性処理に比べて菌体の増殖速度が遅く、馴養に要する期間が好気性処理の2~3倍必要であるため廃水流入開始前から外部よりBOD源を添加し馴養を完了させた。汚泥の馴養はABリアクター内を窒素ガスでパージすることから始まり、加温、種汚泥の投入の後、外部BOD源として廃糖蜜を投入した。約10週間後に、当初の目標処理能力に達し、その後工場の廃水を受け入れた。第4図に馴養運転中の負荷量の増加とガス発生量の状態を示す。この間発生ガス中のメタンガス濃度は約70%であった。馴養運転の管理は、主に、ガス発生量とABリアクター内pH値により行った。

3.5 負荷運転

馴養運転終了後、製造廃水を全量受け入れて負荷運転に切り換えた。第5図に安定状態における8日間の処理結果を示す。廃水量および原水の濃度は、土、日曜日には大幅に低下するが、週日はほぼ一定であった。このために処理設備の負荷は、月曜日から金曜日にかけて増加し、土、日曜日に負荷が減少する傾向を繰返した。その間の最大負荷は日曜日の16倍にもなったが、処理水質は安定しており、BOD、SS共に100 mg/l以下であった。このことから嫌気性処理が好気性処理に比較して負荷変動に対しては非常に安定しているといえる。

4. 日常運転管理

日常の運転は管理指針に基づき、工場全体を管理してい



第5図 負荷運転水質分析結果
Fig. 5 Performance at normal operation

る中央管理室において行われる。流入水量、pH、調整槽水位中和槽 pH、ABリアクター入口温度および pH、放流水CODおよびSSの自動測定結果、リアクターフィード量、ガス発生量、ガスホルダーレベルなどの管理上の重点項目は、管理室内ブラウン管にディスプレイ表示され、各設備の運転状態が把握できるようになっている。又、管理項目は全てコンピュータシステムにより自動記録され、一時間毎のデータは廃水処理運転管理日報としてプリントアウトされる。ABリアクター内のバイオマスコントロールは、発生ガスによる逆洗を定期的に行い、適正汚泥量を保持している。

5. まとめ

ビール工場の新設に伴い、ABCシステムの導入から負荷運転までを紹介してきた。テストから4年余り、多くの人の手により建設され完成した本設備は、性能および運転管理の容易性についても目的を達したといえる。その結果、次の点が明らかになった。

- (1) 新工場に嫌気処理を導入し、操業開始より安定した処理機能を発揮するには、あらかじめ適切な外部BOD源を添加し馴養することが有効である。
- (2) 滞留時間が10時間程度でも、嫌気性処理は負荷変動に対して安定していることが確認された。
- (3) 負荷変動に対しては、週間変動において、16倍の差が生じても処理水質は定期的に安定していた。
- (4) ビール製造廃水処理を嫌気性処理する場合、廃棄ケイソウ土などの無機質や可溶化困難な麦粕、麦皮などは前処理において除去することが運転管理を容易にし、処理機能を安定させることになる。
- (5) 汚泥処理は廃棄ケイソウ土やモルトフィード廃液からの懸濁物が主で、嫌気性処理より発生する余剰汚泥は、処理BODの約3%であった。

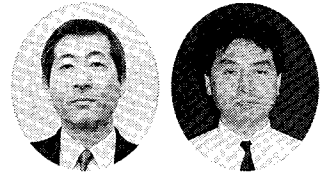
むすび

下水道放流規準に適合する廃水処理設備としての機能を十分に発揮しながら運転を継続しているが、今後とも運転を通して得られる技術を蓄積し、様々な応用および最適運転の確立を図っていきたい。

最後に、本稿の作成にあたり多大なご協力、ご支援を賜った、サッポロビール株式会社北海道工場エンジニアリングスタッフ大平靖之技師、宮田靖志技師ほか関係各位に深謝致します。

「シグマディッチ®システム」の実績紹介

Introduction of 「Sigma-Ditch System」



(環)環境装置部 計画第1課
成田 哲雄
Tetuo Narita
(環)環境装置部 計画第2課
深尾 義満
Yoshimitu Fukao

The Sigma-Ditch System, developed by Shinko Pantec, is one of the activated sludge systems known as oxidation ditch system. It was authorized as excellent treatment system by the Ministry of Construction in 1983 for its superiority in oxygenation and circulation capacity, and adaptability to wide fluctuations of influent.

This is the report on the first commercial operation of the system which was applied to a small-sized sewage treatment facility in a sightseeing spot in Gunma Prefecture. It has been showing steady performance with easy maintenance.

まえがき

当社は、群馬県富士見村に赤城山大洞処理場を完成し、現在引続き運転管理を行っている。本施設は、小規模下水道として多くの実績をもつオキシデーションディッチ法で設計されており、当社の開発した「シグマディッチシステム」が採用され、順調に稼働している。ここにその「シグマディッチシステム」を中心に施設の概要を紹介する。

1. 概要

1.1 施設概要

当地域は、関東平野北部の“上毛三山の雄”赤城山（県立公園）内に位置し、夏季は避暑地として、冬季はスキー、スケートにと、多くの観光客が訪れる県内有数の観光地である。このような環境にある当施設は、1983年赤城山大洞特定環境保全公共下水道事業として採択を受け、1988年6月に供用開始となった。

処理方式は、負荷変動に強く、処理性能の安定したオキシデーションディッチ法でありその当社「シグマディッチシステム」の特長を挙げると次のとおりである。

- (1) ばっ気装置は、縦軸形機械式のため、酸素供給効率が低い。
- (2) 水位調節装置により流入水量変動が、ディッチ内水位の上下で緩和され、沈殿池への負荷変動が軽減される。
- (3) 好気・嫌気の形成による脱窒素処理が可能である。

第1図に施設の配置図を示す。

なお、処理水はBOD 20 mg/l以下で放流されており、汚泥は天日乾燥床にて脱水処理されている。

1.2 設計条件

1) 施設規模

処理人口：7480人
(将来10140人)
処理水量：1000 m³/d
(将来2000 m³/d)

2) 水質

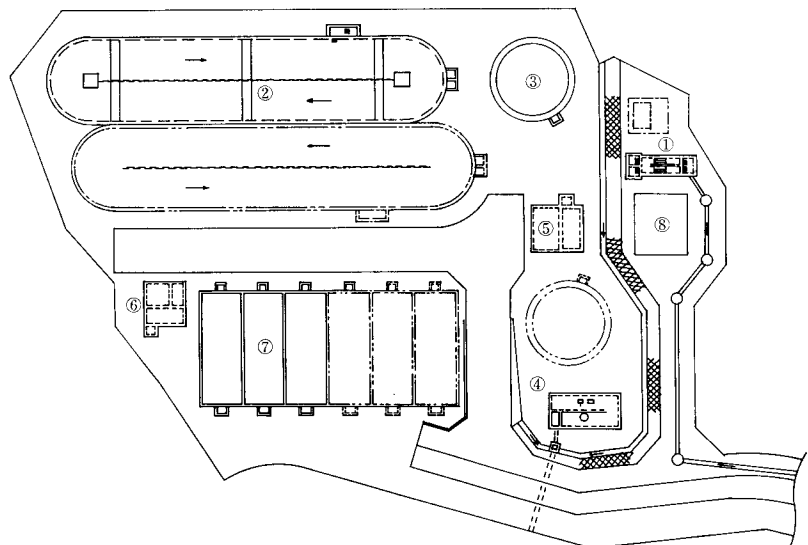
第1表に示す。

第1表 水質

Table 1 Water quality

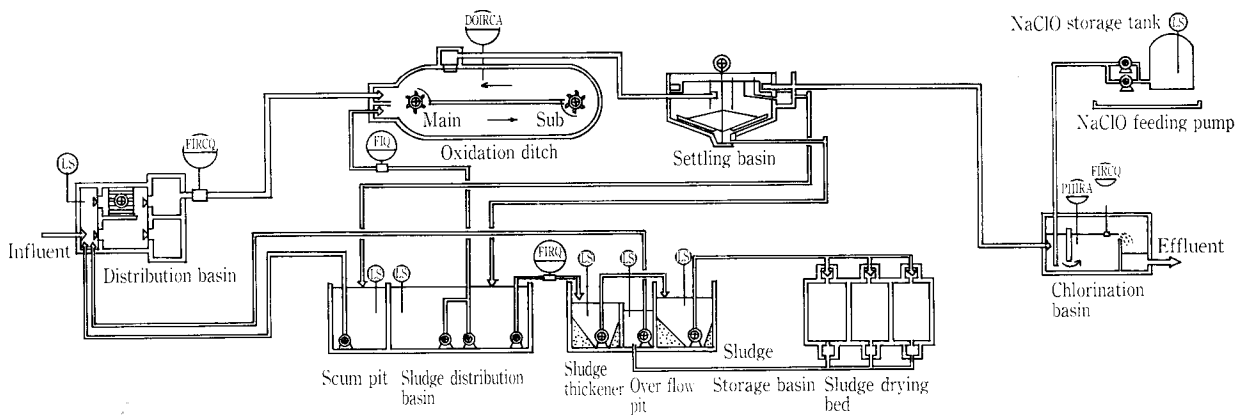
	Influent mg/l	Effluent mg/l	Removal ratio %
BOD	200	20	90
SS	150	30	80

- ① Distribution basin
- ② Oxidation ditch
- ③ Settling basin
- ④ Chlorination basin
- ⑤ Sludge distribution basin
- ⑥ Sludge thickener
- ⑦ Sludge drying bed
- ⑧ Control office



第1図 配置図

Fig. 1 Layout



第2図 フローシート
Fig. 2 Flow sheet

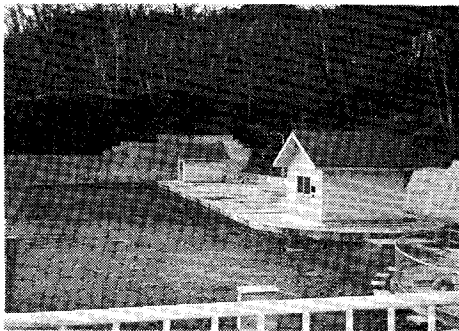


写真1 オキシデーションディッチ外観
Photo. 1 Oxidation ditch

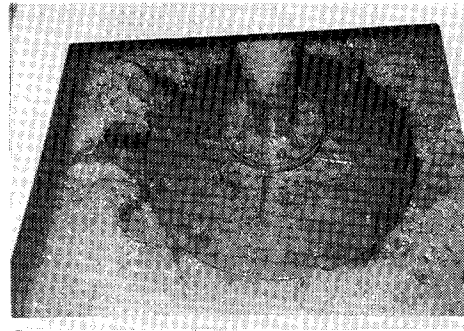


写真2 シグマウェーブエアレーター®
Photo. 2 Sigma wave aerator

1.3 フローシート

第2図に示す。流入した下水は、分配槽にてし渣、夾雑物をスクリーン除去され、オキシデーションディッチに送られ活性汚泥にて有機物分解を受け、最終沈殿池にて固液分離し、塩素混和槽にて滅菌・消毒され放流される。一方最終沈殿池にて固液分離された汚泥は、汚泥濃縮槽にて濃縮・減量され天日乾燥床にて脱水後、搬出处分される。

1.4 設備仕様

1) 分配槽

容量	0.315 m ³ (砂だまり容量)
設置機器	流入ゲート 2門
	細目スクリーン 1台
	可動堰 2門
	流入流量計 1台

主要機器仕様

細目スクリーン	型式：ベルト走行式自動スクリーン
仕様	目幅30 mm × 0.4 kW

2) オキシデーションディッチ (写真1)

容量	1 022 m ³
設置機器	エアレーター 2台
	流出可動堰 1門
	水位調節装置 1式
	DO計 1台

主要機器仕様

エアレーター	
--------	--

型式：シグマウェーブエアレーター (写真2)

60B-11S (12)

仕様：13 kgO₂/h × 51 rpm × 11 kW

水位調節装置 (写真3)

型式：手動計量堰

仕様：スリット堰幅 97 mm

3) 最終沈殿池 (写真4)

容量	166.7 m ³
設置機器	汚泥掻寄機 1台
	スカム分離機 1台

主要機器

汚泥掻寄機	型式：中心駆動型掻寄機
仕様	9.5 mφ × 0.4 kW

4) 汚泥ポンプ井

容量	31.85 m ³
設置機器	汚泥引抜ゲート 1門
	返送汚泥ポンプ 2台
	余剰汚泥ポンプ 1台
	返送汚泥流量計 1台
	余剰汚泥流量計 1台
	スカム分離液移送ポンプ 1台

主要機器仕様

返送汚泥ポンプ	型式：水中汚泥ポンプ
仕様	100 mmφ × 1.4 m ³ /min × 3.7 kW

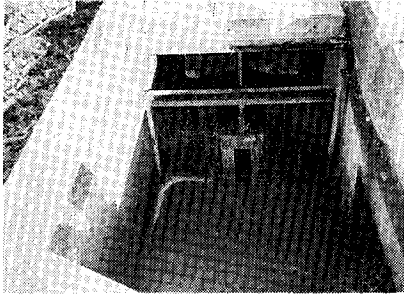


写真 3 水位調節装置
Photo. 3 Water level control unit

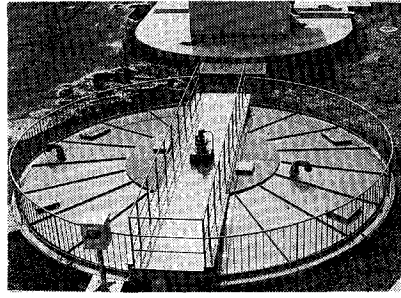


写真 4 最終沈殿池
Photo. 4 Final settling tank

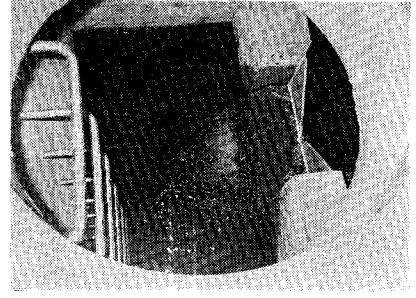
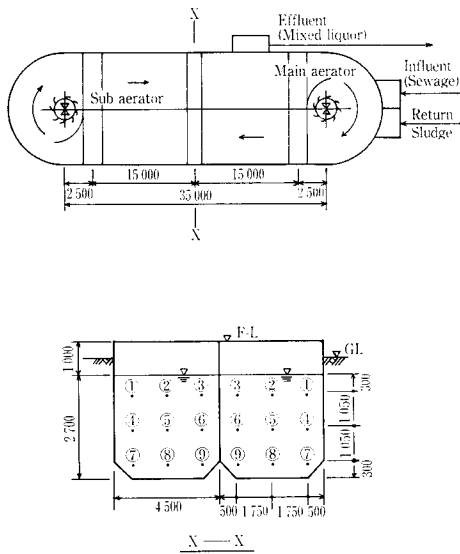
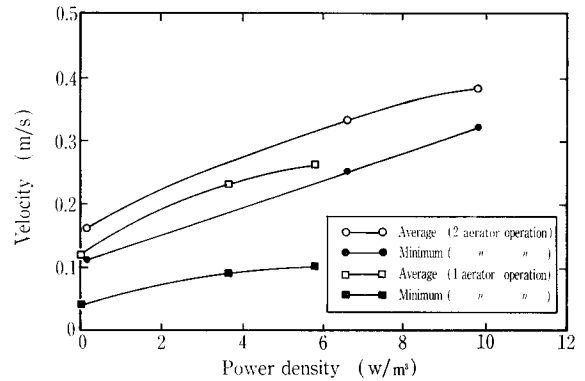


写真 5 処理水計量堰
Photo. 5 Effluent measuring weir



第3図 流速測定位置
Fig. 3 Measuring points of flow velocity



第4図 ディッチ流速
Fig. 4 Velocity

5) 塩素混和池

容量: 10.4 m³
 設置機器: 次亜塩素酸ソーダタンク 1台
 次亜塩素酸ソーダ注入ポンプ 2台
 放流流量計 1台
 pH計 1台

主要機器仕様

次亜塩素酸ソーダ注入ポンプ
 型式: 定量ダイヤフラムポンプ
 仕様: 145 ml/min × 0.4 kW
 放流流量計 (写真 5) 運動による容量可変ポンプ

6) 汚泥濃縮槽

容量: 12.5 m³
 設置機器: 濃縮汚泥引抜ポンプ 1台
 分離液返送ポンプ 1台

主要機器仕様

濃縮汚泥引抜ポンプ
 型式: 水中汚泥ポンプ
 仕様: 50 mmφ × 0.1 m³/min × 0.4 kW

7) 汚泥貯留槽

容量: 23.76 m³
 設置機器: 濃縮汚泥移送ポンプ 1台
 攪拌ポンプ 1台

主要機器仕様

濃縮汚泥移送ポンプ
 型式: 水中汚泥ポンプ
 仕様: 50 mmφ × 0.2 m³/min × 0.4 kW

8) 汚泥乾燥床

容量: 180.8 m² (床面積)
 ケーキ含水率: 70 %

2. 運転状況

供用開始から、現在までに得られたディッチ内流速、汚水流入量および水質のデータに基づき、知見を述べる。

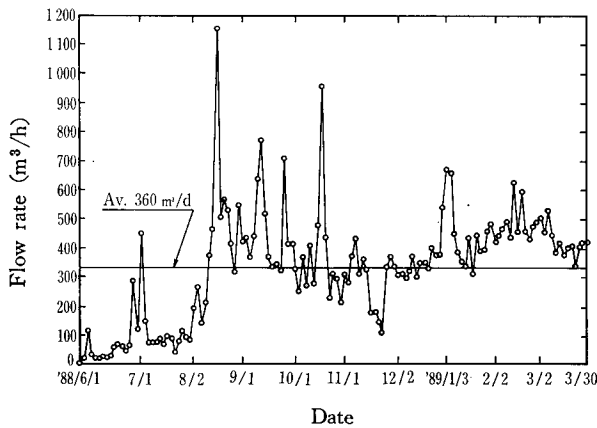
2.1 ディッチ内流速

日本下水道事業団では、ディッチ内流速の基準値として、最低流速 (底部流速) 0.1 m/sec 以上、平均流速 0.25 m/sec 以上としている。この基準流速が確保されていることを確認する目的で、供用開始に先立ち清水による測定を行った。

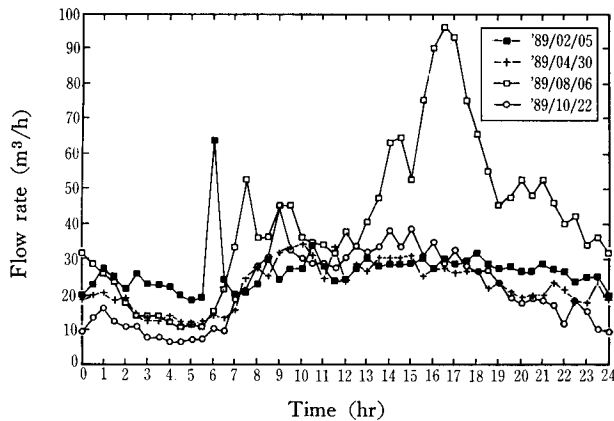
流速測定的位置を第3図に示す。エアレーターブレードの浸漬深は、5 cm, 18 cm, 23 cm の3ケースとした。

エアレーター1台および2台運転それぞれにつき、動力投入密度と流速の関係に整理したのが第4図である。

2台運転の場合、約3 W/m³の動力投入密度で基準流



第5図 汚水流入量
Fig. 5 Daily sewage flow rate



第6図 季節流入汚水量
Fig. 6 Seasonal fluctuation of flow rate

速を満足している。また、(標準偏差)/(平均流速)も10~15%であり、流速のパラツキは小さい。

2.2 流入汚水量

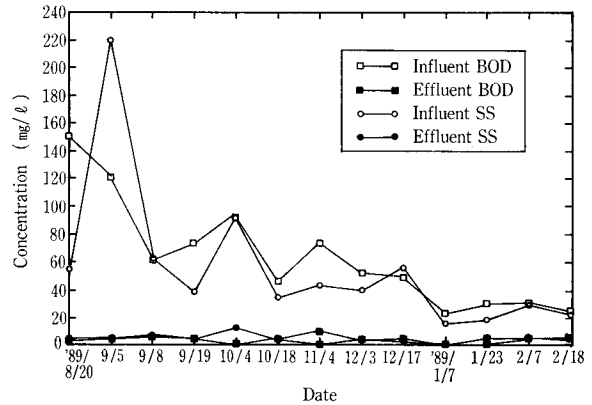
第5図は'88年6月1日~'89年3月30日間の流入汚水量の変化を表わしたものである。流入初期より徐々に増加し、一時期は計画汚水量の1000 m³/dを突破する日が出ている。ただし、この期間の平均流入汚水量は、約340 m³/dであった。

本下水処理場は、観光客の増減による変動がそのまま流入汚水量の変動としてあらわれ、季節変動が顕著である。特に日帰り客が多いとされており、土・日曜日は汚水量が増加する傾向が見られる。第6図は季節を代表する日曜日を選び、その日変動を示したものである。この図より明らかなように、夏期に大きなピークがあらわれ、その他の季節はほぼ同一のパターンとなっている。

夏期の'89年8月6日の一日流入汚水量は、980 m³/dと計画処理量に近い値となっているが、夏期以外は、500~600 m³/dの範囲にある。

2.3 水質

'88年8月20日~'89年2月18日までの流入および処理水



第7図 BOD, SSの濃度変化
Fig. 7 BOD・SS concentration

のBOD, SSの濃度変化を第7図に示す。この図から夏期は流入濃度が高く、秋期から冬期にかけて低下する傾向がみられる。このデータから、流入汚水量のピークと濃度のピークが、夏期に一致するのがわかる。

ただ、夏期の流入BOD濃度は160 mg/l程度と、設計値である200 mg/l以下にあり、現施設の許容内にある。前述のデータより、夏期とその他の季節とはエアレーターの酸素供給量を調整する必要を生ずるが、後述する水位調節装置のレベル調整により、酸素供給量を制御することができる。

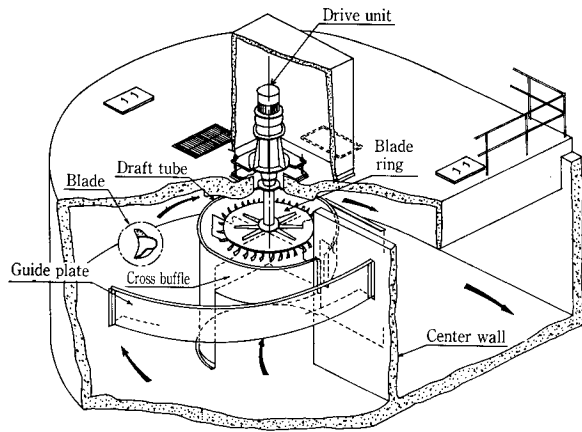
処理水質については、流入負荷の変動にかかわらず、BOD, SS濃度共、設計水質BOD 20 mg/l以下、SS 30 mg/l以下に対し、10 mg/l以下を示し、安定した性能を発揮している。

オキシデーションディッチのMLSSは、1500~2000 mg/lで運転しており、BOD-SS負荷は0.05~0.07 kg/kg·dの範囲で変動している。BOD容積負荷に関しては、0.02~0.18 kg/m³·dとなっている。変動幅が広いのは、流入BOD負荷の変動が大きいことを示す。

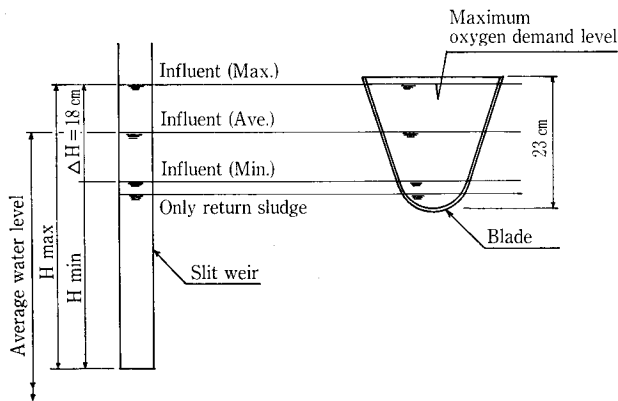
2.4 窒素除去

本下水処理場は、BODおよびSSの除去を目的とし、窒素除去は対象としていないが、脱窒運転を行い良好な結果が得られた。また寒冷地であっても十分脱窒効果のあることが確認され、多くの窒素除去の知見が得られた。

窒素(T-N)の流入濃度は20 mg/l以下であり、通常の生活排水と比較すると、低い濃度を示している。'88年12月以前は、エアレーターを連続で運転したところ、BOD, SSの除去率と比較して、T-Nの除去はほとんど認められない。流入汚水水温が5.6~16.5 °C、年間平均11 °Cと低温であるとともにBOD負荷が低いこともあり、溶存酸素濃度が上昇傾向にある。このため水路延長上の嫌気ゾーンが短いか、形成しにくい状況であったと判断できる。'88年12月以降は、エアレーターをタイマーによるON,



第8図 ばっ気部構造
Fig. 8 Structure of aeration unit



第10図 水位調節装置による水位とレベルの関係
Fig. 10 Relation between water level and blade position

OFF運転とした結果、T-N除去率は70~90%にあり、時間的に好気、嫌気とすることによりT-N除去効果があられている。脱窒速度は、連続ばっ気よりも間欠ばっ気の方が好気、嫌気の区分を確実にできることから高い値を示すのはよく知られている。

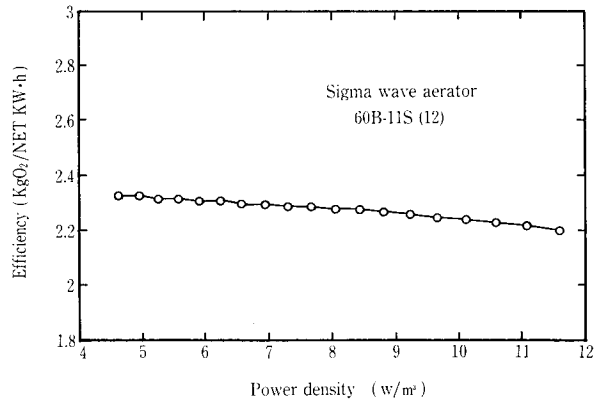
3. シグマディッチシステム

シグマディッチシステムの心臓部は、エアレーターをメインとするばっ気部および酸素供給量の制御法にある。次にこのシステムを紹介する。

3.1 ばっ気部

ばっ気部構造を第8図に示す。エアレーターは、下水、廃水処理の分野で800台以上の実績を有する「シグマウェーブエアレーター」を用い、その構成はエアレーター本体、ドラフトチューブおよびガイド板より成り立っている。

エアレーターは縦軸型であり、ディッチ湾曲部の中央に位置し、特殊形状のブレードにより効率よく酸素の供給を行うことができる。第9図は本処理場に採用したエアレーターの動力投入密度と酸素供給効率の関係を示したものである。効率は動力投入密度により変化するが、おおむ



第9図 エアレーターの酸素供給効率
Fig. 9 Oxygenation capacity of aeration

ね2.4~2.6 kgO₂/軸 kW・時である。この値は、日本下水道事業団の基準値の2.0 kgO₂/軸 kW・時を十分満足しており、非常に効率の良い酸素供給装置であることが確認された。

ドラフトチューブを設けることにより、混合液を底部から揚水し、ディッチ底部の流速を速めるとともに、ディッチ内のMLSSおよびDO濃度分布を均一化することができる。

ガイド板は、エアレーターのブレードから接線方向に放射状に飛散する混合液が、水路流れ方向に対し逆流するのを防止し、旋回流を高める作用をさせるものである。

3.2 酸素供給量の制御

酸素供給量の制御としては、当社独自の水位調節装置とDO計によるエアレーターのON、OFFを本下水処理場では採用している。

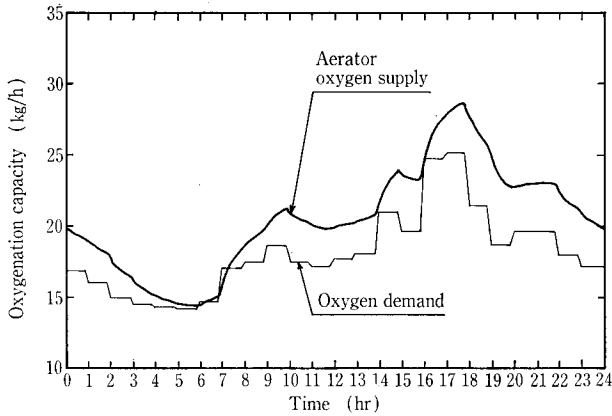
3.2.1 水位調節装置

第10図に水位調節装置の概念図を示す。ディッチの混合液流出口を一定の抵抗をもつ構造にすると、流出量はディッチの水位と流出口のレベルの差に応じて変化する。ある時間において、流入量が増加すれば流出量も増加するが、流出口に抵抗があるために、流入量の増加分に比べて小さくなり、この差がディッチ内で水位上昇としてあらわれる。同様に流入量が減少した場合には、水位が自然に低下する。

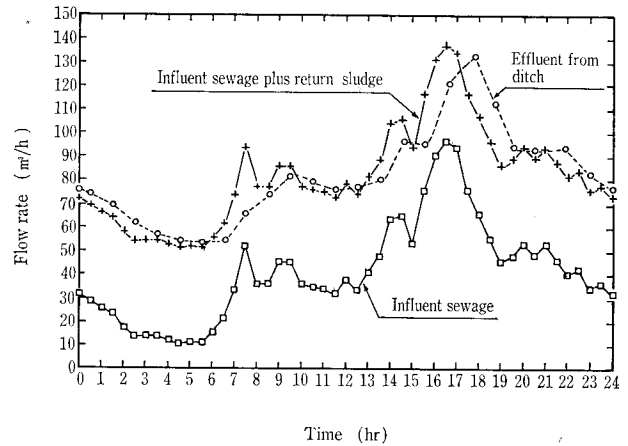
一方、エアレーターのブレードの位置は常に一定であるため、ブレード浸漬深さは水位の変動に応じて変化し、酸素供給量も変動する。従って流入量増加の時間帯には、ブレード浸漬深さが大きくなるため酸素供給量が増加し、流入量減少の時間帯には、ブレード浸漬深さが小さくなるため酸素供給量は減少する。

このようにして回転数制御を行うことなく、流入水量の変動に応じエアレーターの酸素供給量をコントロールでき、負荷変動に対応できる。

第11図は、夏期の'89年8月6日のフローパターンに基づき、必要酸素量より供給酸素量が上まわるように、水位調



第 11 図 水位変動による酸素供給量及び要求量の変化
 Fig. 11 Variation of supply and demand of oxygen by water level



第 12 図 水位調節装置による運転特性
 Fig. 12 Characteristic of operation with water level control unit

節装置を適正レベルに設定し水位変動を生じさせた場合の必要酸素量とエアレーター酸素供給量の変化をシミュレーションしたものである。また第 12 図は同様に、流入汚水量、ディッチ流入量（汚泥返送を含む）、ディッチ流出量をあらわしたものである。

3. 2. 2 DO計による制御

水位調節装置による酸素供給量の制御は、ブレードの浸漬深さの変化を利用したものであるが、更に精度を上げるためDO計によるエアレーターのON、OFFによって対応している。

この二種類の制御を併用することにより、必要酸素量にあった酸素供給量で運転することが可能となり、省エネルギー運転をすることができる。

現在夏期を除いて、流入BOD負荷が設計値の1/4程度の低負荷で運転せざるを得ない状況であるが、この時期にはエアレーターを1台運転としても酸素供給能力は過大で

ある。水位調節装置とDO計によるON、OFF制御を併用し、更に最適効率を得るために、タイマーによるON、OFFを付加制御として使用し、適正な酸素供給を行っている。

む す び

赤城山大沼にきれいな水を取り戻そう一。このスローガンのもとに建設された赤城山大沼処理場は、現在順調に稼働している。赤城山には年間百万人の観光客があるといわれ、生活排水による大沼の浄化に一役かうことができたのは幸いである。

おわりに、本稿を執筆するに当り多大な協力と助言をいただいた、富士見村役場開発課、並びに(株)環境保全センターの関係各位に深く感謝の意を表する次第である。

〔参考文献〕

- 1) 神鋼ファウドラ―技報 1983. VOL. 27, No. 3 p. 32

電気浸透式加圧脱水による上水汚泥 の農業利用に関する検討

Study on Agricultural Use of PED Sludge Cake Generated from Water Purification Plants



(環)EO技術室
三原 恒 美
Tunemi Mihara
近藤 史 朗
Shiro Kondo
鈴木 英 晴
Hideharu Suzuki
佐野 滋
Shigeru Sano

With the increase of sludge cake from water purification plants and decreased landfill space for the sludge cake, its agricultural use such as artificial soil has been studied. It was proved that the PED (Pressurized Electroosmotic Dehydrator) could dewater the sludge to the low water content just suitable for pelletizing, while the heat generated from the dewatering process was effective to kill pathogens and weed seeds in the sludge. This experiment has established a dehydration-pelletizing-drying process for the agricultural use of the sludge.

まえがき

浄水場のスラッジ排水処理設備から発生したケーキは、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」による産業廃棄物として、その収集、運搬および処分が規制されている。

とりわけ、発生ケーキの処分については陸上の埋め立て処分が多いが、近年、その処分用地の確保がますます困難になってきている。レンガ・骨材・路盤材・窯業原料など、有効利用の方法の調査研究が行われているが、なお今後の実験研究課題であり、現在は栽培土、路盤材、宅地造成地理立用として一部が利用されているに過ぎない。¹⁾

このような浄水場の発生ケーキの処分は、脱水工程の無薬注化に伴って今後大きく変わってくると考えられる。本稿では、電気浸透式加圧脱水機による脱水工程の効率化と、発生ケーキの処分方法として農業利用のための処理方法の検討を行ったので、その一部を紹介することにしたい。

1. 農業利用のための条件

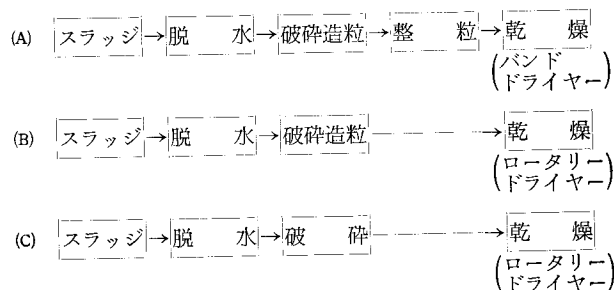
発生ケーキを製品ケーキとするための条件は、

- (1) 最終含水率を 30 % 程度まで下げること。
- (2) ハンドリングや製品価値を高めるために、ケーキを破碎し、粒径を 3 mm 程度にそろえること。
- (3) 無薬注処理とし、pH の変化をきたさないこと。
- (4) 病原菌や雑草種子が持込まれないように殺菌処理などを施すこと。

などであり、そのための調査検討を行った。

2. 処理プロセスの検討

プロセスについて、次の 3 つの方式の検討を行った。



(A)の方式は電気浸透式加圧脱水機により脱水後、その脱水ケーキを簡単な破碎、押し出し造粒機にて柱状ペレットに造粒し、さらに整粒機にて球状に成形し乾燥する方式である。この方式は製品粒子の均一性という点で最も優れ、商品価値も高いが、農地利用には経済的にコスト高になるきらいがある。

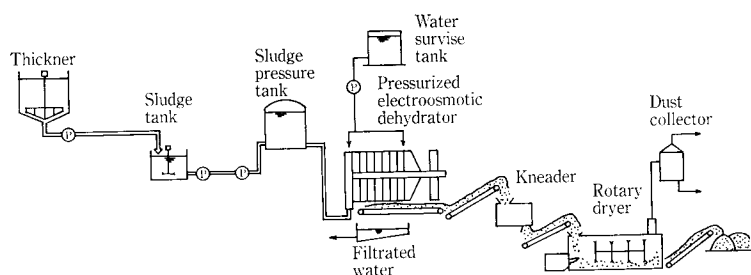
(B)の方式は(A)方式から整粒工程を除いたもので、柱状ペレットケーキを乾燥工程のロータリードライヤーで、少しでも粒状化、整粒化を行う方法である。

(C)の方式は最も簡単な方式で、破碎だけで乾燥する方法である。この方式では粒度の均一性は得られないが、最も経済的な方法である。

本稿においては、経済性も考慮し、粒度をある程度そろえて、全量を農業利用することをめざし、歩留りを高めた(B)方式を中心に検討したので、これについて述べる。

3. 実験方法

実験装置については、そのフローを第 1 図に示す。



第 1 図 実験フローシート
Fig. 1 Test flow

第 1 表 脱水実験結果

Table 1 Test results of dehydration

Sample	Sludge conc. (%)	Filtration		Compression		Electroosmosis			Cake			Capacity (kg-DS/m ² ·h) at 55%	Power consumption (kWh/kg-DS) at 55%
		Time min	Pressure kgf/cm ²	Time min	Pressure kgf/cm ²	Time min	Pressure kgf/cm ²	Voltage V	Weight kg	Cake-water cont. %	Thickness mm		
A	6.91	4	5	15	5	(15)	5	40	7.9	49.0	4.8	5.64	0.10
		4	5	13	5	(13)	5	70	8.8	45.3	5.3	7.48	0.13
		4	5	10	5	(10)	5	100	8.4	45.0	5.1	8.23	0.20
B	10.4	5	5	35	5	(35)	5	40	9.0	45.7	5.5	6.70	0.08
		5	5	30	5	(30)	5	70	8.8	42.6	5.3	7.22	0.12
		5	5	25	5	(25)	5	100	8.5	36.2	5.2	8.91	0.17
C	5.1	20	5	40	5	(50)	5	40	8.5	52.1	5.5	2.90	0.25
		20	5	30	5	(40)	5	80	10.9	47.2	6.2	4.10	0.33
		20	5	20	5	(30)	5	100	10.5	44.6	5.9	5.50	0.39
D	3.8	25	5	35	5	(50)	5	40	8.0	53.8	5.3	2.02	0.32
		25	5	20	5	(35)	5	80	8.3	47.0	5.5	3.27	0.36
		30	5	15	5	(35)	5	100	9.8	44.7	6.5	4.20	0.41



写真 1
電気浸透式加圧脱水機 (スーパーフィルター)

Photo. 1
Pressurized electroosmotic dehydrator



写真 2
脱水ケーキ

Photo. 2
Dehydrated cake

4. 実験結果

4.1 脱水機試験結果

電気浸透式加圧脱水機を用いて浄水汚泥の脱水試験を行った一例を第 1 表に示した。また、その脱水機および脱水ケーキの写真を写真 1, 2 に示した。

脱水機の処理能力を沓過速度 kg-DS/m²·h で表わす場合、処理能力を決定する因子としては次の(1)~(5)のものが関係している。

- (1) 汚泥性状
- (2) 脱水手段 (機械) によって決まる因子
 - ① 打込圧力・打込方法
 - ② 圧搾圧力・圧搾方法 (圧力, 電気など)
- (3) ケーキ含水率 (含水率をどこまで下げるか)
- (4) ケーキ厚み
- (5) 雑時間の設定 (沓過, 圧搾, 通電以外の脱水操作に必要な時間)

この内(1)(2)は、対象汚泥や脱水手段が決まると必然的に決った固有の値をとることになり、処理能力も一元的に定まるものである。(2)の場合、打込・圧搾圧力および方法など範囲はあるが、各メーカーおよび機種での最適のもので対応することになる。ただし、電気浸透式の場合、電気の印加時間、電圧によって沓過速度を変えることができるのが大きな特長である。

ところが、(3)(4)(5)の項目については、対象汚泥や脱水手段が決っても、それぞれ設定値をいくりにするかで処理能力が大幅に変るとい問題がある。

ケーキ含水率については、含水率を低下させるほど、脱水所要時間は必要となり、時間当りの処理量は低下する。またケーキ厚も、一般的に厚みの自乗で沓過抵抗が大きくなる傾向があり、いくりにするかによって処理能力は大幅に変わる。そこで、条件を①ケーキ含水率 55% 時、②ケーキ厚約 5 mm、③雑時間の設定を 4 分として求めた。

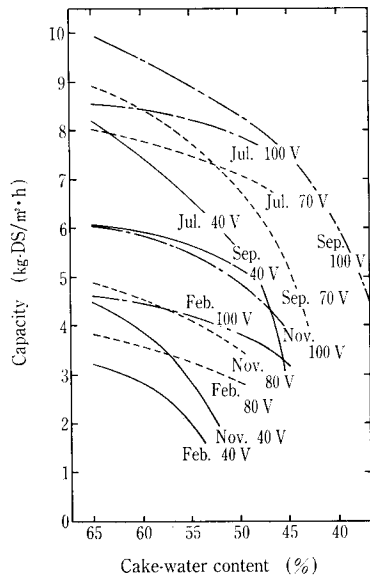
そこで第 1 表の試料 A~D の結果をみると、スラッジ濃度に表わされる汚泥性状によって、沓過速度が大きく変わること (これは季節的な変化でもある)、また、印加電圧を増加させることによって沓過速度を大幅に増加させることができることがわかる。この関係を第 2 図に示す。

さらに、消費電力とケーキ含水率の関係を第 3 図に示す。消費電力は印加電圧が高い程大きくなる。

難沓過性のスラッジほど、消費電力が大きくなることもわかった。また、消費電力量は、含水率を低下させるほど大きくなるのは当然であるが、これはケーキ含水率が低い段階ほど、同じ 1% 含水率を低下させるのに、消費電力が大きくなるからである。これはケーキ中の水分が少なくなると、ケーキの抵抗が増し、液移動に使われていた電気エネルギーの一部が熱エネルギーとして消費されることによるものである。

さらに、今回の実験調査を通じて、従来の圧力だけに頼る加圧脱水機 (フィルタープレス) と比較して電気浸透原理を付加した加圧脱水機のメリットが次の点で確認された。

- (1) 脱水率が大幅に向上する。(5~10%)
- (2) 沓過速度が大幅に向上し、無薬注脱水によって低下



第2図 ケーキ含水率—沓過速度の関係
Fig. 2 Relation between cake-water content and capacity

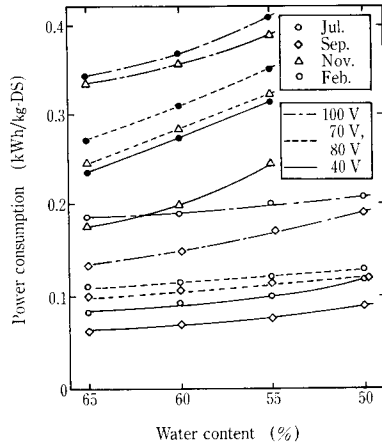
する処理能力を補うことができる。

- (3) 印加電力のコントロールによって、合理的な運転が可能である。例えば、夏季の沓過性のよい汚泥に対しては電気をわずかしか使用せず、冬季の難沓過性汚泥に対しては電力をアップして季節によるアンバランスを調整できる。

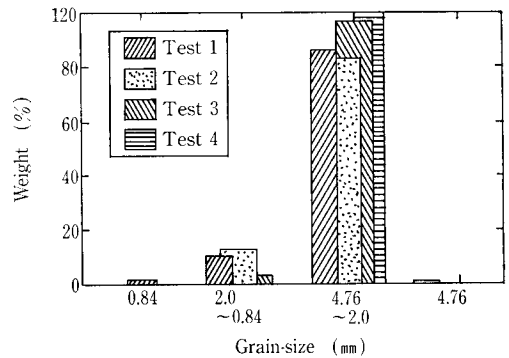
4. 2 造粒および乾燥実験結果

造粒試験については、ハンドリングなどを考えて一定の粒度にするのが目的であるから、その結果については押出造粒ケーキが互に付着しないこと、適当な長さに簡単に切れること、ダイスの目詰りが起らないことなどを判定基準に評価した。

その結果をまとめると



第3図 ケーキ含水率—消費電力量の関係
Fig. 3 Relation between cake-water content and power consumption



第4図 粒径分布
Fig. 4 Grain-size distribution of dried cake

- (1) 造粒の適正水分範囲があること、その水分範囲は汚泥性状により異なるが、約40~50%であった。
(2) 電気浸透式加圧脱水機による脱水ケーキの水分は、まったく造粒適正水分範囲にあり、さらに特別の脱水調整は不要であった。

その造粒試験機と造粒ケーキを写真3, 4に示す。

乾燥試験は製品水分を30%程度にすること(あまり乾燥しすぎると、固くなり過ぎて水浸による破砕性が失われる。)と乾燥工程の熱処理で土壤殺菌を行うことである。

乾燥機およびその粒状ケーキを写真5, 6に示す。その製品形状は、丸味を帯びた俵状であるが、粒径としては2~5mm、径の収率が95%以上で粉化率も非常に少なく、第4図に示すように粒径分布のそろったものが得られた。

4. 2. 1 造粒性について

押出造粒機を使う場合の造粒性について、必ずしもケーキ水分が低い方がよいとは限らないことがわかり、造粒因

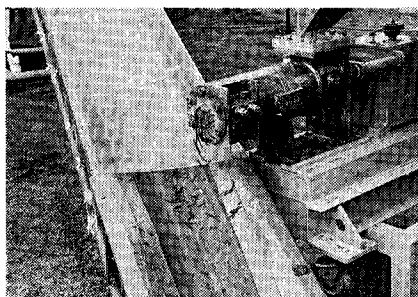


写真3 造粒機
Photo. 3 Kneader

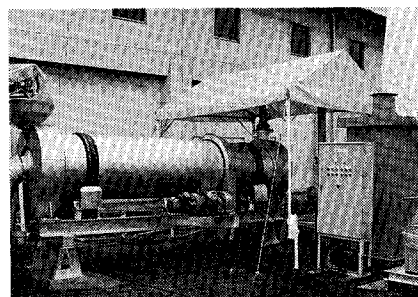


写真5 乾燥機(ロータリードライヤー)
Photo. 5 Rotary dryer



写真4 造粒ケーキ
Photo. 4 Kneaded cake



写真6 乾燥ケーキ
Photo. 6 Dried cake

第2表 各脱水ケーキの諸因子と造粒性

Sample		A	B	C	D
Cake-water content av (%)	W	48.7	45.7	54.3	48.5
Grain-size distribution <5 μm (%)	G	58.0	72.0	76.0	73.0
Specific weight	ρ	2.417	2.588	2.557	2.374
Organic matter (%)	B	21.1	15.6	18.7	26.4
Thixotropy	f	M	L	M	S
$f = k \frac{W \cdot \rho}{G \cdot B}$		0.096	0.105	0.098	0.060

Note: k=1

第4表 雑草種子発芽試験結果 (発芽数)

Table 4 The germination test of weeds (Germinated number)

Sample		A			B		
Cake		Raw cake	EO cake	Dried cake	Raw cake	EO cake	Dried cake
Planting seeds		100	100	100	100	100	100
Test 1	5 days	0	0	0	0	0	0
	10 days	0	0	0	0	0	0
	20 days	0	0	0	0	0	0
	30 days	0	0	0	0	0	0
Test 2	5 days	0	58	0	0	66	0
	10 days	0	73	0	0	90	0
	20 days	0	75	0	0	82	0
	30 days	0	65	0	0	71	0

Note: Planting seeds: White clover

子について検討した。

一般に、造粒体(含液体)においても、粘性流体におけるチクソトロピー現象と同様の流動特性があるといわれている。これは内部応力を受けるに従い、物質の変形速度が大きくなり、粘度が減少していく性質である。すなわち練られれば流動化していく現象であり、放置しておくともどる性質である。

造粒性に与える諸因子

水分	大	小
粒径	小	大
真比重	大	小
チクソトロピー	大 軟い	小 硬い

このチクソトロピー現象が大きいほど、造粒ケーキはやわらかくなる。この現象に影響をおよぼす因子との関係を示すと左記のとおりである。この因子から判断すると、一定の適性範囲というものはあるが、水分は低

く、粒径は大きく、真比重は小さく、有機物は多いほど、チクソトロピー現象が小さく造粒にとって有利となる。

これを具体的な脱水ケーキでみた一例を第2表に示す。各因子のチクソトロピーに与える影響度合はよく分らないが、第2表で示したf値で数量的に表わしてみると、定性的に観察したものとよく一致した。諸因子の数値から、適性水分範囲に最も影響を与えているのは、有機物量の変化によるものと思われる。

4.2.2 乾燥結果について

脱水ケーキの状態により異なるが、3mmφの柱状ペ

第3表 糸状細菌(N/g)

Table 3 Filamentous fungi

Test No.		1	2	3	4
A	Raw sludge	1.2×10 ³	1.2×10 ³	5.2×10 ³	2.5×10 ³
	EO cake	ND	6.1×10 ²	2.0×10	1.3×10 ²
	Dried cake	ND	4.8×10 ²	ND	5.4×10 ²
B	Raw sludge	1.9×10 ⁴	2.2×10 ³	1.1×10 ⁴	1.1×10 ⁴
	EO cake	1.3×10 ²	1.2×10 ²	ND	1.7×10 ²
	Dried cake	ND	4.0×10	8.0×10	2.4×10 ²

ットに造粒したものをロータリードライヤーで、入口温度300~500℃、出口温度を100~150℃、滞留時間20~25分の条件で乾燥し、水分30%程度の乾燥ペレットケーキが得られた。

プロセスとしては、球状に固める整粒工程を省いた方が多孔性、通気性が増し、水浸による適度の破砕性もあるペレットケーキが得られた。

なお、解砕機を使って破砕するだけのプロセスでは、粒度の均一性に欠け、2~5mmφの粒度の回収率は50~60%で、1mmφ以下が約20%、5mmφ以上が20~30%であった。目的によってはこれも経済的で自然な客土として扱えると思われる。

4.3 園芸作物病原菌試験

園芸作物の発病の有無を調べる指標として、糸状細菌の分析が行われる。従って、通常の加圧脱水および電気浸透式加圧脱水ケーキ、さらに造粒乾燥ケーキについて、糸状細菌の分析による病原菌試験を行った。その結果の例を第3表に示す。

この結果から、菌数減にはばらつきがあるものの、電気浸透や乾燥処理によっても、菌数の大幅減が認められ、殺菌効果が確認された。

なお、作物の発病については、糸状菌は空気中にも存在し、入り込む余地があるが、糸状菌で代表的な園芸作物病原菌である *Fusarium* 菌は一般に糸状菌が1000 N/g以下であれば、農業利用に供しても発病しないといわれている。

この見地に立てば、糸状細菌については、電気浸透式の脱水工程で十分殺菌されており、乾燥工程を得なくても発病の心配はないといえる。これは、電気浸透工程で多少熱が発生するため、低温殺菌が行われているものと考えられる。

4.4 雑草種子発芽試験

通常の加圧脱水、電気浸透脱水および造粒乾燥ケーキについて雑草種子発芽試験を行った。その結果を第4表に示す。しかし、原スラッジに生きた種子が確認できなかったため、植種を行い発芽数を調べた。その結果、単なる加圧脱水ケーキでは70%以上の発芽が認められたが、電気浸透脱水、乾燥殺菌ケーキでは発芽が認められず、種子が死滅することが確認された。

4.5 造粒ケーキの用土的性状について²⁾

盆栽などの土として通気性がよく、しかも水もちがよい土が理想的である。その指標として、一般に三相分布(固

第5表 土の種類と三相分布 (粒径2~5 mm)

Table 5 Three-phase distribution of soil

Soil-phase	Test soil	Kanuma soil	Red soil	Volcanic sand	River sand
Solid-phase	26.5	8.0	14.4	18.0	50.2
Liquid-phase	44.5	60.1	62.6	34.2	9.6
Aero-phase	29.0	31.9	32.0	46.1	40.2

相、液相、気相の容積比)で示される。通気性としては、気相の値が20~30%が基準として一応の目安とされている。実験で得た造粒ケーキについて、三相分布を調べ、市販の土や自然の土砂との比較を試みた。その結果を第5表に示す。

三相分布は粒径によって異なるので、粒径は2~5 mmのもので比較した。

この分析値から、造粒実験土は通気性29%で、基準を満たしており、鹿沼土に近い。保水性(液相)では鹿沼土や赤土より低いが、通常の良い田畑で、適度な湿り気の際の三相分布が、固相:液相:気相=40:30:30%の割合といわれているので、40%以上の液相の数値は農業用として十分保水性を満足している土といえる。

5. 処理費用の検討

電気浸透式加圧脱水と従来の加圧脱水で行った場合の費用について算出し比較を行った。その結果を第5図に示す。

試算条件として次の内容で概算した。

(1) 消耗品

汙布(寿命1年)、ダイヤフラム(寿命5年)として試算し、その他の部品については今回省略した。また、電極についてはライフが長いので、消耗品に含めなかった。

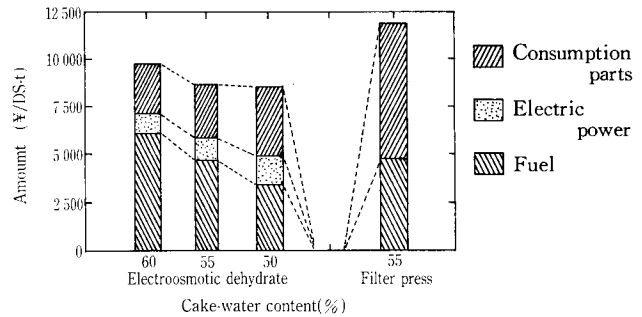
(2) 電力量

12円/kWh。電気浸透のために費される電気代のみ算定し、ハード上の必要電力は同じとして今回の比較に含めなかった。

(3) 燃料費

灯油40円/ℓで30%水分までの乾燥エネルギー費用として試算

これらの結果から電気浸透式では、処理費用の割合としては乾燥のための燃料が最も大きく、消耗品、電力費の順である。従来の加圧式の場合は燃料費よりも、消耗品費の割合が大きくなる。(装置が大きくなり、汙布、ダイヤフラムが増えるため。)



第5図 処理費用の内訳比較

Fig. 5 Comparison of running cost (at 40V)

電気浸透式と従来の加圧式との比較では、いずれにしても総費用で3000~4500円/t-DSの処理費用に差があり、従来の加圧式より3割程度ランニングコストが安いといえる。

6. まとめ

今回の浄水汚泥の農業利用について検討を行った結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 電気浸透式加圧脱水機による脱水は、今後、無薬注処理が進んで、処理能力が低下したり、季節的な性状変化が激しくても、印加電圧のコントロールによって処理能力を調整でき、効率的な脱水ができることを確認できた。
- (2) 浄水分野における発生ケーキの処分法として、農業利用をめざした検討を行い、脱水-造粒-乾燥のプロセスを確立できた。
- (3) 農業利用を考える場合に、必要な製品ケーキの病原菌の殺菌や雑草種子の死滅化にも、脱水工程で電気浸透方式を生かせば、効果のあることが確認された。
- (4) 確立したプロセスによる製品は、用土の性状を満足するものであった。

むすび

今度の実験調査により、単なる汚泥脱水だけでなく、上水汚泥の農業利用に関する種々の知見を得ることができた。得られた知見を生かして、今後の有効利用の一助として行きたい。

【参考文献】

- 1) 水道年鑑(1990年版) 水道産業新聞社
- 2) 「盆栽の土づくり」 辻元正著 農山漁村文化協会

ゴールドEP

Gold EP



(化)技術部 製品開発課
山添勝巳
Katumi Yamazoe

Stainless steel equipment is widely used in various industrial fields because of the superiority for heat resistance, corrosion resistance and mechanical strength. In the case of manufacturing high pure products, however, it was feared that a small amount of metal ions was eluted from surface and products were spoilt. Our newly developed surface treatment, "Gold EP", has much cleaner surface and corrosion resistance than any other surface treatment and is suitable to above needs. This has brightly gold colour, thick passivity film depending on high temperature treatment, and chemically stable smooth surface.

This paper describes the qualities of "Gold EP", the comparison with other surface treatment, working process and applications.

まえがき

当社では過去十数年にわたって、主要製品のひとつである大型反応機など、ステンレス鋼製機器内面に主として付着防止の目的から電解研磨を施工してきた。近年、電解研磨は、不動態膜の耐食性、特に金属イオンが溶出が少いという特長を利用して、高純度製品を扱う化学機器、食品用機器、半導体製造用機器などにも大幅に取り入れられるようになってきた。当社でも、早くから電解研磨技術を育成、応用し、表面の基礎物性調査¹⁾、施工技術の研究²⁾を行い、各分野に実績を積んできた。今回は、電解研磨のすぐれた表面特性を更に改良し、高温酸化雰囲気下において、不動態膜を強化させた新しい表面処理技術「ゴールドEP」を開発したので紹介する。

1. ゴールドEPの表面特性

1.1 外観・表面形態

ゴールドEPの外観は、その名に示すように光沢あるゴールド色を呈しており一目で判別できる。未処理のステンレス鋼では、不動態膜の厚さは数十オングストローム程度であり、透明でいわゆる銀白色の金属光沢を有している。ゴールドEPでは、この膜が約百オングストロームと厚くなっており、可視光が干渉されてゴールド色を呈している

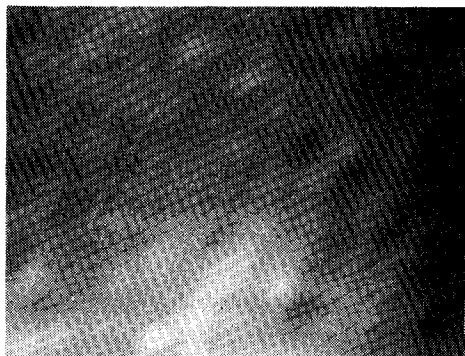


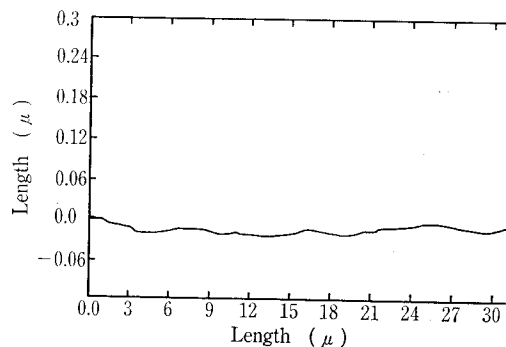
写真1 ゴールドEP面
Photo. 1 Gold EP surface (×400)

ものである。電解研磨面の光沢を維持しながら着色しているため、非常に美麗である。

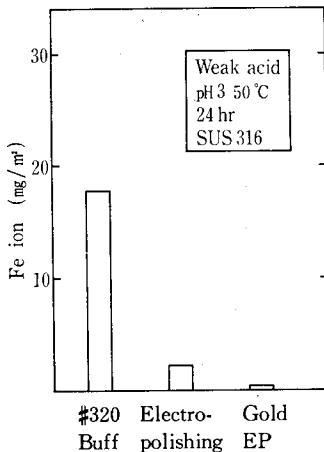
ゴールドEPは電解研磨面に百オングストローム程度の均質な皮膜を付けたものであり、表面の形状は電解研磨面と同一である。写真1にゴールドEPされた表面の顕微鏡写真を示す。微視的には滑らかな面であることがわかる。第1図は写真1の表面粗さを測定したもので、縦倍率を20万倍、横倍率を5000倍に拡大した微小な範囲の粗さを表示している。これらより、ゴールドEP面は 0.01μ 以下の凹凸しかないことが確認された。従って実表面積は理論上の平滑表面に近く、バフ研磨のような条こんによる鋭い角部もないため、クリーンな表面を形成される必要条件を満足していると思われる。

1.2 金属イオン溶出特性

高純度製品を扱うプロセスにステンレス鋼を用いるには金属イオンの溶出を極小に抑えることが必要である。従来は機械研磨、酸洗などで対応してきたが、不十分なことが多かった。ゴールドEPはpH3以上の弱酸性領域から、中性領域にかけて金属イオンの溶出を極力抑えるようにした表面処理技術である。第2図は、pH3の弱酸に浸漬したテスト結果である。#320バフ研磨、電解研磨、ゴールドEPの順に溶出量が少ない。このような表面の一層の原子



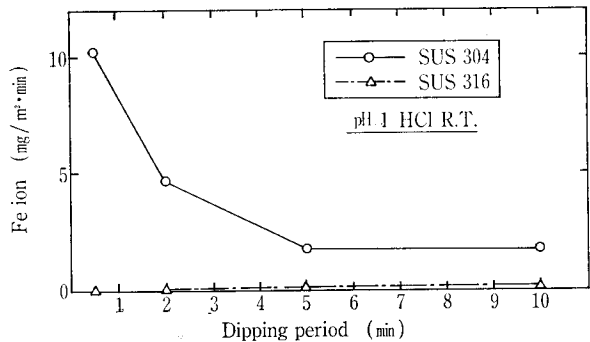
第1図 ゴールドEP面の表面粗さ
Fig. 1 Surface roughness of Gold EP



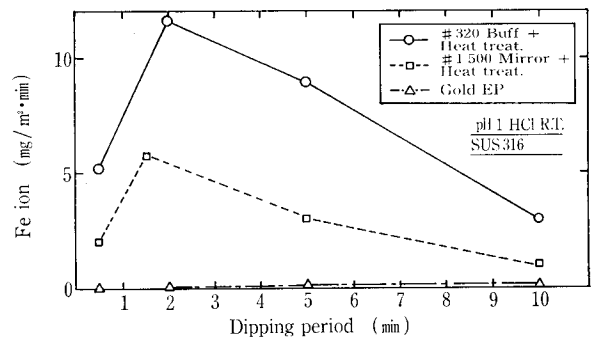
第2図 各種研磨面のFe溶出量
Fig. 2 Eluted Fe ion from various surfaces



写真2 鏡面機械研磨上に生じた錆
Photo. 2 Rust on mirror-mechanical polished surface



第3図 SUS 304, 316のゴールドEPの鉄溶出量の比較
Fig. 3 Comparison of eluted Fe ion from SUS304 and SUS316 Gold EP surfaces



第4図 各種表面処理による鉄溶出量の比較
Fig. 4 Comparison of eluted Fe ion by various surface treatments

レベル単位の微量イオンの溶出は、表面積、表層部の組成および均一性が関与している。

ゴールドEPは、表面改質技術であるため、表層部のごく微量の元素の存在が強く性質に影響してくる。同じオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304, SUS316の材質の違いによりイオン溶出特性は大幅に変わる。第3図は、SUS304とSUS316のゴールドEPの鉄イオンの溶出特性を示す。加速試験のためpH1の塩酸を使用した。SUS316は10分経過後も鉄イオンはほとんど溶出しないが、SUS304はゴールド色が落ち、鉄イオンの溶出量も多い。また、鉄イオン溶出量は、同じ材質のものでも熱処理前の下地処理によっても異なる。第4図は#320バフ、#1500鏡面磨きに熱処理を施工したもの、およびゴールドEPを第3図と同様に試験して鉄イオンの溶出特性を示したものである。ゴールドEP以外はかなり鉄イオンの溶出がある。また次のような簡単な実験によっても確認ができる。すなわち、鏡面に仕上げた砥粒研磨と、電解研磨したテストピースを熱処理した後、室温で大気中に放置して発錆するかどうかをみる。写真2に示すようにSUS304のテストピースでは、たとえ鏡面であっても熱処理後は、発錆しているが、同材質のゴールドEP面は5年以上経過しても発錆しない。砥粒研磨面は表層部が不均一組成になっていること、錆の発生起点である不純物(MnS)が存在しているためと推定される。SUS316ではどちらも発錆しないことから、ゴールドEPの材質はSUS316以上のものを使用すべきと考える。

1.3 表面皮膜構造

ゴールドEPが金属イオンの溶出が少なく、均質な表面をしていることを表面皮膜構造の観点から考察する。

1) アモルファスセラミックス構造

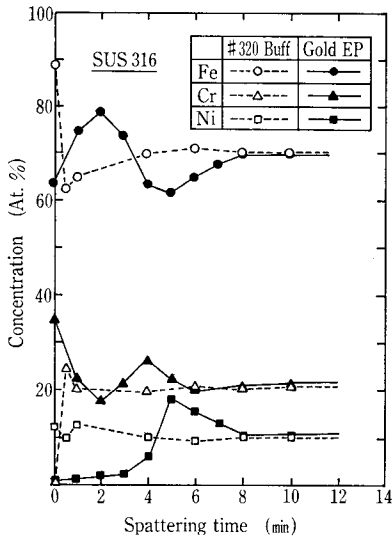
ゴールドEPは、高温で熱処理されたものであり、金属酸化物の皮膜、いわゆるセラミックス構造をしている。さらに熱処理前の電解研磨の不動態膜が均質な構造、組成をしているため、適当な熱処理温度により、アモルファス化しているといわれている⁴⁾。一方、機械研磨面は、砥粒の擦加作用により、局部的に摩擦熱が発生し、不均一な熱履歴が表面に加わるため、表面組成にばらつきを生じ、それが腐食の起点になりやすいためだと思われる。表面皮膜がガラスのような非晶質であることは、クリーンな表面を形成する上で重要なことである。

2) 不動態皮膜の厚さ、成分

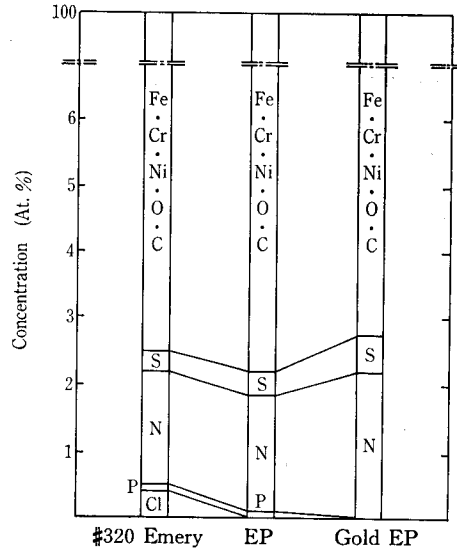
オージェ電子分光分析装置(AES)は表面に電子線を照射してたたき出される元素固有のオージェ電子を検出することにより、表面の数原子層の元素分析ができる装置である。第5図にAESによる表面の主要金属3元素の分析結果を示す。横軸は深さ方向を示す。表層部では、ゴールドEPはバフ研磨に比べて組成変化をしている領域が長く、それだけ不動態膜が厚くなっていることを示している。またごく表層部もクロム成分が多くなっている。表層部のクロム元素が多いことは、耐食性が増すといわれている⁴⁾。

3) 吸着有機成分の量

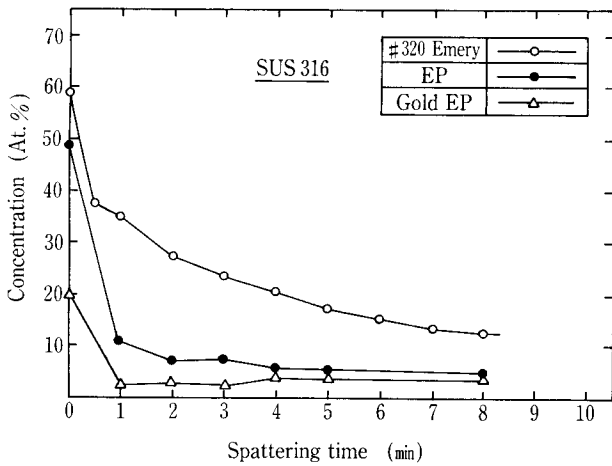
大気中にあるステンレス鋼のような金属表面は、通常内部組成とは異なる不動態皮膜で覆われている。しかしAESの分析結果では、表層部に非常に多くの炭素原子のピークが検出される。これは表面が有機物などで汚染される結果



第5図
AESによるSUS 316の不動態皮膜の組成分析
Fig. 5
Results of surface analysis of SUS316 by AES



第7図 AESによるSUS 316各種表面処理面不純物分析
Fig. 7 Results of impurity concentration of various surface treatments by AES



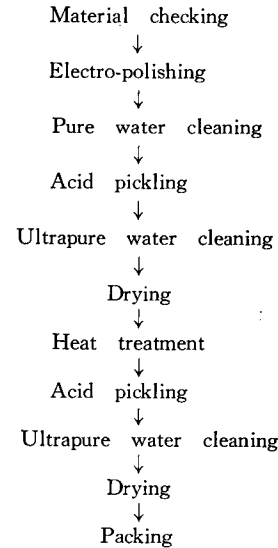
第6図 AESによるSUS 316の各種表面処理面の炭素量分析
Fig. 6 Results of C concentration of various surface treatments by AES

であり、大気中に接している金属面では避けられない現象である。これらは、湿式砥粒研磨直後の金属表面はよく水に濡れるのに比べ、しばらく大気中に放置した表面は、水をはじくようになることから推定できる。第6図に#320湿式エメリー研磨、電解研磨(EP)、ゴールドEPの表層部のAESの炭素量の分析結果を示す。縦軸は全検出元素に対する炭素元素の原子パーセントを示す。大気中にある通常のステンレス鋼の表面は、全面炭素化合物で被覆されているといえる。

ゴールドEPは熱処理プロセスを経ているため、表面に強く吸着し、容易に脱離しない炭素化合物が少なくなっていると推定される。ゴールドEPは、有機成分に関してもクリーンな表面をしている。

4) その他の不純物の量

AESでは表面にある微量の不純物元素も検出できる。第7図は表層から10オングストローム程度までの深さにおいて、#320エメリー研磨、電解研磨(EP)、ゴールドEPの鉄、クロム、ニッケル、炭素、酸素以外の検出された元素の原子パーセントを表わしたものである。これらの不純物元素は鋼中に含まれるもの、研磨中あるいは研磨直後の



第8図 ゴールドEPの施工プロセス
Fig. 8 Working process of Gold EP

雰囲気により吸着されるものであり、研磨液組成、洗浄工程に影響される。窒素は空気中から吸着したもの、イオウは鋼中の不純物と推定される。塩素はエメリー湿式研磨面に多く存在する。これは塩素を含む上水中で研磨したためであろう。

ゴールドEP面は他の研磨面に比べ、検出元素の種類が少く、クリーンな面になっている。これらの不純物元素は表層部のみに存在し、量的に非常に少ないものであるが、表面の物性に大きな影響を与えるので注意が必要である。

2. ゴールドEPの処理プロセス

第8図にゴールドEPの処理プロセスを示す。

2.1 素材調査

ゴールドEPの素材はSUS 316, SUS 316L系のオーステナイト系ステンレス鋼を用いる。SUS 304では前章

で述べたように、皮膜の耐食性があまりよくないので使用しない。また同じ SUS 316 材でも鋳物類などの不均質なものは、均一電解研磨ができないため使用できない。

素材は、電解研磨前に傷、黒皮の除去、脱脂、電解研磨後の見栄えなどを考慮して、#400程度のバフ研磨を施工する。また鏡面に仕上げたものは、特殊な研磨材を使用している場合、電解液と反応することがあるので事前の検査が必要である。

2. 2 電解研磨

電解研磨は、施工方法を工夫することにより、かなり複雑な形状であっても施工可能である。

当社では、大型の塔槽類はもとより、バルブ、配管、ポンプなどの部品類まで施工実績がある。溶接構造物への施工も可能で均一に仕上げることができる。ただし、電気を均一に流すためには、凹部のない丸い形状のものがよく、突起物のあるものは、電流の集中部ができて好しくない。また、異種金属の付属しているものは、腐食の点から使用できない。

2. 3 前洗浄

電解研磨にはリン酸系の電解液を使用するため、研磨後の洗浄には注意を要する。前洗浄には3段階の洗浄をする。

1) 第1洗浄

粘性の高い付着電解液を除去するには、通常の流水洗浄では落とせない。まず数十kg/cm²の高圧水を使用して十分に洗い落とす必要がある。通常の電解研磨ではこの洗浄の後乾燥させて出荷するが、ゴールドEPは、微量の不純物も除去する必要があるため、さらに洗浄を加える。

2) 第2洗浄

リン酸系電解膜には、中性の洗浄液では溶解しないものがあり、それがゲル化して乾燥時に付着することがある。これを完全に除去するには、弱酸に一定時間浸漬して溶解する必要がある。第9図は電解研磨後の表面に付着した、リン酸鉄系の不純物の溶解過程を示した一例である。これらの洗浄条件は、形状、材質などにより適宜決定する。

3) 第3洗浄

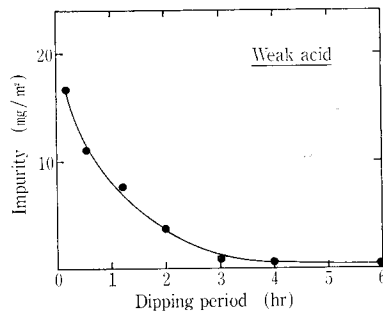
次に酸分を完全に除去するために、微粒子もふくまない18 MΩ-cmの超純水で洗浄する。なぜなら通常の水では、SiO₂分などの微粒子がかなりふくまれており、熱処理時に焼きつく可能性があるためである。従って乾燥もクリーンルーム内で自然乾燥するか、高純度窒素を使って強制乾燥させる。

2. 4 熱処理

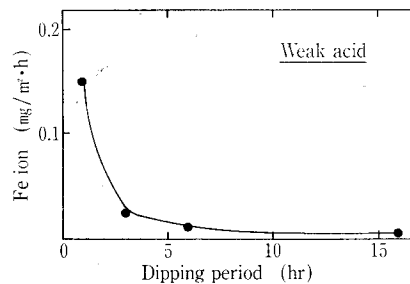
ゴールドEPの熱処理では、均一色調、耐食性を持たせるため厳密な温度コントロールをする。温度が高すぎると表面が結晶状態となり⁴⁾、不均質な色調となり、また低すぎると耐食性がなくなる。色調は熱処理温度が同一であっても、素材の表面状態(素材、研磨の種類、洗浄方法)に強く依存する。すなわち、オングストローム単位の熱処理前の表面成分が影響するため、前工程には十分注意が必要である。

2. 5 後洗浄

熱処理後、更に弱酸に浸漬する。これは熱処理で十分耐食性ある皮膜が形成されているかを検査すると同時に、最



第9図 表面不純物量と浸漬時間の関係
Fig. 9 Impurity concentration v.s. Dipping period



第10図 Fe溶出速度と浸漬時間の関係
Fig. 10 Fe ion eluting rate v.s. Dipping period

終的な表面の均一性を得るために行う。第10図は熱処理後弱酸に浸漬した時の、Feイオンの溶出性を示したグラフである。ある一定期間浸漬することにより、Feイオンの溶出はほとんどなくなることが判る。次に酸分を除去するため18 MΩ-cmの超純水を用いて洗浄し、クリーンルーム内で自然乾燥するか、高純度窒素を用いて強制乾燥させ、梱包、出荷する。

3. 用 途

ゴールドEP面は、電解研磨の形態の特長を維持しながら均質、平滑、化学的安定な面が得られる。ゴールドEPの特長を要約すると次のようになる。

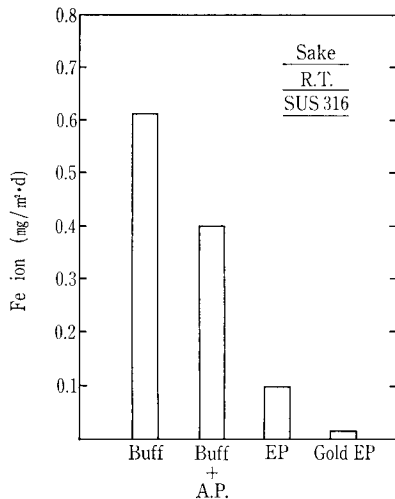
- (1) 表面がミクロの平滑であるから表面積が小さく、内容物のコンタミ、付着、吸着の確率が少ない。また鋭い凸部がないため上記原因となる起点が少ない。
 - (2) 不働態膜が厚く、かつ強化されているため化学的に安定である。
 - (3) 表面に吸着された不純物が少く、クリーンである。
- これらの特長を生かして次のような用途が考えられる。

3. 1 食品工業

食品工業では微量の金属イオンの溶出が、製品に悪影響を与えることが多い。例として清酒では微量の鉄イオン(数十ppb)が酒と反応して錯イオンを作り、変色して味が劣化する。第11図は各種表面処理したステンレス鋼を、清酒中に浸漬した時の鉄イオンの溶出量を示したものである。ゴールドEPはこれらの用途に最適であり、生酒限外口過装置の機器、配管、バルブ類に使用されている。

3. 2 半導体工業

半導体の集積度が増すにつれて、ICの線幅がサブミクロンのオーダーになり、水や薬品中の有害物質のコンタミが電気特性を阻害し、製造時の歩留り低下の大きな原因とな



第 11 図 清酒中の Fe 溶出速度
Fig. 11 Fe ion eluting rate in sake

っている。これらのコンタミは容器より溶出してくることがありクリーンな機器、配管が要求されている。特に容器内面の有機物は熱処理中のケイ素と反応して炭化ケイ素を作り易く、有害欠陥として作用し、さらにナトリウムイオンは、酸化ケイ素膜中の可動イオンとして、膜の耐電圧特性に悪影響を及ぼす。

半導体製造プロセスのうち高純度ガス配管ラインは、耐食性、強度、ガスに対する安定度によりステンレス鋼が使用されているが、従来の機械研磨管に代って電解研磨管が採用されるようになってきた。ゴールドEP管は更にグレードの高いものとして注目されている。

超純水は半導体のウェハの洗浄に使用される。超純水製造装置には、従来よりPVC管などの有機材料が使われてきたが、半導体のグレードが上がるにつれて、有機物の溶出、耐熱性、機械的強度などに対する懸念が出てきた。また上記の不安のないステンレス鋼は、金属イオンの溶出から今まで採用されなかったが、ゴールドEP処理をすることにより解決された。第1表は各種材質の超純水での不純物の溶出量の比較を示したものである。ゴールドEPは他の材料に比較し、桁違いに良好な性能を有することが判る。ゴールドEPされた超純水製造装置は実証試験中である。

半導体製造装置には、高真空の蒸着装置が使用されてい

第 1 表 Gold EP 溶出テスト⁶⁾

Table 1 Leach-out data of Gold EP

Unit: mg/m²

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

・ Test conditions 80 °C, 5 days

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

る。高性能のものを得るためには 10^{-10} Torr以下の超高真空が必要であるが、このような高真空の場合、容器に吸着された微量ガスでも、所定到達真空に達する時間にかなり影響を及ぼす。真空容器内面をゴールドEP処理すれば表面積も小さく、不純物の吸着も少いため放出ガスが減少し、到達真排気時間が短くなると予想される。

3. 3 その他

その他電解研磨が利用されている原子力工業、化学工業にも応用が期待できる。

む す び

同じステンレス鋼であっても、表面処理の違いにより、性質が著しく異なることを述べた。これらは表面の数原子層の化学組成、構造が内部のものと著しく違うためである。従って非常にデリケートなものであり、処理工程中において細心の注意を払うことはもちろん、納入後もクリーンな雰囲気で使用しなければならない。

表面改質の技術は、今後発展していく重要な分野であり、性能が飛躍的に上がる可能性を秘めており、更に研究を進めていく。

〔参考文献〕

- 1) 高橋：神鋼ファウドラ技術 vol. 29 No. 1 (1985) p. 17
- 2) 山添：神鋼ファウドラ技術 vol. 31 No. 3 (1987) p. 25
- 3) 青木：神鋼ファウドラ技術 vol. 32 No. 3 (1988) p. 34
- 4) 佐藤他：神戸製鋼所技報 vol. 39 No. 1 (1989) p. 54
- 5) 山添：金属 vol. 58 No. 10 (1988) p. 98
- 6) 宝月他：神鋼ファウドラ技術 vol. 32 No. 3 (1988) p. 50

還元雰囲気中におけるガラス成形用型材の評価

Estimation on Glass Shaping Mold in Reducing Atmosphere



(化)技術部 製品開発課
沢田 雅 光
Masamitsu Sawada

Molds were estimated by using 4 kinds of molds and 4 kinds of pure metals for soda-lime-silica glasses (colorless and amber container glasses) below 900 °C in reducing atmosphere. The estimation was based on sessile drop measurement and observation of metal surfaces. The sessile drop measurement showed wettability by measuring the contact angle and the interfacial diameter between a glass and a metal.

The copper and the copper alloy showed poor wettability, and their surface roughness increased. The iron showed good wettability and roughening of its surface. In metals except copper grain boundary developments and surface film formations were observed after heating. The contact angle on the nickel was determined as a function of roughness, and the following empirical formula was obtained.

$$\theta_r = 26.4 r^2 + 18.6 r + 77.1$$

θ_r : contact angle (degree)

r : surface roughness (μm)

These results suggested that the wettability and the surface roughness, owing to the reacted materials, the crystal growth and the kind of metals, are the essential factors for glass shaping molds.

まえがき

現在、よく用いられているガラスの成形用金型材には、マルテンサイト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、超耐熱合金、熱間加工用工具鋼などがある^{1),2)}。また、硬質メッキやセラミック溶射などで金型表面を改質した型材、非球面レンズのプレス成形用単結晶型材なども提案されている³⁾。

これらの金型材の評価に関して、ガラスが金属と接着する温度が調べられているが^{4)~7)}、ガラスによる濡れ、表面粗さの変化などについては、報告はそれほど多くない。特に、還元雰囲気中におけるガラスと金型材との相互作用に関しては、ほとんど検討されていない。一般に、酸化雰囲気中では金属表面が酸化され、その酸化物がガラス中に拡散することにより、濡れおよび密着が促進するといわれているが⁸⁾、還元雰囲気の場合は金属の酸化を防ぎ濡れを抑制すると考えられる。

この研究は、ガラス成形用型材の評価に関して、還元雰

Chemical composition (mol %)	
SiO ₂	71.0
Na ₂ O	14.0
CaO	13.0
Al ₂ O ₃	2.0
Thermal expansion coeff. 25-350 °C ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	82.7
Transformation point (°C)	584
Softening point (°C)	637
Flow point (°C)	900

第 1 表
ガラスの化学組成と熱的性質
Table 1
Chemical composition and thermal properties of glass

囲気下でのガラスと金属との濡れ性、ガラスによる金属表面の変化について検討したものである。

1. 実験方法

1.1 試料の作成

使用したガラスの化学組成と熱的特性を第1表に示す。通常の方法で調製し、直径および高さが 5 ± 0.5 mmの円柱形に成形した後、その端面を #1 000 の SiC 砥粒で研磨して、濡れ性測定用試料とした。

金属試料は、銅、鉄、ニッケル、クロムおよびそれらを主成分として実際に金型に使用されている合金の、合計8種類を対象にした。それぞれの化学組成を、第2表に示す。試料は20×25 mm、厚さ0.8~5.0 mmの板状で、ガラスとの接触面を #4 000 の SiC 砥粒で鏡面に仕上げた。

第 2 表 金属の化学組成
Table 2 Chemical compositions of metals

Metals	Classification	Ni	Cr	Cu	Fe	Others
HPM38*	Martensite SUS	0.6	13.0	—	bal.	C: 0.1, Mo: 0.5, Si, Mn, P
ZHB11 *	Martensite SUS	3.0	16.0	—	bal.	Si: 2.0, Mn: 0.4, Mo: 0.1
SKD *	Tool alloy	—	12.0	—	bal.	C: 1.5, Si, Mn, Mo, P, S, V
CN *	Copper alloy	13.0	—	bal.	1.5	Zn: 8.5, Al: 7.5
Copper	—	—	—	99.9	—	
Iron	—	—	—	—	99.9	Enameling iron
Nickel	—	99.9	—	—	—	
Crom. #	—	—	99.9	—	—	

*: Molds

#: Vacuum deposited chromium on HPM38

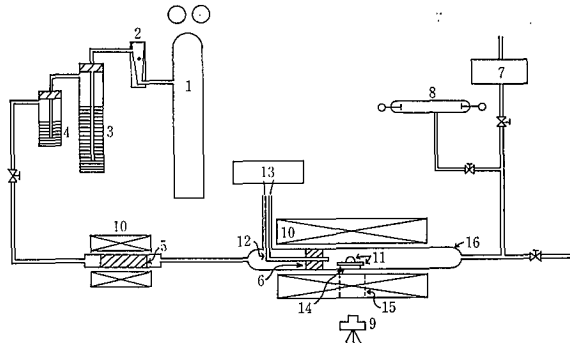
1. 2 実験装置

実験装置の概略を第1図に示す。装置は、還元ガス供給系、試料の加熱系および排気系などで構成されている。還元ガスには5% H₂+95% N₂ 混合ガスを用い、シリカゲルと五酸化リンにより水分を、また500°Cに加熱された銅片と、試料に隣接させたスポンジチタンにより酸素を、それぞれ除去しながら試料部に送った。試料の加熱には、試料部が同一温度履歴になるようにプログラム制御されたニクロム炉を用いた。実験は、以下の手順により行った。

ガラスと金属試料をそれぞれアセトンで脱脂洗浄し乾燥した後、金属の鏡面仕上げ面上にガラスを載せ、石英ガラス管中のアルミナ焼結体の台上に水平に置いた。石英ガラス管中を減圧 (~10⁻³ mm Hg) した後、還元ガスを、石英ガラス管の一端を解放した状態で2 l/minの流量で流した。試料の加熱は、低温域での金属表面の酸化を抑えるため、400°Cまで約15分で速やかに升温した。次いで、試料ガラスの流動点に相当する900°Cまで200°C/hrの速度で升温して、30分間保持するという方法で行った。

1. 3 静滴法による濡れ性の評価

濡れ性は、ガラス-金属界面の接触角と直径を測定して評価した。このため、炉に設けた観測用窓を通して、昇温



- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Reducing gas (5% H ₂ +95% N ₂) | 9. Camera |
| 2. Flow meter | 10. Nichrome furnace |
| 3. Silica gel | 11. Glass and metal specimens |
| 4. Phosphorus pentoxide | 12. Thermocouple |
| 5. Active copper | 13. Temperature recorder |
| 6. Sponge titanium | 14. Sample stand |
| 7. Rotary pump | 15. View window |
| 8. Geissler tube | 16. Silica glass tube |

第1図 静滴法の装置概略図

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for sessile drop measurement.

および保持過程における試料の状態を写真撮影した。その一例を写真1に示す。なお界面の接触角と直径は第2図のように規定した。

1. 4 金属表面の粗さ測定と観察

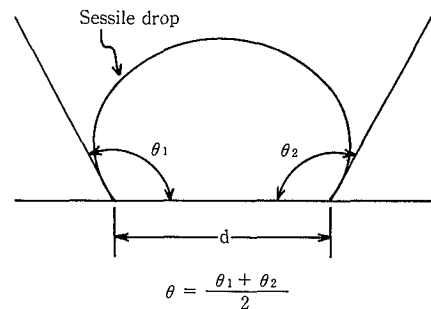
加熱およびガラスの侵蝕による金属表面の変化を把握するため、ガラスを除去した表面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察と粗さ測定を行った。なお、表面粗さは、ガラスが接触していた部分 (接触部) とガラスが接触していなかった部分 (非接触部) の2か所について、(株)東京精密製接触式粗さ計「SURFCOM」を用い、中心線平均粗さを測定した。

2. 結 果

2. 1 接触角

各金属に対する接触角の測定結果を第3図に示す。(a)は900°Cまでの昇温過程の場合、(b)は900°Cで30分保持した場合の接触角である。全ての金属において、接触角は約770°C以上で増加する傾向を示す。マルテンサイト系ステンレス鋼のHPM38、同系ステンレス鋼でNi, Cr, Siを増量したZHB11, Niを含まない工具用合金SKD, ニッケル, クロム, 鉄などは、いずれも約850°Cで最大の接触角約120°を示し、850°C以上では減少して、900°Cで約105°になる。また、900°Cで保持した場合、接触角は更に減少して、20分後には約80°を示す。一方、銅とCNは、870°Cで最大値に到達した後900°Cまで升温しても、また900°Cで30分間保持しても形状は変わらず、接触角はCNで約135°, 銅では約145°と、ほぼ一定値を示した。

ここで、通常の方法で調製したガラスの他に、同じ組成について還元雰囲気溶融により、カーボンアンバーガラスを調製して、各金属に対する接触角を測定した。結果を第



第2図 接触角(左側 θ_1 , 右側 θ_2 , 平均 θ) と界面直径(d)の説明図
Fig. 2 Schematic representation of contact angle (left θ_1 , right θ_2 , average θ) and interfacial diameter (d).

Temp. °C	R.T.	800	820	840	860	880	900	900 10 min	900 20 min	900 30 min
Glass										
Metal										

写真1 温度および900°Cにおける保持時間の変化に対する代表的な試料の写真

Photo. 1 Photograph of typical samples with temperature and holding time at 900°C.

4 図に示す。接触角の大きさと、その温度、時間および金属の種類に対する依存性は、第 3 図の場合に類似している。すなわち、本実験条件においては、ガラスの酸化還元度は、接触角に影響を与えるほど大きい因子ではないことが分かった。

2 ガラス-金属界面の直径

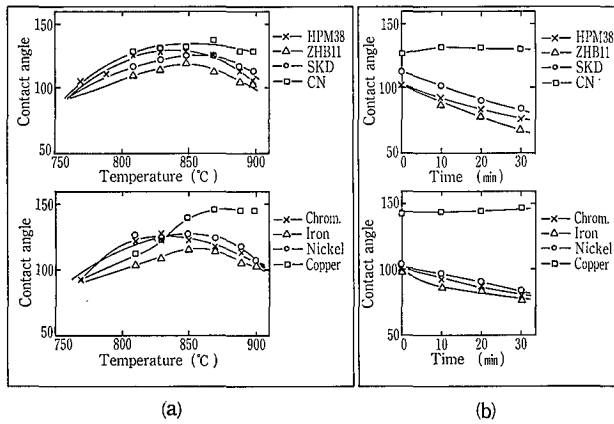
ガラス-金属界面の直径の温度および時間依存性を第 5 図に示す。縦軸は加熱前後の直径比 (d/d_0) で表した。HPM38, ZHB11, SKD, クロム, 鉄, ニッケルでは、約 820 °C で最小値を示した後増加し、900 °C で 30 分保持

しても増加し続けた。一方、銅および CN における界面直径は、温度上昇とともに減少するが、900 °C, 30 分保持ではほぼ一定であった。

2.3 金属の表面粗さ

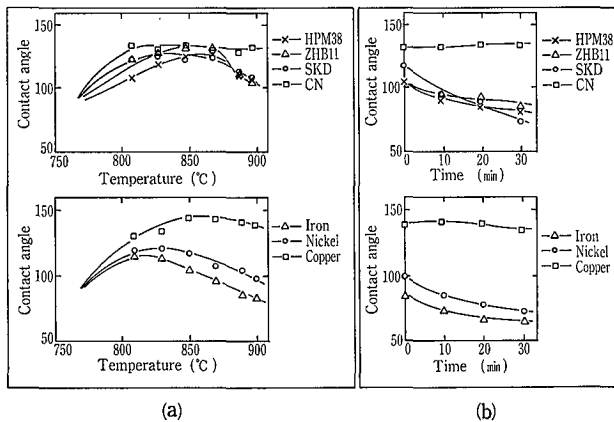
接触部と非接触部についての表面粗さの測定結果を、第 6 図に示す。縦軸は、加熱前 (r_0), 加熱後 (r) の中心線平均粗さの比 (r/r_0) で規格化した。

第 6 図から知れるように、ガラスとの接触部について、銅は他の金属に比べ極めて大きい粗さの増大が認められた。このことは目視でも充分観察された。CN と鉄は銅に



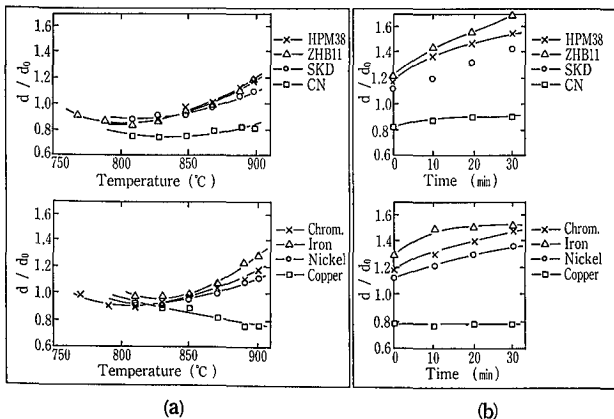
(a) With temperature
(b) With holding time at 900 °C

第 3 図 金属上のガラスの接触角
Fig. 3 Contact angle of glass on metal



(a) With temperature
(b) With holding time at 900 °C

第 4 図 金属上のカーボンアンバーガラスの接触角
Fig. 4 Contact angle of carbon amber glass on metal



(a) With temperature
(b) With holding time at 900 °C

第 5 図 加熱前 (d_0) 後 (d) の界面直径比 (d/d_0)
Fig. 5 Ratio (d/d_0) of interfacial diameter before (d_0) and after (d) heating

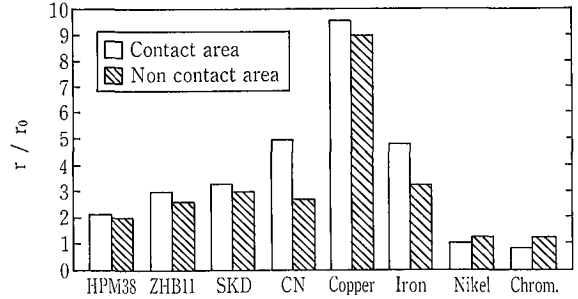
次いで大きな荒れを示し、HPM38, ZHB11, SKDなどは加熱前の粗さの2~3倍の範囲で増大した。ニッケルとクロムは、加熱前後で粗さの変化はほとんど認められなかった。なお、加熱前後での中心線平均粗さの値の変化は、接触部の場合、銅で0.10~0.96 μm , HPM38では0.03~0.06 μm の範囲である。

非接触部についても、加熱による各型材の表面粗さの変化は、接触部の場合とほぼ同様の傾向が認められた。

ニッケルとクロム以外の金属の場合、接触部の粗さが非接触部に比べ大きい。特に、CNと鉄はその差が顕著である。

2.4 金属表面のSEM観察

各金属について、加熱による表面の変化の状態を詳しく知るためSEM観察を行った。代表的な例を(写真2~4)に示す。



第6図 加熱前(r_0)後(r)の表面粗さの比(r/r_0)
Fig. 6 Ratio (r/r_0) of surface roughness of metal before (r_0) and after (r) heating

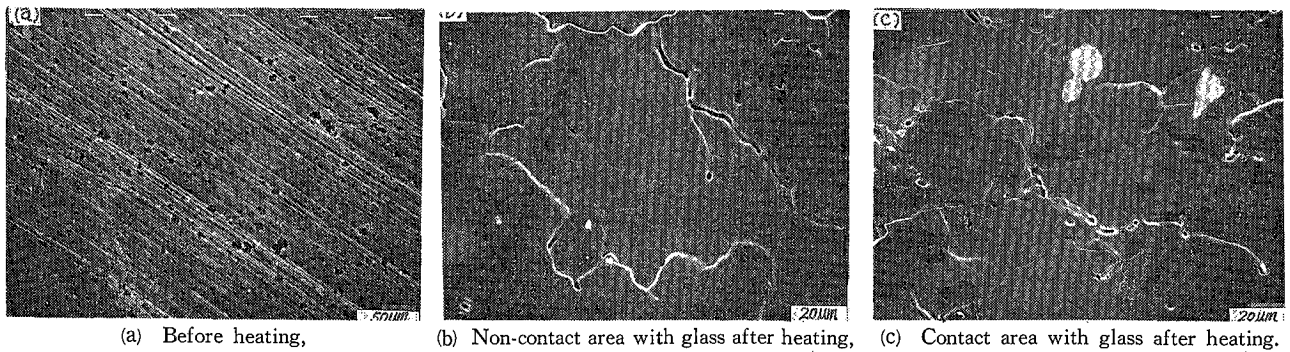


写真2 銅表面のSEM像
Photo.2 SEM image of copper surface.

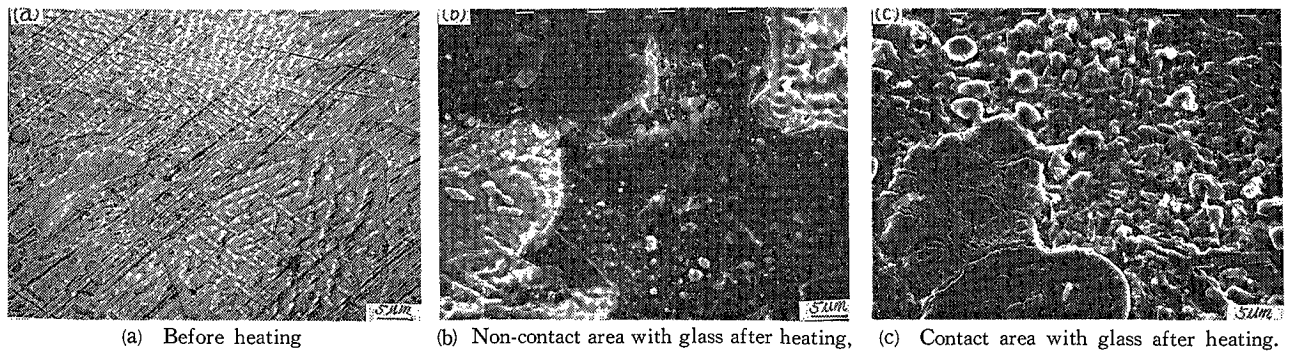


写真3 CN表面のSEM像
Photo.3 SEM image of CN surface.

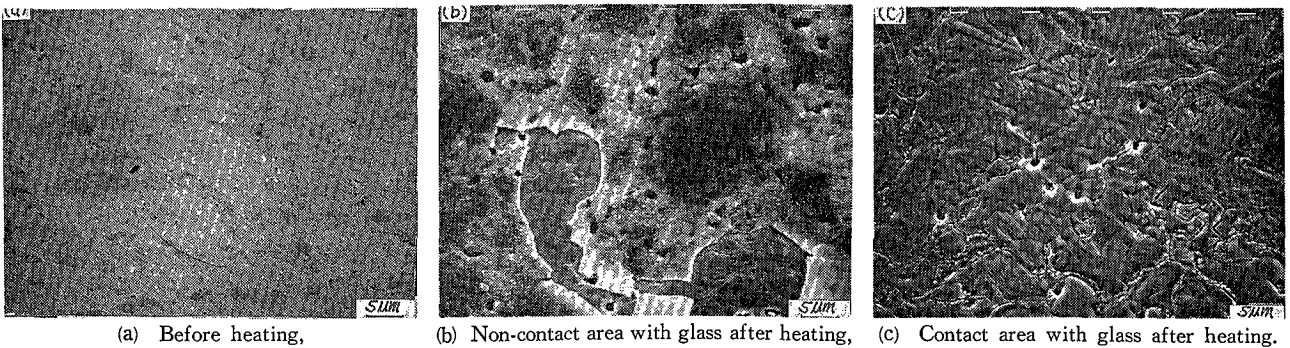
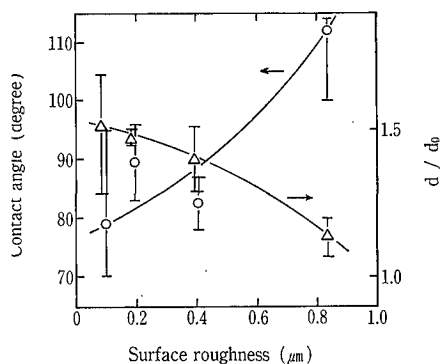


写真4 ZHB11表面のSEM像
Photo.4 SEM image of ZHB11 surface.



第7図 ニッケルにおける表面粗さの増加に伴う接触角と界面直径比の変化

Fig. 7 Variation of contact angle and ratio of interfacial diameter with increasing surface roughness for nickel

まず、銅では加熱前に見られる研磨傷(写真2, (a))は加熱により消失する。この傾向は他の金属にも共通して観察される。また、非接触部および接触部には境界が認められるが、銅の場合には、結晶粒が他の金属に比べ大きいという特徴がある(写真2, (b)および(c))。CNは加熱前に研磨傷の他に、島状の模様が観察される(写真3, (a))。加熱後、非接触部は島状の部分を除いて皮膜に覆われている(写真3, (b))。また、接触部はガラスにより侵食されるが、その程度は島状の部分以外で著しい(写真3, (c))。第6図において、接触部に比較して非接触部の粗さ変化が小さかったのは、観察される皮膜の生成によると思われる。

ZHB11では、非接触部は一部剥がれているが、全面に皮膜が生成する(写真4, (b))のに対し、接触部は粒界および結晶粒が明瞭に観察される(写真4, (c))。表面粗さの測定結果では、接触部と非接触部で粗さの変化に大きな差は認められなかったが、加熱による組織の変化は異なっている。このような傾向は、HPM38, SKD, 鉄, ニッケル, クロムなどにも認められる。

1. 考察

一般に、ガラス-金属間の濡れ性に影響を与える因子として、次のことがあげられる⁹⁾。

- (1) 雰囲気
- (2) 金属表面の粗さ
- (3) 金属の組成
- (4) 金属中の不純物

これらのうち、雰囲気の影響に関しては、この研究は、全て還元雰囲気下で行われており、金属の種類による濡れ性の差を支配する要因ではない。従って、前節で認められる、8種類の金属のうち銅とCNは、ガラスに対する濡れ性が比較的小さいこと、HPM38, ZHB11, SKD, 鉄, ニッケル, クロムなどでは、濡れ性に大きい差がないことなどの結果は、主として金属表面の粗さ、不純物効果を含む金属組成に起因すると考えられる。

そこで濡れ性におよぼす金属表面の粗さの影響を知るため、加熱前後で表面粗さがほとんど変わらないニッケルについて、エメリー紙で表面を強制的に荒らして粗さを変

第3表 接触角の表面粗さおよび金属組成依存性

Table 3 Dependence of contact angle on surface roughness and chemical composition of metal

Contact angle (degree)	Samples							
	HPM38	ZHB11	SKD	CN	Copper	Iron	Nickel	Chrom.
θ_M	78	72	87	131	149	78	79	84
θ_r	78	79	79	81	115	95	79	78
θ_c	0	-7	8	50	34	-17	0	6

θ_M : Measured value

θ_r : Value depending on surface roughness

θ_c : Value depending on chemical composition

え、900 °C で30分保持した後の接触角と界面直径を測定した。結果を第7図に示す。加熱前の表面粗さが約0.10 μmから0.90 μmに増す時、接触角は約80 °から115 °になり、また界面直径は約50 %減少することが分かる。すなわち、還元雰囲気下における金属に対するガラスの濡れ性は、粗さの増大とともに減少することが明らかになった。

次に、この結果を基にして、接触角、表面粗さおよび金属組成の相関を検討した。このため、接触角の実測値 θ_M は、表面粗さに依存する成分 θ_r と、金属組成に依存する成分 θ_c との和で表されると仮定した。

$$\theta_M = \theta_r + \theta_c \quad (1)$$

また、第7図における接触角と表面粗さの関係は、近似的に次式で表すことができる。

$$\theta_r = 26.4r^2 + 18.6r + 77.1 \quad (2)$$

式(1)の θ_r は(2)式が金属組成に因らず成立すると仮定して見積もった。なお、各金属の表面粗さ r は900 °C, 30分保持した後の非接触部の値を用いた。これらの値は、例えば、銅は0.90 μm, 鉄は0.54 μm, ニッケルは0.11 μmである。

第3表に $\theta_M, \theta_r, \theta_c$ の値を示す。第3表から、銅において比較的 θ_M が大きいのは、主として θ_r の増大によると考えられる。一方、CNの主成分は銅であるが、他の金属と比較して θ_r は大きい差がなく、 θ_c は最も大きい値を示す。言い換えれば、CNにおける θ_M は、 θ_c により強く依存するとみなされるが、これは比較的低温(907 °C)のZnを成分として含んでいるためと推察される。すなわち、加熱中にZnが蒸発し、ガラスとCNの界面に滞留することによって、界面エネルギーを高め濡れ性を小さくすると考えられる。鉄は θ_c が小さく、 θ_r の値が大きい。このことは、ガラスとの濡れ性は大きい、加熱に伴う表面粗さの増大によって、 θ_M の値が与えられることを示唆している。第6図の説明においてニッケルとクロム以外は表面粗さが増大したことを述べたが、銅, CN, 鉄以外の金

属の θ_r については、大きい差は認められなかった。これは HPM38, ZHB11, SKD の加熱前の表面粗さが $0.03 \mu\text{m}$ で非常に小さいため、表面粗さが加熱によって 2~3 倍増大しても、 r の値は小さく θ_r の差となって表れなかったものと考えられる。

ガラスと金属の成す接触角が、金属組成によって異なることは良く知られている^{10),11)}。前項で、接触角と金属組成の関係を推察したが、表面状態の SEM 観察から、更に次のことが述べられる。

まず、銅は約 600°C 以上で結晶粒が粗大化することが観察されたが、これによって表面粗さが著しく増大して、比較的大きい接触角を与えると考えられる。

一方、HPM38, ZHB11, SKD, 鉄は加熱後に皮膜の生成が認められるが、これは昇温および降温時の約 400°C 以下で金属資料の表面が黄色から青色への着色が観察されることから、還元ガス、実験装置、金属内部などに含まれていた微量の酸素あるいは水分により、水素の還元効果が発揮されない低温度領域で生成する酸化皮膜と推定される。従って、ガラスとの濡れ性は増すが^{12),13)}、同時に化学的活性に富む粒界付近を中心にガラス—金属間での反応が促進され、表面粗さの増大に導くと考えられる。

4. 総 括

900°C までの温度領域において、還元雰囲気中での、ソーダライムガラスの、8種の金属 HPM38, ZHB11, SKD, CN, 銅, 鉄, ニッケル, クロムに対する濡れ性と金属表面の変化を調べた。

1) 銅を主成分とする金属は、ガラスとの濡れ性は小さいが、加熱により、表面の粗さが増すこと、HPM38, ZHB11, SKD, ニッケル, クロムは、濡れ性は銅系金属より大きい、加熱に伴う表面粗さの変化は比較的小さいこと、鉄は濡れ性、表面粗さの変化がともに大きいことなどが認められた。

2) 加熱により、銅は結晶粒の粗大化、CN, 鉄, 鉄系金属, ニッケル, クロムは粒界の明瞭化、皮膜の生成など

が認められた。

3) ニッケルの場合について、接触角におよぼす表面粗さの影響を明らかにした。

4) 各金属における濡れ性の差を、加熱に伴う表面粗さの変化、金属組成に基づいて考察した。

5) 金属面上の反応生成物、結晶成長および金属の種類に影響される濡れ性と表面粗さは、ガラス成形用型材を評価するうえで重要な因子である。

む す び

本研究は、1987年1月から1989年3月までの2年間、通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所において、技術指導を賜り実施したものである。ここに適切な御指導をいただいた小見山所長並びに、ガラス・セラミック材料部ガラス工学研究室早川室長に対し深く感謝の意を表します。

本報は、社団法人日本セラミック協会の許可を得て、日本セラミックス協会学術論文誌 97 [8] 787~94 (1989) から転載したものである。

〔参考文献〕

- 1) 望月俊男 *New Glass Technology*, 4, 45-52 (1984).
- 2) 三島進, *ibid.*, 3, 25-30 (1983).
- 3) 柴崎隆男, 公開特許公報, 昭和61-270227.
- 4) 吉尾孝彦, 原 守久, “旭硝子研究報告”, 15, 103-112 (1965).
- 5) R. C. Dartnell, H. V. Fairbanks and W. A. Koehler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 357-360 (1951).
- 6) W. C. Dowling, H. V. Fairbanks and W. A. Koehler, *ibid.*, 33, 269-273 (1950).
- 7) J. A. Kapnick, H. V. Fairbanks and W. A. Koehler, *ibid.*, 32, 305-308 (1949).
- 8) R. B. Adams and J. A. Pask, *ibid.*, 44, 430-433 (1961).
- 9) 金属便覧改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, p. 1660-61.
- 10) 鮫島幸治, 西山雅男, 窯協, 74, 301-312 (1966).
- 11) V. F. Zackay, D. W. Mitchell, S. P. Mitoff and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 84-89 (1953).
- 12) 池田 豊, 材料, 17, 979-989 (1968).
- 13) B. W. King, H. P. Tripp and W. H. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 504-525 (1959).



神鋼パンテック・サービス(株)
桑原晴彦
Haruhiko Kuwahara

We have developed three kinds of new accessories for glass-lined reactors which offer easy handling and maintenance to customers.

- ① Clamless manhole to save time when opening and closing.
- ② Axially split stuffing box body to exchange gland packings in a very short time.
- ③ Compact auto-flush valve to save installation space.

まえがき

グラスライニング機器には、開閉用のマンホール、液だし用のフラッシュバルブ、軸封用のグランドシールなどの付属品が取り付けられている。しかし従来の物は取扱上またはメンテナンス上問題があった。そこで取扱易く、メンテナンスを容易にしたノークランプマンホール、イーゼーメンテナンスグランドシール、コンパクト自動フラッシュバルブを開発した。

1. ノークランプマンホール (写真1)

1.1 背景

大気圧から真空の範囲で使用するグラスライニング製機器は結構多い。大気圧で使用する安心感から、マンホール蓋(以下MHCと呼ぶ)をクランプで締め付けず、MHCを乗せたまま運転しているのをよく見かける。またクランプを使用している場合でも3~4個で軽く締めているだけである。

そのため、運転中に内容物の蒸気が凝縮液となりマンホールフランジの縁より流れ出し、その結果フランジ側面の母材を腐食して、フランジ面のガラスが側面から徐々に剥離される。また極端な場合は、流出する凝縮液により酸衝撃となって、内面のガラスを剥離させる。

今回開発したノークランプマンホールは、容易に、軽く開閉でき、しかもシール性が良いため上記の漏れによるトラブルを未然に防ぐことができる。

1.2 特長

- (1) グラスライニング製機器マンホール蓋の開閉時の煩わしいクランプ締め作業を解消し、未経験者でも片締めなくワンタッチで開閉でき、開閉時間を大幅に短縮できる。
従来のクランプ式 : 10~15分
今回のノークランプ : 1~2分
- (2) バネバランス開閉装置を併用しているため、開閉が非常に軽く肉体負荷が軽減でき、安全である。
- (3) 専用エクステンションカラー付なので、既設のマンホールに簡単に取り付けできる。
- (4) Oリング付ガスケットを使用しているため、ガスケット調整が不要である。

1.3 機構 (第1図)

MHCの中央部を、ピンでアームと接続している。アームの片端をエクステンションカラー(以下EXカラーと呼ぶ)に取り付けたスウィングボルトで締め付ける機構としている。またヒンジにはバネバランス開閉装置を取り付け、軽く開閉できるようにしている。

EXカラーとMHCはグラスライニング施工時に発生する歪みを、最小限に抑える特殊焼成を採用し、フランジ面の歪みを1mm以内にしている。またガスケットにはシール性を良くするために、Oリング部を付けて「コの字」型に成型したゴム系のものを中芯として用い、PTFEシー

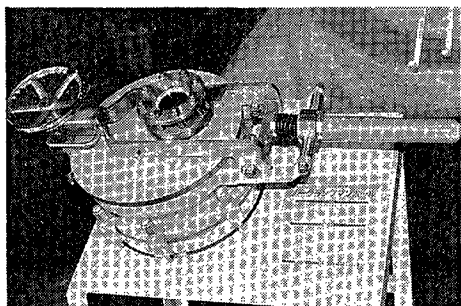
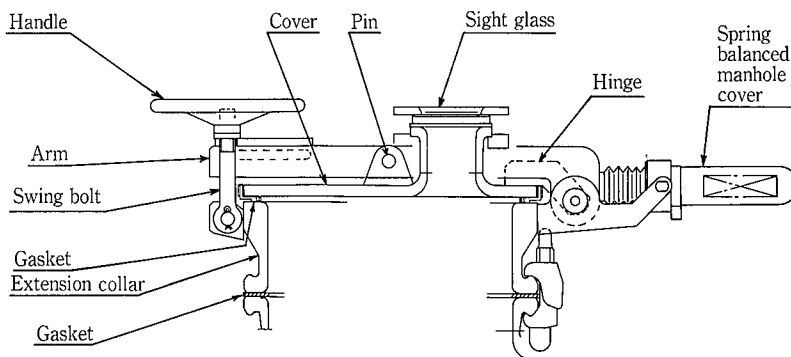


写真1 ノークランプマンホール
Photo.1 No-clamp manhole



第1図 ノークランプマンホール
Fig. 1 No-clamp manhole

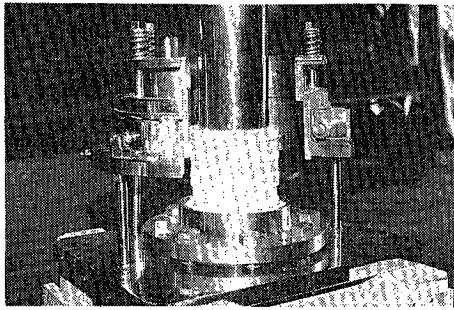


写真 2 イージーメンテナンスグランドシール
Photo.2 Easy maintenance gland seal

第 1 表 製作可能サイズ
Table 1 Manufacturable

Type		Size			
H	D	110,	140,	160	
S	L	70,	85,	110,	130
N	S L	75,	100,	140	

トで包んで耐食性を持たせたガスケットを使用している。その上脱落防止にMHC側面にバンドで固定している。

1. 4 設計条件他

- (1) 使用範囲：15 Torr~0.5 kg/cm²G
- (2) 形 状：300×400 楕円およびφ400 MHC
- (3) 法 規：消防法に適用可能
- (4) 取 付 法：当社内でE XカラーとMHCをセットに組み立てて出荷するので、現地では溶接作業などは不要で、既設のマンホールにクランプで簡単に取付けられる。

2. イージーメンテナンスグランドシール

(写真 2)

2. 1 背景

反応機の攪拌軸の軸封装置では、使用圧力が 1.9 kg/cm²G 以下の低圧の場合には、グランドシールが多く使用されている。

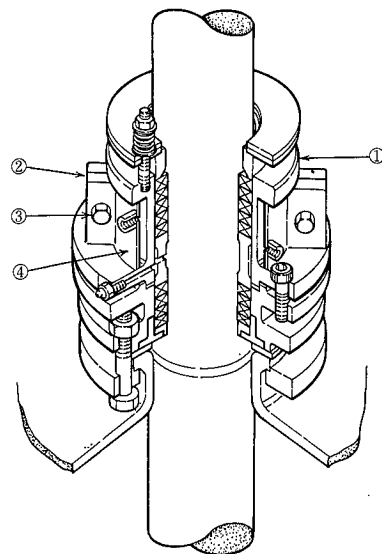
グランドシールはコイルパッキンを使用しているのですが、適時グリースを補給するにもかかわらず長時間使用すると、パッキンが硬化したり、軸が摩耗してシール性が悪くなり、内容物が缶外へ漏れ出るトラブルが多い。当社ではパッキンの交換は、半年に 1 度の割合で交換するようお薦めしているが、硬化したパッキンはなかなか抜けなくて、各ユーザは苦勞されており、定期的なパッキン交換はあまりされていない。

当社では1979年にスタフィンボックスを上下二つ割りにしたもの（実公昭54-45494）を開発し、パッキン交換の作業は容易になったが、それでもまだかなりの時間を要している。

イージーメンテナンスグランドシールは、上下二つ割りの上部ボックスを更に、縦に二つ割りにしたことでパッキンの交換が、大変容易になった。

2. 2 特長

- (1) 上部ボックスを左右二つに解体することにより、容



- ① Upper s. box
- ② Liquid gasket
- ③ Reamer bolt
- ④ Jacket

第 2 図 イージーメンテナンスグランドシール
Fig. 2 Easy maintenance gland seal

易にパッキンを取り除くことができる。更にスペースが広がるため、下部のパッキンも抜き取り易くなった。

- (2) パッキンの取替、整備が容易になったので、シール性が向上しガス漏れが少なくなった。
- (3) グランドシールおよび軸の寿命が長くなった。

2. 3 機構（第 2 図）

上部ボックスを縦に二つ割りにした。合わせ目は液状ガスケットでシールし、リーマボルトで固定しているため、真円度は保たれる。冷却用の外套は左右それぞれに取り付けられており、十分な冷却効果が得られる。

2. 4 設計条件他

- (1) 型 式：第 1 表に示す範囲であり、上部ボックスのみ取替も可能である。
- (2) 設計仕様：従来品と同様 25 Torr~1.9 kg/cm²G

3. コンパクト自動フラッシュバルブ(CAS)

(写真 3)

3. 1 背景

エアシリンダー（以下ACと呼ぶ）付き自動フラッシュバルブ（以下FVと呼ぶ）は、バルブの開閉が遠隔操作で行えるため、広く利用されている。しかし縦に長いために、既設の反応機底部と底面の間隔が狭い所では、取り付けが不可能であったり、仮に取り付けたとしても、底部のスペースがさえぎられるので、やむを得ず手動式を使わざるを得ない場合がある。

コンパクト自動フラッシュバルブは、ACをFVの横に取り付けたことにより、全長が短くなりこれらの障害を解消した。これによりFA化に一層貢献するものと確信する。

3. 2 特長

- (1) 全長が短くなったので、反応機底部のスペースが狭いところでも取り付けられる（第 3 図、第 2 表参照）
- (2) 各部品は個々に取付け、取外しができるので、脱着が容易になり、FVの整備が容易になった。

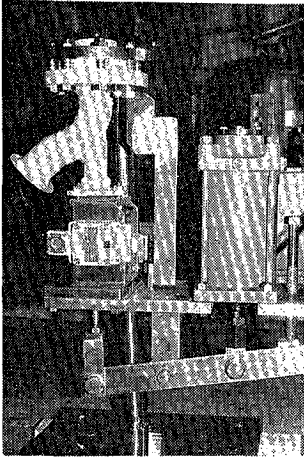
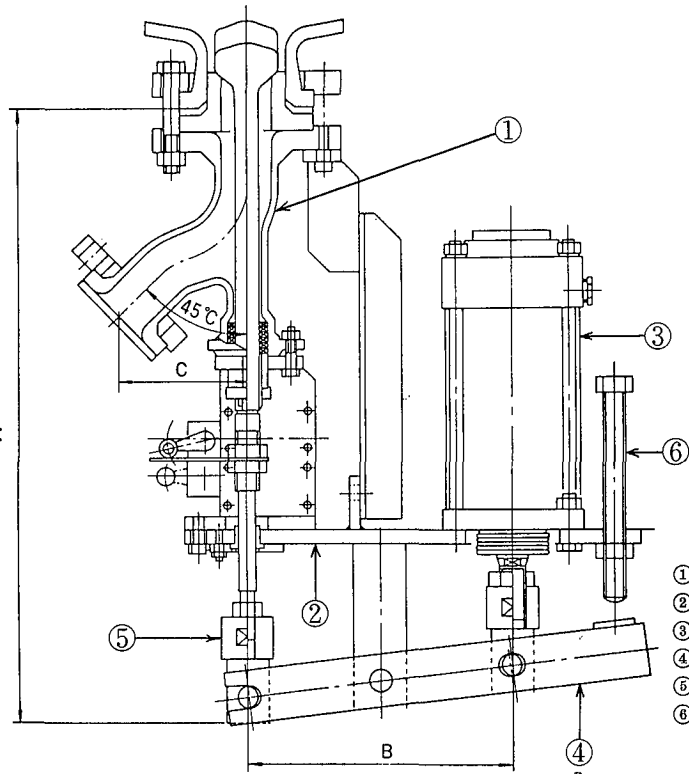


写真3 コンパクト自動フラッシュバルブ

Photo.3 Compact auto flush valve



- ① Flush valve
- ② Support
- ③ Air cylinder
- ④ Arm
- ⑤ Clearance adjuster
- ⑥ Emergency opening bolt

第3図 コンパクト自動フラッシュバルブ

Fig. 3 Compact auto flush valve

第2表 製作可能サイズ
Table 2 Manufacturable

Size	AS type			CAS type		
	A	B	C	A	B	C
50 — 40	666	—	103	510	220	103
80 — 50	830	—	126	590	250	126
100 — 80	881	—	145	610	280	145

(3) 手動式ではあるが、緊急解放用ネジボルトを利用すれば、排出液量の調整ができる。

(4) ACを並列にしたので、万一FVのグラウンド部から液漏れが生じててもACの損傷が防げる。

3.3 機構 (第3図)

FVの下部の共通支持板に、並列にACをセットする。支持板の裏側にアームを取付け、ACが作動することにより天秤の機構でFVが開閉する。

FVの弁棒には隙間調整装置が付いているので、弁座(PTFE)が擦り減っても調整可能となっている。またACは単作動式を採用しているので、工場内のエア源が何らかの理由で止まっても、ACに内蔵されているスプリングでFVが自動的に閉じる。その時缶内の内容物を排出できるように、緊急解放用ネジボルトを取り付けている。

3.4 設計条件他

- (1) 形 状：下記の従来型FVに適用可能
AF, MF, AS, MS
- (2) エアシリンダー：単作動であり、4 kg/cm² Gの圧縮空気が必要
- (3) 緊急解放用(流量調整用)ボルトのラチェットスパナはオプションとする。

むすび

以上グラスライニング機器に取付けられている付属品の改造を紹介した。今後、ユーザ各位のご要望を受けながら、より進んだ機能を追究するために努力する所存である。

乾湿併用形冷却塔の紹介

Wet and Dry Cooling Tower for Airport



(冷)生産部 技術第2課
原 田 征 一
Seiichi Harada

In Compliance with the design by New Tokyo International Airport Authority, the installation of a wet and dry cooling tower at the central cooling and heating facilities of the airport in Narita has been recently completed.

This paper describes features of this tower equipped with finned-tube air heater dry section coupled with counter flow wet section.

The tower was designed to prevent its surroundings from possible obstructives caused by visible plume, and it also features energy-saving operation by a combined system of automatic fan speed control and automatic inlet air louver opening control for both section of wet and dry.

ま え が き

今回紹介する冷却塔は、既報 Vol. 30 No. 3 (1986/12) において紹介したものと同形で、前回と同様に新東京国際空港公団殿により設計され、当社が製作・工事を担当し、1989年6月より運転している。

従って、本例では運転面での省エネおよび省力化対策、大型乾湿併用形の冷却塔の事例として、特にカウンターフロータイプでの最新実績として紹介する。

1. 構造と機能およびその特長

本冷却塔の外観および断面は第1～3図および第4図のとおりで、設置スペースを有効に活用し、かつ冷凍機の運転台数とのマッチングを考慮し、片吸込向流型の多セル構造となっている。

向流型冷却塔のため白煙対策の根幹となる乾式空気加熱器はルーバー上部に設置されている。本冷却塔の白煙対策の対象時期は梅雨期(外気温度25℃、相対湿度99%)となっていることから、負荷の小さい冬期を対象とする場合に比べてより大きな加熱器となっている。

参考に本冷却塔の仕様を次に示すが、運転面での省エネおよび省力化について配慮されている主な点は、

- (1) 中央監視システムを採用し、水量、水温、外気温度、相対湿度などの運転状態表示を中央で監視できるようになっている。
- (2) このシステムには白煙発生判断プログラムを含めており、乾湿併用運転と湿式運転の選択に役立っている。
- (3) ファンモーターは極数変換型を採用し、負荷の小さい場合における省エネが可能となっている。
- (4) 自動運転中は冷却塔出口水温を一定範囲に制御できるように、ファンモーターの極数選択、ダンパー開度選択機能を持つ冷却塔自動制御盤を備えている。

などである。

この制御方法の特長は、外気条件に応じて乾湿併用運転と湿式運転のいずれかを選択することによりそれぞれの運転条件の範囲内でファンモーターの発停、ダンパー開度を

制御して冷却塔出口水温を一定範囲に調節できることであり、結果的に白煙対策として効果を発揮しているといえる。主な仕様は次のとおりである。

1) 冷却塔条件

型 式：乾湿併用形カウンターフロー型
セル 数：3
循環水量：1870 m³/h・セル
入口水温：42.5℃
出口水温：32℃
湿球温度：27℃

2) 送風機

型 式：軸流送風機(手動可変ピッチ)
直径/翼数：φ7920 mm/6枚
回転 数：145 rpm/97 rpm
台 数：3

3) 減速機

型 式：スパイラルベベル/ヘリカルギヤー
減 速 比：1/9.99
台 数：3

4) 電動機

型 式：屋外型全閉外扇三相誘導電動機
出 力：190 kW/60 kW—4P/6P
電 源：3000 V, 50 Hz
台 数：3
起 動 方 式：リアクトル起動

5) 空気加熱器(フィンチューブ)

型 式：カバーボックスヘッダー型
チューブ：鋼管φ25.4
フィン：アルミニウム製(L型)

6) 構造材材質

主 構 造：溶融亜鉛メッキ鋼
外 装 板：波形アスベストセメント板
乾式部ダンパー：アルミニウム製
湿式部ダンパー：アルミニウム製
ファンスタック：溶融亜鉛メッキ鋼
充 填 材：硬質塩化ビニル
エリミネータ：硬質塩化ビニル

散水管：溶融亜鉛メッキ鋼
 階・段／手摺：溶融亜鉛メッキ鋼
 冷水槽：鉄筋コンクリート

外観ほか各部について写真1～4に示す。

2. 白煙の実態調査

従来、白煙の実態調査は早朝あるいは日中に行うことが多かったが、今回は既納塔の追跡調査での経験を生かして好感度フィルムなどを適用し、夜間あるいは日の出前の状態を記録することに成功したのでその例について紹介する。これらの状況は写真5～8のとおりで、冷却塔の運転状態は第1表のとおりである。但し、通水はセル単位で実施した。

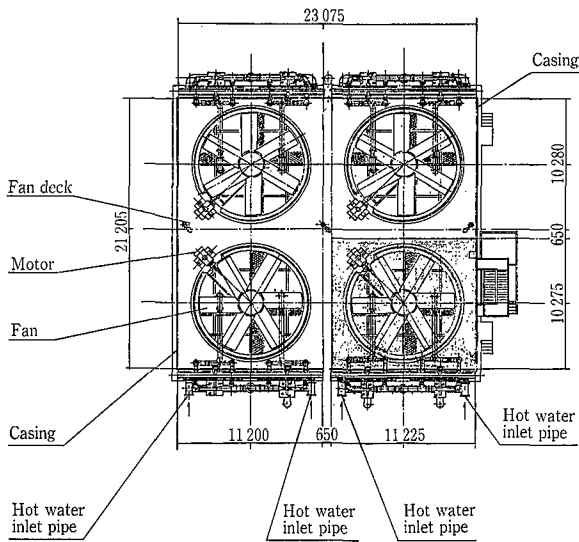
調査結果を分析したところ、予測値を下廻っており良好な成果を示した。

また、乾湿併用運転時における白煙低減効果を、視覚的にとらえていただくための参考用として、調査中に撮影した湿式運転時の白煙状態を写真9、10に示す。

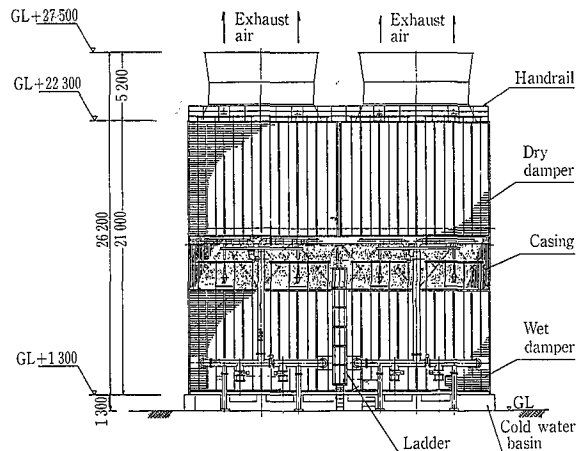
写真5～8と写真9、10との対比により、乾湿併用形に切り替えることで白煙の量、長さが明らかに減少しているのが理解願えると思う。

むすび

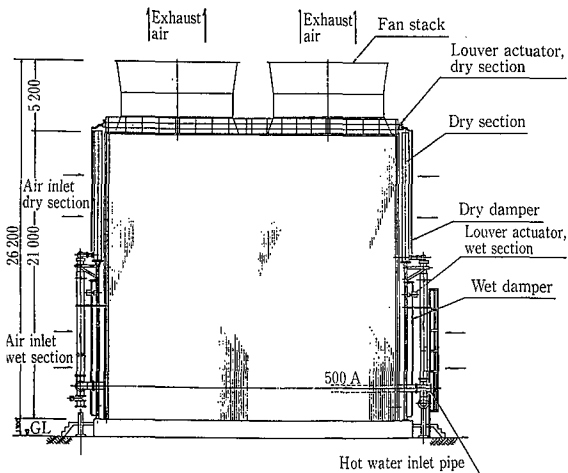
カウンターフロータイプの最新納入例として乾湿併用形冷却塔の実績について紹介したが、この内容が少しでも需要家各位の計画あるいは冷却塔導入における一助になれば幸いである。さらに本稿での紹介に当り多大なご指導および助言をいただいた新東京国際空港公団殿のご厚意に感謝し敬意を表します。



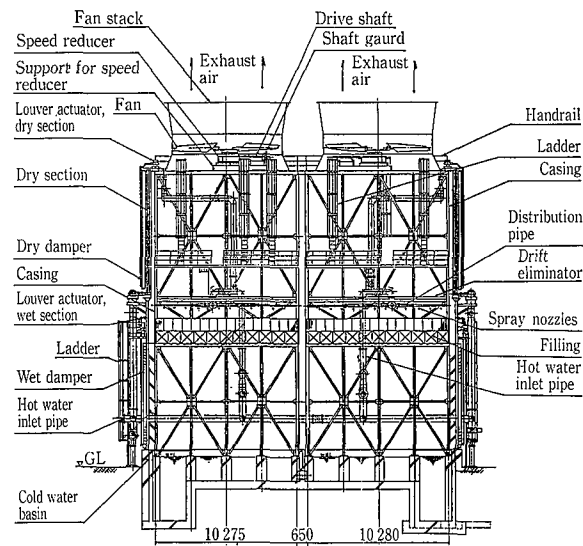
第1図 平面図
 Fig. 1 Top plan



第2図 正面図
 Fig. 2 Front elevation



第3図 側面図
 Fig. 3 Side elevation



第4図 断面構造図
 Fig. 4 Sectional drawing

第 1 表 白煙発生状況調査結果
Table 1 Result of plume observation

Case No.	Ambient condition		Inlet water temp. °C	Water flow rate m ³ /h·cell	Motor poles	Plume length m
	DBT °C	WBT °C				
1	11.2	10.8	31.3	1895	4	10
2	11.2	10.8	30.5	1956	4	10

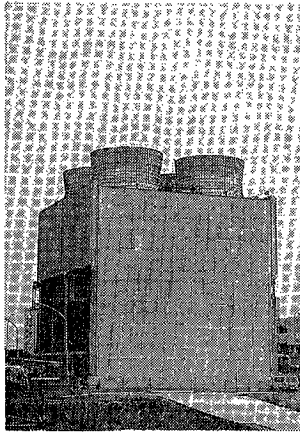


写真 1 外観
Photo. 1 A view of cooling tower

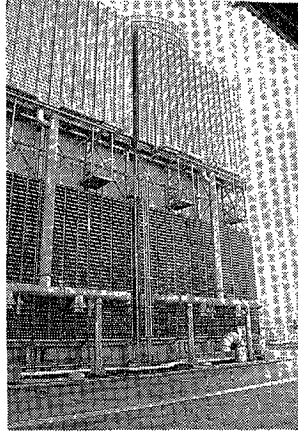


写真 2 外観
Photo. 2 A view of cooling tower from louvers side

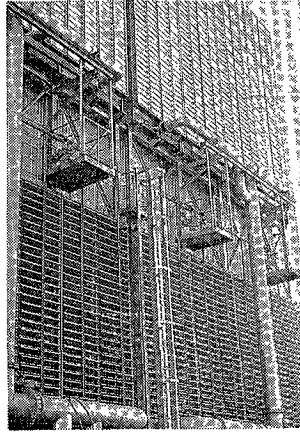


写真 3 乾湿式部ダンパー
Photo. 3 Variable opening louvers for dry and wet section

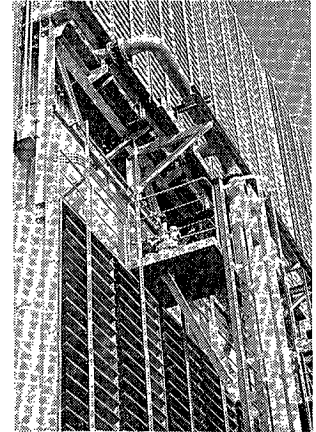


写真 4 ダンパー駆動ユニット
Photo. 4 Louver actuator

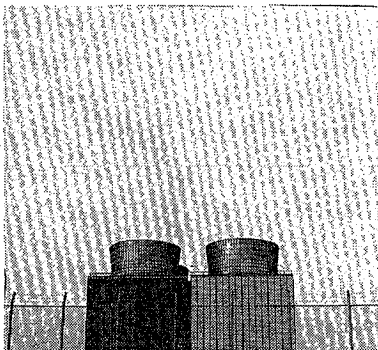


写真 5
Case No. 1 乾湿併用
運転
Photo. 5
Wet/Dry operation

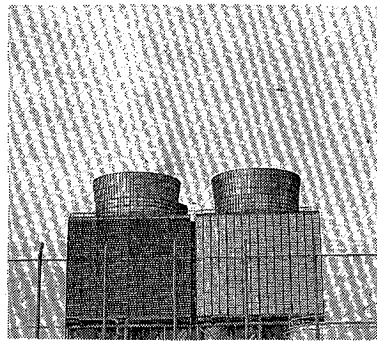


写真 6
Case No. 1 乾湿併用
運転
Photo. 6
Wet/Dry operation

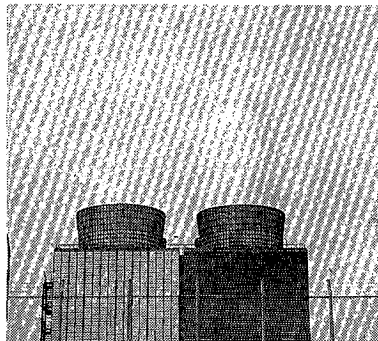


写真 7
Case No. 2 乾湿併用
運転
Photo. 7
Wet/Dry operation

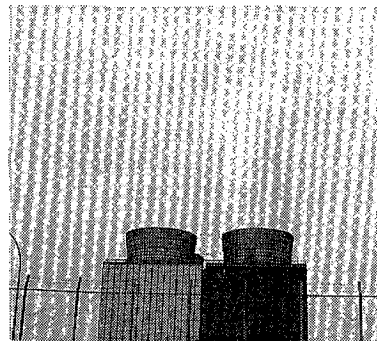


写真 8
Case No. 2 乾湿併用
運転
Photo. 8
Wet/Dry operation

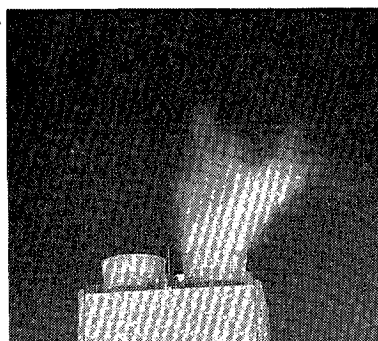


写真 9
湿式運転 (参考)
Photo. 9
Wet operation (for
reference)

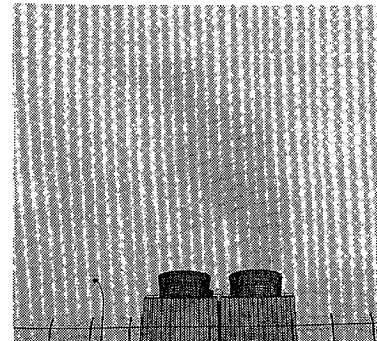


写真 10
湿式運転 (参考)
Photo. 10
Wet operation (for
reference)

社内ニュース TOPICS

売上高500億円目指す一工場増設や技術開発軸に Targeting 50 billion yen sales in 1995 by facilities extension and technical developments

化工機メーカーの神鋼パンテック（旧社名神鋼ファウドラ、本社神戸市、社長川口正氏、資本金10億2000万円）は1990年度からスタートする5カ年の中期経営計画を策定した。最終年度に現在の1.4倍に当たる売上高500億円を目標に、新工場や技術開発センターなどを建設、株式の二部上場も予定している。不況克服のための合理化計画が今年度で終わるのを受け、積極的な技術開発と生産体制の再構築による攻めの経営を目指す。

経営面の目標のうち、売上高は現有商品で400億円、新製品で100億円を見込む。

経常利益は25億円（89年度見込み8億円）、自己資本比率は35%（同19%）を想定している。従業員は1100人の現状をそのまま維持する。

重点施策は生産体制の再編と開発力の強化。播磨工場（兵庫県播磨町）にステンレスとグラスライニング両部門の新鋭工場を新設、91年秋をめどに本社工場（神戸市中央区）の製造部門をすべて移管する。本社敷地には事務部門と子会社などが残り、工場跡地の利用は今後検討する。播磨工場内には現在、分散している研究拠点などを集約した技術開発センターも新設する。投資額は50億円を見込んでいる。このほか、主にサービス業務を手掛ける5つの子会社の年商も全体で65億円（89年度見込み）から同100億円に増やす。

神鋼パンテックは創立35周年の今年10月に社名を変更、米ファウドラ社との技術提携も90年末に切れることから、今後の経営戦略を練っていた。この経営計画は大枠を示しており、より具体的な施策は今年度中に各事業部などで詰める。

日経産業新聞（'89.10.26）

10万ポアズ^{ポアズ}までの濃縮可能—高粘度液用薄膜蒸発機 EXEVA evaporator capable for high viscous products up to 100 000 poise

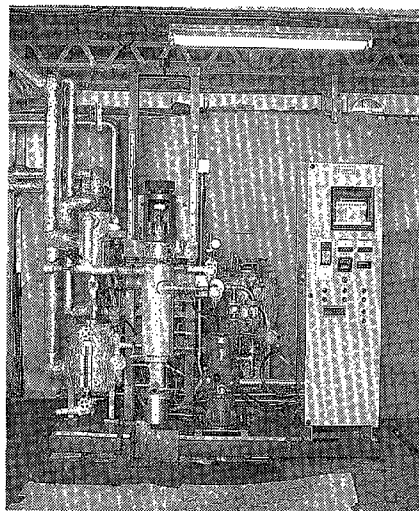
神鋼パンテック（10月9日付で神鋼ファウドラから社名変更）は、10万ポアズ(P)の超高粘度物質まで濃縮できる高粘度液用薄膜蒸発機「EXEVA（エクセバ）」を開発、今回の化学プラントショーの目玉のひとつとして出展する。最近、エンジニアプラスチックなどの高機能化に対応、モノマー、溶剤の含有率の低い高品質ポリマーの開発に各社しのぎを削っている。同装置は、同社が培ってきた薄膜蒸発技術を駆使、物性を損なうことなく短時間に効率よく超高粘度物質の高純度化を実現する。

「エクセバ」は、これまで極めて難しいとされていた1万P以上の高粘度性物質を10万Pという超高粘度に濃縮する画期的な薄膜蒸発機。機械的強制力を与え原料を薄膜化、高粘性ポリマーの脱モノマー、脱溶剤、脱揮工程を効率よく行え、しかも溶剤、モノマーの含有量が極めて低い高品質ポリマーを得ることができる。

機構は、脱揮能力に優れているにもかかわらずシンプル。原料供給口から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ー、分散した液を薄膜化させると同時に強制的に薄膜を下方に移送するかく拌翼、濃縮脱揮した高粘度液を排出作用で排出するスクリー排出機から成る。このため、動力エネルギーが非常に小さくてすみ、上方からディストリビューター、攪拌翼軸を、下方からスクリー翼軸を抜き出せるので、分解・点検が容易。

最大の特長は、処理液の残留粘度が10万Pの超高粘度まで可能なこと。薄膜化した原液が常に機械的強制力で移送され、全く重力自然流下域がないためだ。このため処理原液も10Pから5万Pと幅広い高粘度域に対応する。また常に多段特殊傾斜翼によって均一な薄膜を形成するので液表面積が大きく、高い伝熱係数が得られるので処理時間が数分と短く、物性の変化が生じない。もちろん濃縮脱揮能力も高く、実験では溶剤、モノマーの含有率を40%から0.02%にまで高純度化する結果を得ている。

ポリマーの高純度化ニーズは、エンプラなどの高機能化にともなってますます重要になっている。とくに高粘性物質の高濃縮脱揮は、従来の方法では不可能とされていただけに、「エクセバ」の業界に与えるインパクトは非常に大きいといえるだろう。化学工業日報（'89.11.4）



エクセバ
「EXEVA」