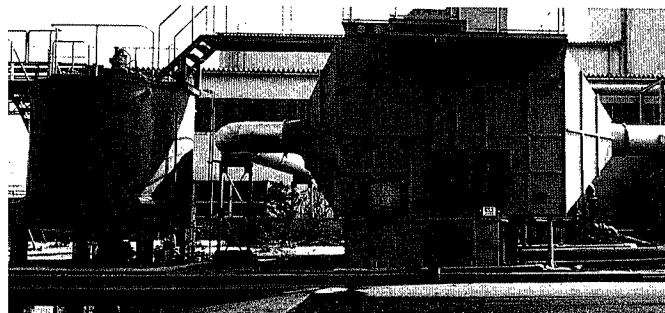


目次

CONTENTS

目次	CONTENTS
1	粉体の静電気現象とその応用
7	三相攪拌流動型バイオリアクター
12	発泡体を用いた固体培養法による glucoamylase の半連続生産
17	WFE 薄膜蒸留装置の新適用分野の紹介
22	スケールアップしたコボール・ミルの性能
25	新しい溶接形プレート式熱交換器の紹介
29	生物脱臭装置「B-DOシステムの開発」
37	阪神水道企業団殿向 高度浄水処理実証プラントの概要
41	固定床式嫌気性反応槽の流動特性
47	フッ素樹脂シートライニング
55	社内ニュース



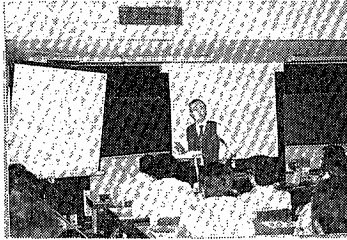
〈写真説明〉

従来、サブミクロ粒子と有害ガスを含む排ガスの処理プロセスとして、電気集塵機とスクラバーが組合わされ使用されてきました。当社の「イオンスクラバー」は電気集塵機とスクラバーの両機能を兼ね備えており1基で集塵と有害ガスの同時除去を行うことができます。写真は銅溶解炉排ガス中の煙と塩化水素ガスの除去のために最近納入された「イオンスクラバー」です。

A combination of the electrostatic precipitator and the scrubber has been used so far for the disposal of the exhaust gases containing submicron particles and hazardous gases. Shinko Pantec's "ION SCRUBBER" features a dual function as the electrostatic precipitator and the scrubber, thus enabling a single unit to serve for the simultaneous removal of both dust and hazardous gases. The photo shows the "ION SCRUBBER" recently delivered by Shinko Pantec for the removal of both fumes and hydrogen chloride from the exhaust gases in the copper fusion furnace.

粉体の静電気現象とその応用

Electrified Phenomena of Powder and Their Applications



講師 東京大学生産技術研究所
助教授
山本 英夫
Dr. Hideo Yamamoto
Associate professor,
Institute of industrial science,
The university of Tokyo



抄録：(化)技術部 製品開発課
沢田 雅光
Masamitsu Sawada

In the field of powder handling, electrostatic gives not only negative phenomena as dust explosions or impediments in product, and but also positive phenomena as applications for action controls and measurements of powder properties. Electrostatic has many kinds of forces affect to powder, and can be used effectively. Therefore we have to make efforts in its effective applications.

In this lecture, the introduction to electrostatic of powder is shown, and then the electrostatic formation of ceramic membrane which we have developed is referred as an example of applications.

まえがき

空気の乾燥した冬場によく静電気を体験する。ドアのノブに触れた際、手にパチッと衝撃を感じたりするのもその一例である。それは、人間の体をコンデンサーの静電容量で考えると、100 pF~200 pF あり、さらに、200 pF 程度の衣服を着ており、多くの静電気を蓄えていることになるからである。

このような静電気は、特に粉体を扱う工業界において無視できないものであるが、学問的にはまだ不明な点も多い。しかし、高度な粉体技術を確立していくためには、それを解明し、有効に利用することを考えていかなければならない。そこで私の研究室において研究している粉体と静電気との係りについて、静電気の基礎的な事項と、研究成果である静電気の応用例の一部を含めて述べることにする。

1. 粉体分野での静電気現象

粒子は粒子同士、あるいは粒子と粉体機器との衝突、接触により荷電し、帯電粒子となる。粒子が負に帯電すれば装置は正に帯電するといった具合であり、この結果、種々のトラブルを起こしたり、逆に有効的に利用されたりする。

トラブルの例としては、ボールミル内壁への粒子の付着、ふるいの目詰り、ダクト内への粉塵付着による閉塞、あるいは装置内部への粉塵付着というような生産性障害や、放電による粉塵爆発や可燃物への引火、あるいは感電といった災害、および放電に伴う電磁波の発生に起因する制御機器の誤動作などが挙げられる。

一方、積極的に利用されている例としては、古くから行われている電気集塵、静電塗装、コピーやインクジェットを使った静電印刷、粒子を無接触でハンドリングするための電界カーテン、静電分離・分級、数ミクロン径の粒子表面上への微粒子コーティングなどの粒子運動制御があげ

られる。また、電荷粒子の移動に伴う電界、電圧の変化を利用したエアロゾル計測、粒子選別、粉体流検知、粉体流量計測などの粉体の計測にも有効に利用されている。

静電気現象には、クーロン力という力学現象と、絶縁強度以上の電位に達した時に起こる放電現象があるが、このような現象が静電気によるトラブルや、利用される部分に大きく関与していることはいうまでもない。

2. 静電気とは

静電気に対するものとして動電気があり、この両者を対比して説明する。動電気は常に電子が供給され、移動し、負荷となって消滅するのに対し、静電気は、外的作用がない限りほとんど動かない。動電気の場合、例えば100 Wの電球に100 Vの電圧を印加すると、オームの法則により、1 Aの電流が発生するが、この1 Aとは、毎秒1 C(クーロン)の電荷が流れる場合と定義されている。動電気における1 Cの電荷は、わずか100 Wの電球1個点灯させる程度の小さいものであるが、同じ1 Cであっても静電気においては、非常に大きい力となる。いま同じ極に帯電した2個の小さい物体が、それぞれ $q_1(C)$ と $q_2(C)$ の電荷をもち、 $r(m)$ 離れていると、その反発力(クーロン力 $F(N)$)は、クーロンの法則から次式で与えられる。

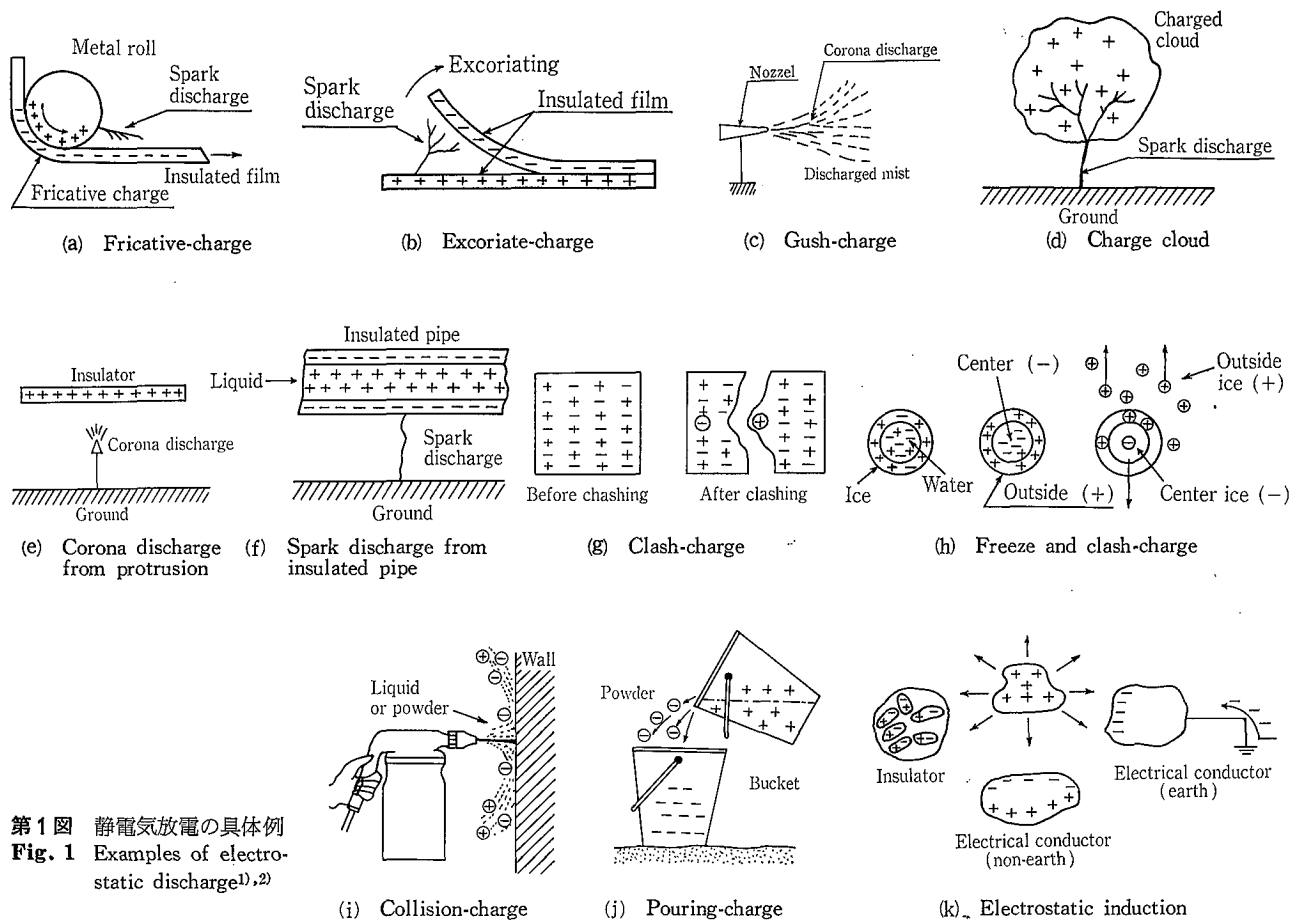
$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \pi \epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$$

ここに、

ϵ_s = 媒質の比誘電率、

ϵ_0 = 真空の誘電率(pF/m)

q_1, q_2 はいずれも1 Cで、1 m離れた空気中にあると仮定すると、2個の物体間に働く反発力は実に約100万トンにも達する。静電気は、この非常に大きい力が、力学的作用や放電となって生産性障害を起こしたり、逆に有効利用されているものである。



第1図 静電気放電の具体例
Fig. 1 Examples of electrostatic discharge^{1),2)}

電子1個の電荷は $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ であり、逆に 1C というのは約 10^{19} 個の電荷を意味する。非常に多くの電荷が生じることにより、そこに電界が形成され電位が発生する。この電位はクーロン力を電荷で除して求められ、やはり大きい値になる。放電は、このような大きい電位によって絶縁層が破壊され起こるもので、冬期、衣服などの摩擦が原因で放電する時で、人体に $200 \sim 300 \text{V}$ 、大きいところでは、 700V もの電位が発生していると報告されている。

3. 帯電・放電の種類

このような静電気が帯電する方法に、いくつかの種類がある。例を示しながら次に述べる。

1) 摩擦帯電 (第1図(a))

最も一般的な帯電で、衣服と人体の摩擦による帯電もこれに属する。図示した例は、金属ロールに接触、摩擦し、帯電した絶縁性フィルムが、ロールから離れる時に火花放電するというものである。

2) 剥離帯電 (第1図(b))

付着した2枚のフィルムを剥がす時、必ず一方が正で他方が負に帯電する。この動作を続けると、フィルムに静電気が蓄積されやがて放電する。これを剥離帯電という。

3) 噴出帯電 (第1図(c))

ノズルから液体あるいは粉体を噴出させた時、一般にノズル部が負で、噴出された物体が正に帯電する。噴出された物体はミストとなり、電荷が集まり帯電ミストとなってノズル部に放電する。この時の放電はコロナ放電であることが多い。

4) 帯電雲 (第1図(d))

雷で代表されるもので、水滴あるいは粉体が接地体から離れ、上昇して行った時に、上部で正の帯電雲を形成し、電位が増すと接地体に対して放電するものである。

5) 突起物との間に起こるコロナ放電 (第1図(e))

正に帯電した物体に突起物のある接地体が近づくと、突起物先端に電荷が集中し、そこにコロナ放電が発生する。

6) 絶縁パイプからの火花放電

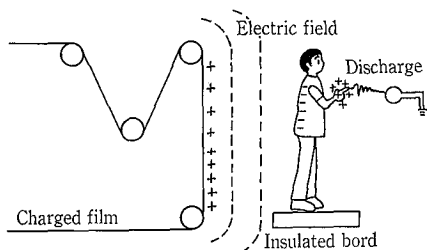
この現象は化学プロセスでよく経験されたものであるが、絶縁されたパイプ内面を液体が高速で流れると、パイプに電荷が蓄積され、接地体との間で放電を起こす。

7) 破碎帯電 (第1図(g))

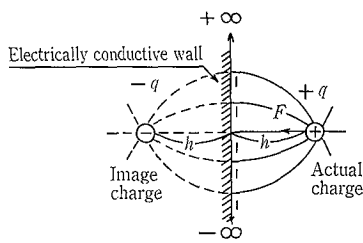
固体を粉砕し粉体を得る過程で経験する静電気である。破碎前は電的に中性の固体であっても、複雑な形への形状変化によって、負の電荷の多い側と正の電荷の多い側に分離する。その時、それぞれの電荷に帯電する。

8) 凍結・破壊による帯電 (第1図(h))

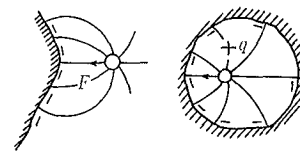
雷雲のできる原因といわれている現象である。寒冷前線の接近により、水滴を含んだ暖かい空気は上昇し、気圧の低い上空で断熱膨張を起こす。その結果、上昇していた小さい水滴が大きく成長し、やがてその表面に氷をつくる。この時、一時的に外部が氷、内部が水といった2層構造を成し、 OH^- より拡散しやすい H^+ の影響で氷が正、水が負の電気二重層を形成する。そしてそのまま更に上昇して内部まで氷に変わると、内部の体積膨張によってこの氷塊は碎かれ、碎かれた正に帯電した小さい氷塊は、正に帯電して



第2図 人体の静電誘導
Fig. 2 Electrostatic induction of human body



(a) Flat electric conductor
第3図 映像力
Fig. 3 Image force³⁾



(b) Curved electric conductor

大きい氷塊より上層部に正の帯電雲をつくる。

9) 液体・粉体が衝突したときの帯電 (第1図(i))

噴出帯電については前述したが、ノズルから噴出された液体あるいは粉体が、高速で壁などに衝突した時に帯電する。例えば、大きいサイロ中へトウモロコシの粒をコンベアで落とし込んだ時、粒同士の衝突、粒と壁面の摩擦、粒自体の破壊、破壊した小さい粒の浮遊による帯電雲などにより、高電位に成長し放電粉塵爆発に至るケースが報告されている。

10) 粉体などを移し換えるときの帯電 (第1図(j))

これは、接触、摩擦、あるいは剥離帯電に関係していると考えられるが、例えばポリバケツ中の粉体を他の容器に移す時、ポリバケツに正、粉体に負の電荷が帯電する。

11) 静電誘導帯電 (第1図(k))

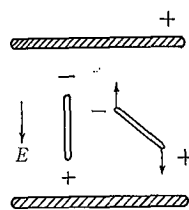
上記以外に物質が直接接触しなくても帯電するケースがある。それが静電誘導帯電である。図に示すように、絶縁体、導体に係わらず、その近傍に帯電した物体が接近すると、その周囲に電界が形成され帯電体と逆の極性の電荷が分極によって帯電体側に集まる。そのまま帯電体を除けば集まった電荷は、またもとにもどる。ところが、導体で接地されているものに帯電体を近づけたままで接地を切り離すと、その導体内に帯電体と逆の電荷のみが残る、帯電体を除いても帯電した状態になってしまう。箔検電器はこの現象を理解するのに最適な道具である。

この誘導帯電は、無意識のうちに帯電してしまうので、非常に厄介なものである。例えば第2図に示すように、帯電したフィルムの近くに絶縁された人間が立っていると、人間のフィルム側の部分にフィルムと逆の電荷が集まり、その反対側にフィルムと同じ電荷が集まる。そして、その部分が接地された物に近づけば放電を起こし、制御機器などの故障、誤動作を引き起こす。

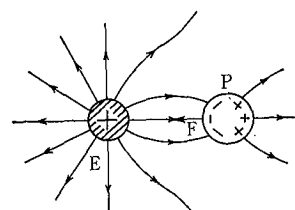
また人間がカーペットの上を歩行する時にも誘導帯電が起こる。カーペットが正に帯電していれば、誘導帯電により靴底に負の電荷が集まる。そうすれば更に誘導帯電によって靴下が正に帯電する。そして靴下の反対側の体上部に負の電荷が集まる。

4. 粒子に働く静電力の種類

いたるところに色々な形で発生する静電気を、粉体工業で有機的に応用するためには、粉体粒子に及ぼす静電力を理解しておかなければならない。電荷をもった2個の粒子間に電界が形成され、クーロン力という非常に大きい力が



第4図 配向力³⁾
Fig. 4 Orientation force



第5図 グレーディエント力³⁾
Fig. 5 Gradient force

働くということは前述したとおりである。

1) 映像力

一般にクーロン力と呼ばれる静電力は、必ずしも電荷をもった2個の粒子間に働くものだけではない。粒子1個でも自分でつくる電界により力を受けることがある。それが映像力と呼ばれる。第3図(a)で示されるように +q の電荷をもった1個の粒子が、接地された平面の導体壁から h の距離にあるとすると、この粒子は壁に引き寄せられる。電荷 q から発せられた電気力線が壁面に終端するが、壁面では電位ゼロの等電面であろうとするため、壁面の裏 h の等距離に真電荷 +q と同じ大きさで異符号の映像電荷 -q が存在するように、クーロン力 F が働く。ボールミル内壁への粒子の付着による効率低下は、この映像力により説明される。

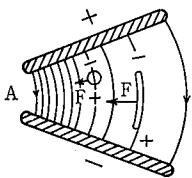
この力は、曲面の導体壁に対しても発生する。その状態を第3図(b)に示す。

2) 配向力

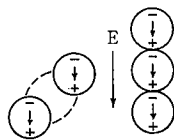
粒子が電荷をもっていなくても、正と負の電極によって電界が形成されているところに存在する粒子は、クーロン力を受ける。これを配向力という。第4図に示すように、電極間に細長い粒子があると分極により、粒子の両端に反対の電荷が集まる。そしてこれをそれぞれの電極が引張るため、すべての粒子が電界の方向に配列する。この力は利用価値が高く、例えばセラミックスに靱性をもたすため、ウィスカーを複合させる場合があるが、このウィスカーを静電力により配向させた状態で複合し、靱性を向上させた例が報告されている。

3) グレーディエント力

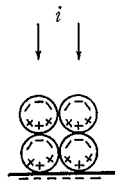
グレーディエント力を模式的に第5図に示す。正の電荷を持った物体 E によって形成された電界中に、ある大きさの電気的中性の粒子 P があると、P の E 側に負、反対側に



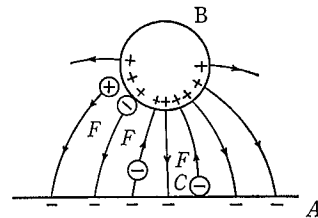
第6図
配向力とグレイディエント力³⁾
Fig. 6
Orientation force and gradient force



第7図
じゅず玉形成力³⁾
Fig. 7
Pearl-chain forming force



第8図
ジョンセンサーベック力³⁾
Fig. 8
Johnson-Rahbeck's force



第9図
静電誘導帯電によるクーロン力³⁾
Fig. 9
Coulomb's force by electrostatic-induction charge

Eが分極する。Eからの距離は負の部分の方が、正の部分より近く電界が大きいので、PはEに引きつけられる。この力をグレイディエント力という。

1) 配向力とグレイディエント力が共存する場合

第6図は、配向力とグレイディエント力の両方が働く場を示す。2個の電極を平行に配した時、その間の電界密度は通常均一であるが、図のように斜めに並べると、電極間距離の小さいところが電界は強く、大きいところが弱い。従って、このような電極間に帯電していない粒子があれば、グレイディエント力により電界の強いAの側に引き寄せられ、かつ細長い粒子であれば配向力によって縦に並ぶ。この原理を応用して、細胞の合成がなされている。

2) じゅず玉形成力 (第7図)

電界中に電荷を帯びていない粒子が複数あると、それぞれの粒子が分極し、その結果粒子の正と負が引合い、じゅず玉を形成する。粒子が誘電体であれば分極電荷の引力で、じゅず玉状態を保つ。

3) ジョンセンサーベック力 (第8図)

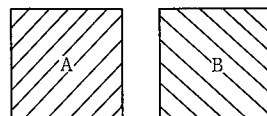
電極上に積層されている粒子層に電流を通すと、粒子自体は分極するが、粒子間および粒子と電極の間の空間はコンデンサーになり、電流を通し続ければその分電荷が蓄積されていく。そして粒子同士、粒子と電極の接点の正負が食まり、強固な積層状態が形成される。これをジョンセンサーベック力という。

7) 静電誘導帯電によるクーロン力 (第9図)

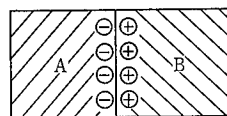
平板状の電極Aと球状の電極Bが離れておかれており、それぞれを負と正にチャージしておく。その状態で平板上で金属粒子Cを置くと、静電誘導によりやがて粒子も負に帯電し、粒子の重量よりクーロン力が上回り、平板から離れ正の球に引き上げられる。しばらくすると、粒子は逆に負の成分が減少し、引力が優勢になって平板上にもどる。このように粒子は電極間を行ったり来たりする。この原理を利用して、粒子の大きさを測定することができる。

3. 帯電のメカニズム

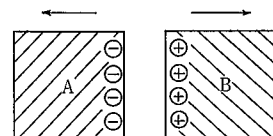
最も一般的な接触、摩擦による帯電の機構について第10図で説明する。いま電気的に中性の2個の物体があり、それが何らかの作用で接触したとすると、その接触面で電荷の移動が起こり、必ず片方が正で片方が負の電気二重層を形成する。そして外力によって、この2個の物体を分離すると、離れる過程でいくらか電荷の漏洩、緩和が起こるが、最終的には完全な中性にもどらず、それぞれの電荷が残って帯電が観測されることになる。



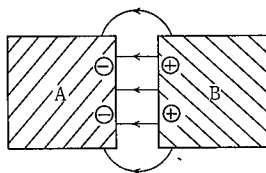
(a) Both are neutral



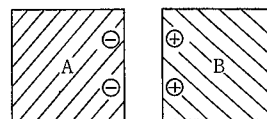
(b) Charge transfer



(c) Charge separation



(d) Charge relaxation



(e) Observation of charge

第10図 固体の接触帯電過程

Fig. 10 Process of contact electrification of solid

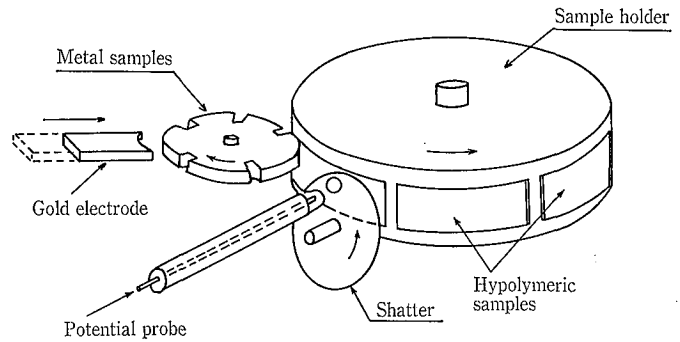
2個の物体が異なる材質であれば、両者の電子構造も異なり、電子のもつエネルギー量に差がある。このエネルギー量をフェルミ準位という。いわゆる化学ポテンシャルである。2種の物体の界面では、同じ化学ポテンシャルになるようにするため、化学ポテンシャルの高い方から低い方へ電子が移動する。電子が出た側が正、入れた側が負になる。このようにして電気二重層が形成される。

化学ポテンシャルの高低については、現段階では電子の移動量が測定できないので、多数の物質を多数の組合わせて接触させ、いずれが正か負かを調べ、第1表のような帯電列を作成している。表中上部の物質ほど化学ポテンシャルが高く正に、下部の物質ほど化学ポテンシャルが低く負に帯電し易いということが理解される。例えば、ポリアミド66 (ナイロン66) とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を接触させると、ナイロン66が正、PTFEが負に帯電する。またポリスチレンとポリエチレンの場合は前者が正、後者が負になる。

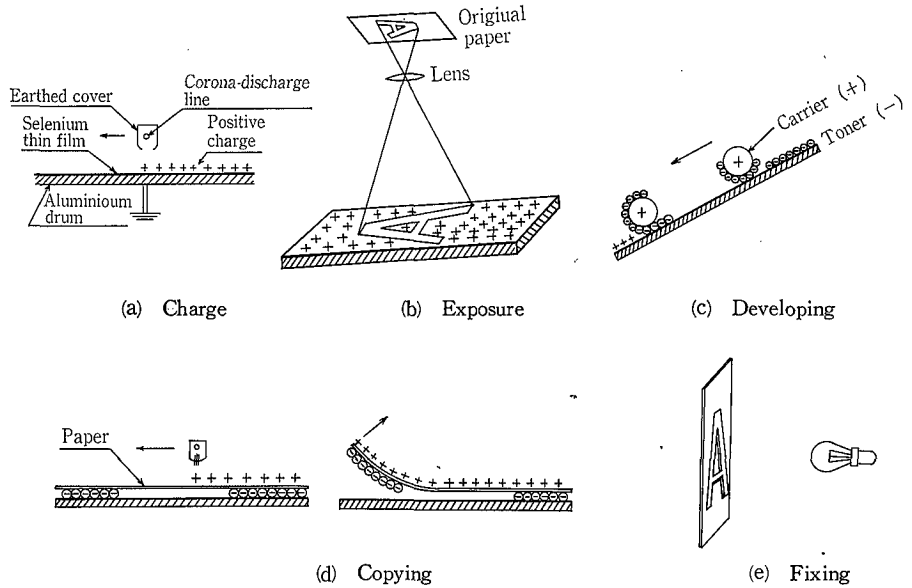
高分子材料の帯電の難易を定量的に把握する試みもある。帯電の難易は電子の移動の難易であり、仕事関数と呼ばれる。高分子材料の仕事関数を求めるのに、化学ポテンシャルが明らかになっている金属を利用した方法として、第11図に示す装置が考えられている。金属として、クロ

(Positive end)
Silicon elastomer with silica filter
Borosilicate glass, fire-polished
Window glass
Aniline-formol resin (Acid catalysed)
Polyformaldehyde
Polymethylmethacrylate
Ethylcellulose
Polyamide 11 (Nylon 11)
Polyamide 66 (Nylon 66)
Ock salt
Melamine formol
Wool
Silica
Silk
Poly-ethylene glycol succinate
Cellulose acetate
Poly-ethylene glycol adipate
Polydiallyl phthalate
Cellulose (Regenerated) sponge
Cotton
Polyurethane elastomer
Styrene acrylonitrile copolymer
Polystyrene
Polyisobutylene
Polyurethane flexible sponge
Borosilicate glass, ground surface
Polyethylene glycol terephthalate
Polyvinyl butyral
Formo-phenolique, hardened
Epoxy resin
Polychlorobutadiene
Butadiene acrylonitrile copolymer
Natural rubber
Polyacrylonitrile
Sulphur
Polyethylene
Polydiphenyl propane carbonate
Chlorinated polyether
Polyvinylchloride with 25 % D. O. P.
Polyvinylchloride without plasticizer
Polytridurochloroethylene
Polytetrafluoroethylene (PTFE)
(Negative end)

第 1 表
帯電列⁴⁾
Table 1
The triboelectric series



第 11 図 接触帯電測定装置の一例⁵⁾
Fig. 11 An example of measuring equipment of contact charge



第 12 図 電子コピーの原理図 (ゼロックス方式)²⁾
Fig. 12 The principle of electronic copy (by XEROX)

ム、ニッケル、鉄、コバルトなどを貼り付けた回転体に金の電極を接触させて、その間の電位差を測定すると、それぞれの金属の仕事関数が知られる。それぞれの金属を、更に右側の回転体に貼り付けた高分子試料に接触させ、電位プローブで高分子試料にチャージされた電荷を測定する。測定された電荷がゼロになる時の金属の仕事関数が、その高分子の仕事関数になる。このようにして数値化された仕事関数で配列したものは、第 1 表の帯電列と良く一致し、粉体材料の評価にも適用できる方法と考えている。

6. 緩和のメカニズム

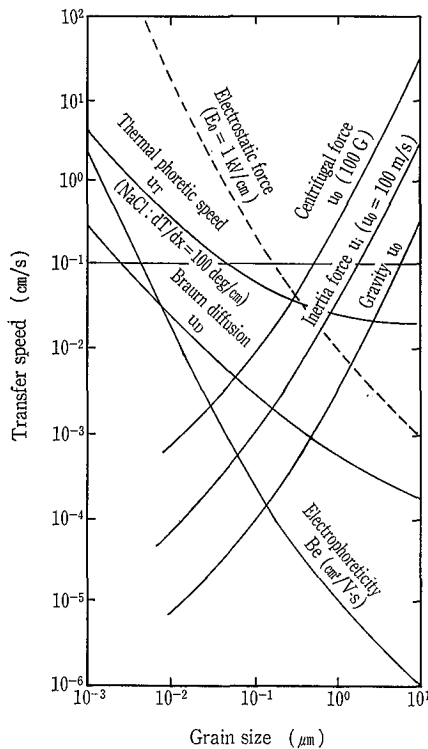
普通、金属はあまり帯電しない。これは電気二重層が形成されても分離の段階で、高分子などのような絶縁体に比べ、電荷の緩和が非常に速いことによる。接触によって界面に集まった電荷が、導体内ではその移動速度が速いので、分離の過程で中和しようとして、逆の電極側に流れてしまう。結果的に観測される電荷量が減少し、帯電が認められないということになる。絶縁体の場合は、抵抗が大きく電荷の移動が極めて遅いので、分離の際に多くの電荷がとり残され帯電が認められる。冬場に多く静電気を体験するのは、空気中の湿分が少なく電荷が移動し難いためであ

る。逆に湿度の多い夏季は絶縁体であっても、物体の表面に導体である水分が膜を作り、電荷の緩和が速く帯電し難いので、静電気を体験することが少ない。このことを利用して、静電気による生産性障害の防止を図ることがある。粉碎に際し、粉碎助剤として若干の水分を添加して粉碎効率を向上させるなどである。

7. 静電気の応用例

静電気を害としてのみとらえるのではなく、有効に利用することを考えていかなければならない。現在非常にうまく利用したものに電子コピーがあるが、そのゼロックス方式について第 12 図で説明する。

これはトナーと呼ばれる帯電を制御し易い粉体の利用技術である。(a)で示すように、アルミニウムの基板から成るドラムの表面にコーティングされたセレン薄膜に、正の高電圧を加えたコロナ放電により正の電荷を与える。これに(b)のようにレンズを通し、例えば A という光を照射すると、光の当たった部分は電荷が逃げる。次にフェライトのような数十ミクロンの正にチャージした粒子表面に、トナーを付着させて基板上にまぶす。負にチャージしたトナーは、正の電荷を帯びた部分に付着する。A の部分には付か

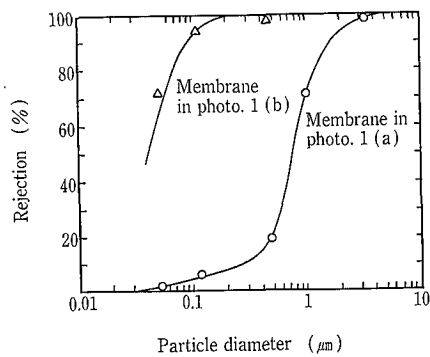


第13図 粒子に働く力
Fig. 13 Various forces serving a grain

ない(c)。この上に紙を載せ、再度正の放電線を照射すると、紙が正に帯電し、そのまま紙を引き上げると、トナーが今度は紙に付着してくる(d)。それを熱で定着することによりコピーが完成するわけである(e)。

特に粉体工業において静電気を利用する必然性は、第13図に示すところにある。すなわち、粒子に働く力として静電気力の他に、遠心力、重力、ブラウン拡散などがあるが、1ミクロン以下の粒子径になると、その粒子の移動速度は静電気力が最も大きくなるからである。

われわれの研究室ではこの力を利用して、セラミックスの膜を作成することに成功した。この膜の作成法を静電成膜(Electrostatic formation of ceramic membrane)と呼んでいる⁶⁾。熱CVDにより窒化珪素、アルミナ、チタニアなどいずれかのセラミックスの超微粒子を調整し、それを支持体表面にじゅう玉形成力により沈着させ、約1200°Cで焼結させると、微粒子同士が三次元のネットワーク構造を作り、厚さ約20μmの微細孔を有したセラミックスの膜が得られる。この静電成膜法により作成した膜のSEM写真を写真1に示す。(a)は熱CVDの反応ガスである四塩化珪素濃度が1.4%の条件で生成した粒子を用いて成膜した。(b)はそれが0.2%の場合である。この写真に示した2種類の膜の分画性能を、各種粒径の単分散ポリスチレンラテックス(粒子濃度：重量で100ppm以下)を用いて測定



第14図 セラミック膜の分画性能⁶⁾
Fig. 14 Rejection of the ceramic membrane

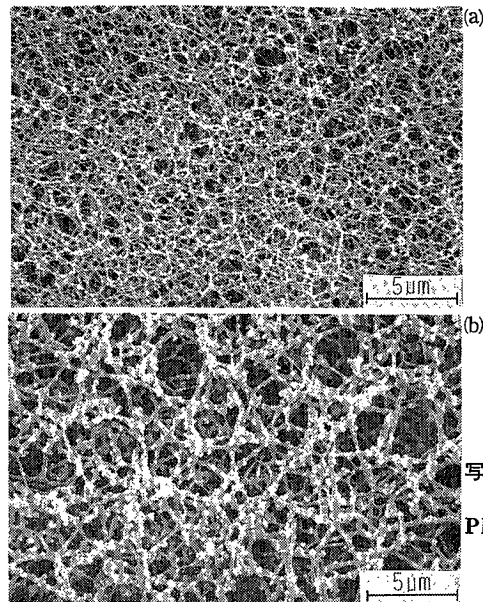


写真1 セラミック膜表面のSEM写真⁶⁾
Photo.1 SEM photographs of ceramic membranes surface

したので、その結果を第14図に示す。分画性能は膜の細孔径分布に対応するものであり、SEM写真で観察される細孔径分布の様子と比較的良好一致している。どちらの膜の分画性能も、かなりシャープであり、特に図中(b)の膜の50%分画性能は0.04μm程度と予測され、限外透過膜(UF)として十分実用に適するものと期待している。

むすび

これらは、粉体への静電気の数少ない応用例であるが、粉体に対する静電気力というのは非常に役立つものと考えており、今後粉体製造プロセス中の生産性障害の克服も含め、学問的アプローチにより積極的に利用されることが望まれる。

〔参考文献〕

- 1) 田嶋：OHM '77/4 39
- 2) 増田：“最近の静電気工学” 高圧ガス保安協会発行(1975) 6, 28
- 3) 静電気ハンドブック、静電気学会編、オーム社(1981) 253, 254, 259
- 4) J. Herniker: Nature, 196(1962)474
- 5) D. K. Davies: Br. J. Appl. Phys. 2(1969)1533
- 6) 山本、野村、増田：粉体工学会誌、Vol. 26 No. 3(1989)169

三相攪拌流動型バイオリアクター

Three Phase Fluidized Bioreactor with Agitator



技術開発本部
菊池 雅彦
Masahiko Kikuchi

Gas-liquid-solid three phase fluidized reactor for fermentation using urethane foam is studied on its major performance: K_{La} . As the results, K_{La} is more than two times higher than that of aerated column type reactor at the same aeration power. And also K_{La} can correlate over wide operation condition by using two region model which is proposed for gas-liquid agitation.

Minimum agitation power to fluidize the content fluid increases as the increase of urethane foam holdup.

まえがき

発泡体を菌体付着担体として用いる培養技術¹⁾のリアクターには、従来は懸濁気泡塔型培養槽が用いられていた。しかし、菌体濃度を高めて培養効率を上げる場合、担体添加率を高くする必要があり、その場合酸素供給能力や混合性能が低下し、最適操作条件が得にくかった。そこでこれらの問題を解決し、効率の高い培養が可能となる三相流動型リアクターとして、ドラフトチューブを有する通気攪拌槽をこの分野に適用することを検討し、良好な結果を得たので報告する。

1. 発泡体培養装置の概要

発泡体を菌体付着担体として用いる好気性培養法では、高濃度の発泡体を含む培養液を混合し、酸素供給を行う、気体・液体・固体の三相状態での操作が行われている。従来この培養に対しては、懸濁気泡塔、二重管式懸濁気泡塔通気攪拌槽などの培養装置が用いられている。懸濁気泡塔では発泡体の添加率を上げた場合、スラッシングがおりやすく、流動、混合が不十分となり、酸素供給も十分にできなくなる。これに対し循環能力を改良した二重管式懸濁気泡塔は、懸濁気泡塔よりも高濃度の粒子の流動が可能で、酸素供給能力も一般に大きい。懸濁気泡塔と同種の問題がある。

一方通気攪拌槽では酸素供給能力は高いものの、発泡体を含む培養液の流動特性が悪い。翼近傍のみで攪拌が行われ、装置全体の流動混合が達成されにくい。また、これを解消するために攪拌強度

を上げると攪拌による剪断が強くなり付着菌体の剥離、微生物の損傷などの問題があった。

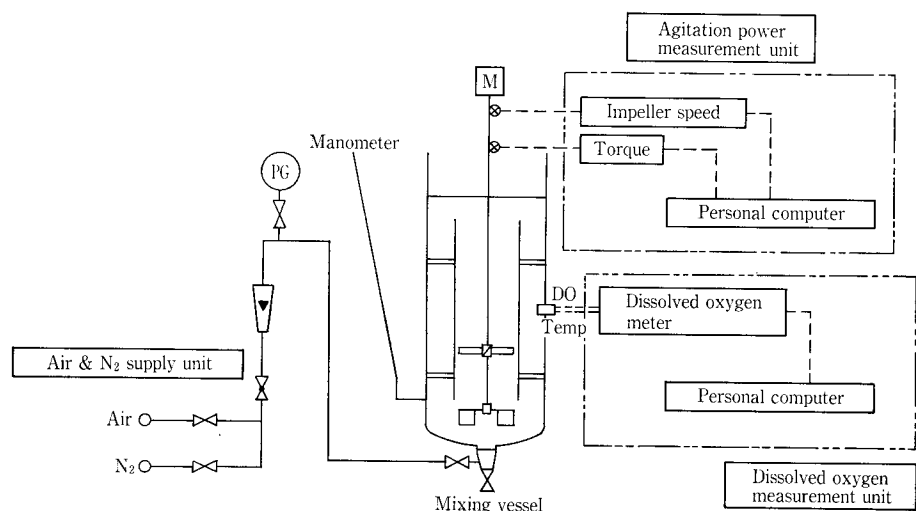
そこで今回前記装置の問題を解決するために、粒子懸濁と流動能力の高い二重管式懸濁気泡塔と、酸素供給能力の高い機械的攪拌装置を組合わせたリアクターの開発を行った。

2. 実験方法

発泡体培養装置（リアクター）内では、菌体増殖、菌体付着、生物反応、混合、酸素供給などが同時に起こっており、その評価は非常に難しい。今回リアクター開発の第一段階として、リアクターの基本形状を検討し、好気性バイオリアクターの最も基本的な性能であるガス吸収能力（液側物質移動容量係数： K_{La} ）と攪拌動力特性を培養を伴わない水-発泡体系でのコールドテストにより把握した。

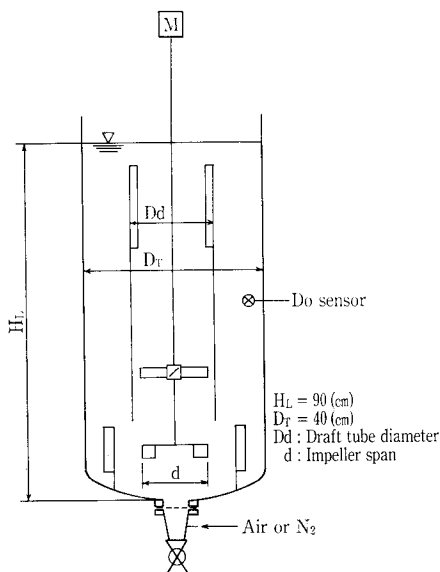
2.1 実験装置

第1図に実験に用いた装置の概要を示す。実験装置は攪拌槽、攪拌機、通気装置および攪拌動力測定系、溶存酸素測定系からなっている。また攪拌槽の詳細を第2図に示す。攪拌槽は透明塩ビ製で、槽底は2：1半楕円皿形とな



第1図 実験装置

Fig. 1 Experimental apparatus



第2図 攪拌槽
Fig. 2 Mixing vessel

っている。攪拌槽内径は40 cm、液深は90 cmで槽内には長さ65 cmのドラフトチューブを設置し、その内部に液循環目的の4枚45°傾斜パドル翼を、またドラフトチューブ下部に気泡分散目的の6枚片羽根ディスクタービン翼を設けた。実験に用いたドラフトチューブ径と攪拌翼スパンを第1表に示す。また、下部タービン翼の周囲には幅4 cm、長さ10 cmのフィンタイプバッフルが4枚軸対称に取り付けられており、ドラフトチューブ内上部にも、幅2 cm、長さ20 cmのインレットバッフルが軸対称に2枚取り付けられている。

通気は槽底部に設けた固液分離用の直径8 cmの20メッシュ金網を通して行った。また、無通気時のテストは攪拌翼のない状態でドラフトチューブ下部外側の環状部に、リングスパージャー(直径32 cm、散気孔直径1 mm×78個)を用いて行った。

2.2 攪拌所要動力

攪拌所要動力は、攪拌軸トルクと回転数を測定し、算出した。攪拌軸トルクは、攪拌軸に直結されたトルク検出軸(SUS 304製 検出部10φ)に固定されたストレインゲージの抵抗値の変化を動歪計を用いて測定した。トルク値は時間変動があるため、動歪計出力をパソコンに取り込み、10秒間(1000個のデータ)の平均値を用いた。

2.3 液側物質移動容量係数(K_{La})の測定

液側物質移動容量係数(以下、容量係数と呼ぶ)K_{La}の測定は酸素電極を用いた溶存酸素計(0-90%応答時間20秒)を採用したダイナミック法により求めた。

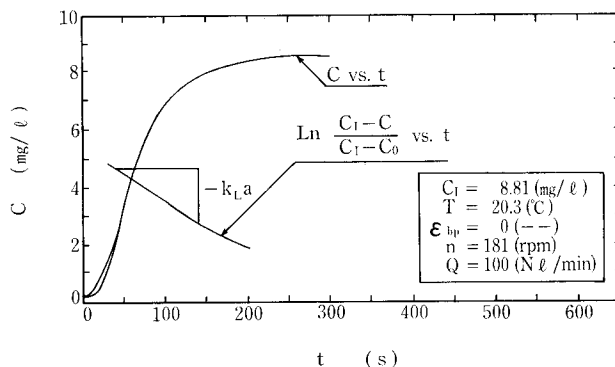
実験方法は、まず攪拌槽内液の溶存酸素を窒素ガスでページし、液中の窒素ガス気泡が消えた後、所定量の空気を通気し、溶存酸素濃度の経時変化を溶存酸素計により測定した。また、溶存酸素計の出力をA/D変換機を介してパーソナルコンピュータに取り込み表示および処理を行った。

容量係数(K_{La})算出の基となる溶存酸素収支は式(1)で表される。²⁾

第1表 ドラフトチューブ径および攪拌翼スパン

Table 1 Draft tube diameter and impeller span of experimental apparatus

Aa/Ad (-)	Draft tube diameter D _d (cm)	Impeller span d (cm)	
3/1	20	18	Aa: Sectional area of annulus
2/1	22.5	20	Ad: Sectional area of draft tube
1/1	28	25	



File name

900 112.002 DATA No. =300 40-140 K_{La}=75.13(hr⁻¹)

第3図 溶存酸素濃度測定およびK_{La}算出例

Fig. 3 Example of dissolved oxygen concentration measurement and K_{La} calculation

$$\frac{dC}{dt} = K_{La}(C_1 - C)\phi \quad (1)$$

ここに、C = 溶存酸素濃度

C₁ = 気泡中の酸素分圧と平衡な溶存酸素濃度

φ = 表面吸収補正の係数

本研究の通気攪拌における測定範囲では、表面吸収は無視できると考えてφ=1とした。

式1を積分し式(2)を得る。

$$\ln(C_1 - C) = -(K_{La})t + \ln(C_1 - C_0) \quad (2)$$

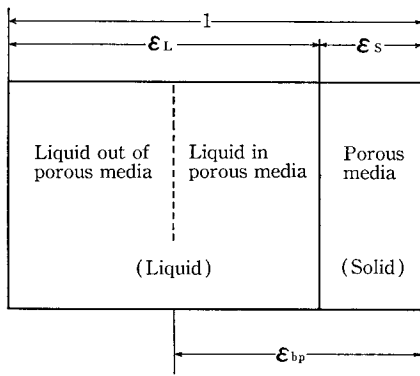
つまり、K_{La}はLn{(C₁-C)/(C₁-C₀)} vs. tのグラフの傾きとして得られる。ここでC₀は時刻t=0における溶存酸素濃度である。第3図に溶存酸素(DO)測定結果およびK_{La}算出結果例を示す。

ダイナミック法によるK_{La}測定法の誤差は溶存酸素計の応答遅れによるが、この遅れを検討するために溶存酸素計による測定と並行して攪拌液をサンプリングし、Winklerアジ化ナトリウム法(JIS K 0102に規定されている溶存酸素測定方法)により測定し、K_{La}を算出した結果、K_{La}<0.05[s⁻¹]の系ではほとんど遅れがないことが確認されたので、溶存酸素計による測定値から算出したK_{La}値をそのまま採用した。また、K_{La}は温度により異なるため、式(3)に従って20°Cの値とする温度換算を行った³⁾。

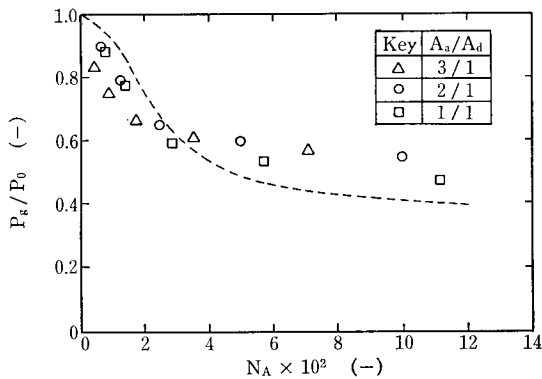
$$(K_{La})_{20} = 1.024^{(20-T)} (K_{La})_T \quad (3)$$

ここに、(K_{La})₂₀: 20°CでのK_{La}

(K_{La})_T: T°CでのK_{La}



第4図 発泡体ホールドアップの定義
Fig. 4 Definition of porous media holdup



第5図 通気量と撹拌動力の関係
Fig. 5 Relation between agitation power and aeration rate
-----: Disk turbine with 6 blades⁴⁾

2. 4 撹拌液

撹拌液には、水道水に所定量の発泡体を添加したものをを用いた。発泡体としては、日東電工(株)製PM-ウレタンフォームを破碎したものをを用いた。また、通気時の発泡をおさえ、発泡体内部へ含水させるために、培養時消泡剤として用いるシリコンオイル(信越化学(株)製KM-70)を200 ppm 添加した。

2. 5 発泡体ホールドアップ

発泡体添加率として次のような発泡体ホールドアップを採用した。つまり無通気時において、撹拌槽内液は第4図に示すように発泡体(固体部分)、発泡体内部にある液体および発泡体外部にある液体に分けて考えることができる。そこで、発泡体添加率として発泡体(固体部分)のホールドアップおよび、発泡体内部にある液体のホールドアップを 発泡体添加率(発泡体ホールドアップ: ϵ_{bp})とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 撹拌動力

3. 1. 1 無通気時撹拌所要動力

撹拌槽内の液流動時における液単位質量当りの撹拌所要動力(P_{gv})は、発泡体ホールドアップにほとんど影響されなかった。これより、発泡体を含む液も流動している限り、水とはほぼ同じ密度、みかけ粘度を示すものと考えられる。しかし、流動化のための必要撹拌動力は、発泡体ホールドアップの増加に伴って上昇することが観察された。第

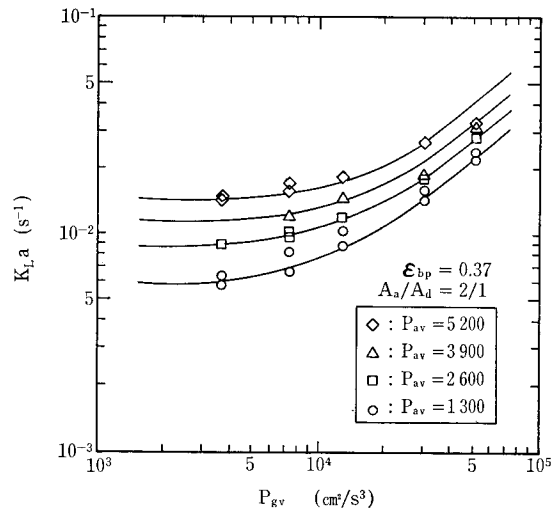
第2表 ϵ_{bp} の増加による流動化撹拌動力の増加

ϵ_{bp}	Agitation power per unit mass (cm^2/s^3)
0.37	0.2×10^4
0.46	0.4×10^4
0.55	0.8×10^4

for water: $10^4 (\text{cm}^2/\text{s}^3) \approx 1 \text{ kW}/\text{m}^3$

第3表 撹拌翼スパンおよびその動力数

Impeller span d (cm)	N_p (-)	Rem (-)
18	3.3	$1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5$
20	3.4	$1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5$
25	3.2	$1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5$



第6図 K_{La} と撹拌動力の関係
Fig. 6 Relation between K_{La} and P_{gv}

2表にその結果を示す。この撹拌所要動力の増加は発泡体どうしの摩擦の増加による流動性の悪化と考えられる。また、撹拌動力数(N_p)は、第3表に示すようにドラフトチューブ径によらずほぼ一定であった。

3. 1. 2 通気時撹拌所要動力

通気撹拌槽では、気泡群の存在によって撹拌翼周辺の流体の見掛け密度が低下するため通気量に応じて撹拌動力が低下する。通気撹拌動力の低下は、式(4)で定義される通気流量と撹拌翼吐出流量の比である通気係数 N_A を用いて一般に表される。

$$N_A = Q/nd^3 \quad (4)$$

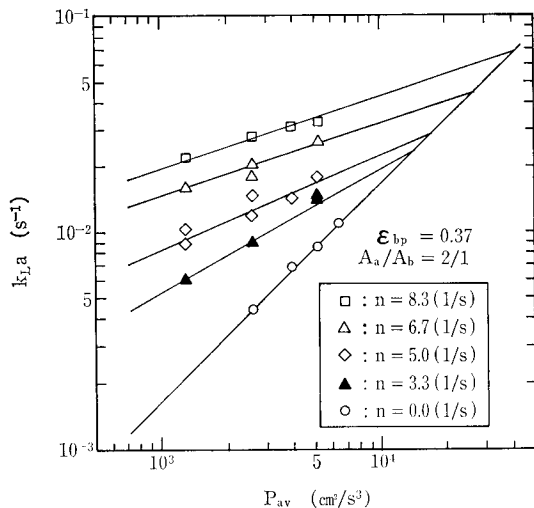
ここに、 Q : 通気量 (cm^3/s)
 n : 撹拌速度 (s^{-1})
 d : 撹拌翼スパン(cm)

本テスト装置の通気撹拌動力特性を通気係数を用いて示すと第5図になり、6枚羽根ディスクタービン翼に近い特長を示すことがわかる。⁴⁾これは本テスト装置の気泡分散が下部タービンによりのみ行われているためと考えられる。

3. 2 容量係数

3. 2. 1 撹拌動力による影響

第6図に K_{La} 値を単位質量当りの無通気時撹拌動力 P_{gv} に対して示す。なお、 P_{gv} は式(5)により算出される。



第7図 K_{La} と通気動力の関係
Fig. 7 Relation between K_{La} and P_{av}

$$P_{gv} = N_p n^3 d^5 / V \quad (5)$$

ここに、 V : 攪拌液容量 (cm^3)

攪拌強度が弱い場合は、 K_{La} は通気の影響のみを受けることがわかる。この状態では K_{La} が通気に支配される気泡塔的な状態と考えられ、

$$K_{La} \propto P_{gv}^0 \quad (6)$$

の関係にある。

しかし、攪拌強度を上げると K_{La} は攪拌動力の影響を大きく受けることがわかる。この状態では K_{La} が攪拌に支配される状態と考えられ、

$$K_{La} \propto P_{gv}^{0.8} \quad (7)$$

の関係にある。このように K_{La} に対する攪拌の影響は通気量とのバランスにより、 P_{gv}^0 から $P_{gv}^{0.8}$ まで変化することがわかる。

3. 2. 2 通気による影響

第7図に K_{La} 値を単位質量当りの通気動力 P_{av} に対して示す。なお、 P_{av} は式(8)により算出される。

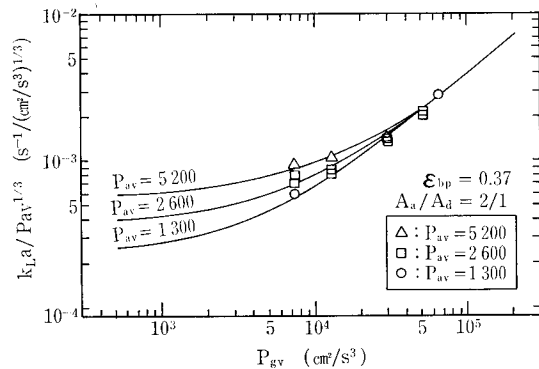
$$P_{av} = u_g g \quad (8)$$

ここに、 u_g : 通気線速度 (cm/s)
 g : 重力加速度 (cm/s^2)

攪拌強度が弱い場合には、 K_{La} は通気の影響が大きく、攪拌のない完全な通気支配状態では、

$$K_{La} \propto P_{av}^{1.0} \quad (9)$$

の関係にあり、気泡塔の研究で得られた結果と同様の関係となる。しかし、攪拌強度を上げると通気の影響は小さく



第8図 2領域モデルによる K_{La} の相関
Fig. 8 Correlation of K_{La} by two region model

第4表 通気支配および攪拌支配状態に於ける K_{La} 相関式

Table 4 K_{La} correlation under the aerated tower condition and the agitation-controlling condition

Aerated tower condition : $(K_{La})_a = a(P_{av})^{1.0}(P_{gv})^0$
Agitation-controlling condition : $(K_{La})_g = b(P_{av})^{1/3}(P_{gv})^{0.8}$
 $A_a/A_d = 2/1$

ϵ_{bp}	a	a/a ₀	b	b/b ₀
0.00	3.5×10^{-6}	1.00	7.6×10^{-7}	1.00
0.37	1.8×10^{-6}	0.51	4.0×10^{-7}	0.53
0.46	1.3×10^{-6}	0.37	2.7×10^{-7}	0.36
0.55	1.1×10^{-6}	0.31	2.3×10^{-7}	0.30

a₀ : a at $\epsilon_{bp} = 0$

b₀ : b at $\epsilon_{bp} = 0$

なり、攪拌支配状態では、

$$K_{La} \propto P_{av}^{1/3} \quad (10)$$

の関係になることがわかる。このように K_{La} に対する通気の影響も攪拌強度とのバランスにより、 $P_{av}^{1.0}$ から $P_{av}^{1/3}$ まで変化することがわかった。

3. 2. 3 K_{La} 動力相関

前出の容量係数の攪拌および通気による影響の結果をまとめると、通気支配状態の容量係数： $(K_{La})_a$ および、攪拌支配状態の容量係数： $(K_{La})_g$ は、各々単位質量当りの通気動力 P_{av} と攪拌動力 P_{gv} を用いて式(11)、(12)で相関される。

$$(K_{La})_a = a(P_{av})^{1.0}(P_{gv})^0 \quad (11)$$

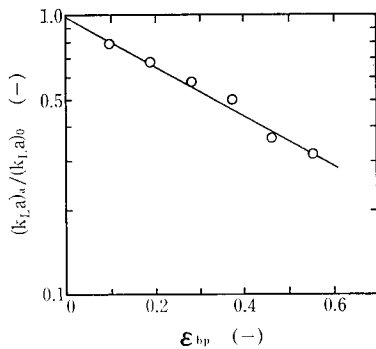
$$(K_{La})_g = b(P_{av})^{1/3}(P_{gv})^{0.8} \quad (12)$$

第4表に式(11)、(12)の係数 a, b を示す。

このような気・液・固三相系の通気支配状態から中間状態を経て、攪拌支配状態にわたる動力相関を行うために、通気攪拌槽のガス吸収容量係数の相関において、西川ら²⁾により提唱された二領域モデルの適用を検討した。

二領域モデルとは、気・液攪拌槽は攪拌と通気のエネルギの投入比率によって、

- (1) 槽内全体に攪拌効果が行きわたる攪拌支配状態
- (2) 攪拌効果が弱く気泡塔と類似の通気支配状態
- (3) 上記両状態が混在する中間状態



第9図 発泡体ホールドアップの変化に伴う K_{La} の低下
Fig. 9 Decrease of K_{La} by the porous media holdup

に分け、各領域の移動係数をそれぞれの容積比に補正したものを合わせて槽内総括移動係数とするモデルである。そして攪拌が支配的な流動領域の容積と通気が支配的な流動領域の容積の比は、攪拌動力と通気動力の比 P_{gv}/P_{av} によって変化すると考えられる。しかし、移動係数に及ぼす影響が、攪拌動力よりも通気動力の方が強いので補正係数 f を与えると、式(13)のようになる。

$$V_g/V_a = (P_{gv}/f)/P_{av} \quad (13)$$

f はガス吸収速度において $f = N_p$ となることが報告されており、²⁾このモデルに従うと攪拌槽内の K_{La} 総括値は、式(14)で表される。

$$K_{La} = (K_{La})_g + \{P_{av}/(P_{gv}/N_p + P_{av})\}(K_{La})_a \quad (14)$$

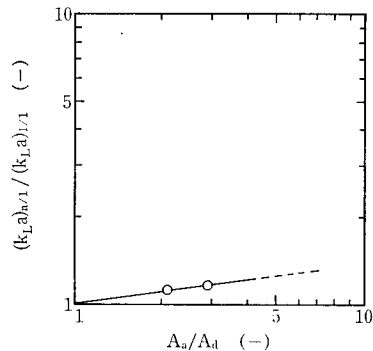
式14と前出の $(K_{La})_a$ と $(K_{La})_g$ の相関結果より最終的に槽内の K_{La} 総括値は次式となる。

$$K_{La} = [aP_{gv}^{0.8} + (P_{av}/(P_{gv}/N_p + P_{av}))bP_{av}^{2/3}] P_{av}^{1/3} \quad (15)$$

第8図に二領域モデルを適用した相関結果の妥当性を確認するために、縦軸に $K_{La}/(P_{av})^{1/3}$ を、横軸に P_{gv} を取り実測値との比較を示した。図中の曲線は、式(15)の計算値を表す。図より、実験範囲全域つまり通気支配状態から攪拌支配状態にわたる広い範囲で、実測値は二領域モデル値に一致しており、気・液・固三相系の攪拌槽のガス吸収に対しても二領域モデルが適用できるものと判断される。

3. 2. 4 発泡体添加の影響

発泡体を添加すると K_{La} は減少する。これは発泡体の存在により、通気した気泡の合一が促進され気液界面が減少すると同時に、気泡上昇速度が大きくなり気泡滞留時間が短くなるためと考えられる。各支配状態における K_{La} 減少の違いを知るために第3表に示した各支配状態の相関式の係数 a 、 b の減少(つまり第3表中の a/a_0 と b/b_0 の減少)を比較すると、ほぼ同じ値となっていることから通気支配状態、攪拌支配状態共に発泡体添加により同様な影響を受けていると考えられる。第9図に発泡体添加による K_{La} の減少を示す。縦軸に発泡体添加時容量係数と発泡体無添加時容量係数の比 $(K_{La})_a/(K_{La})_0$ を、横軸に発泡体ホールドアップ ϵ_{bp} を示している。第9図の結果より発泡体添加の影響は式(16)で表される。



第10図 ドラフトチューブ径の変化に伴う K_{La} の変化
Fig. 10 Relation between K_{La} and draft tube diameter

$$\frac{(K_{La})_a}{(K_{La})_0} = \exp(-2.0 \epsilon_{bp}) \quad (16)$$

3. 2. 5 ドラフトチューブ径の影響

二重管式気泡塔(環状部ガス吹込み)における K_{La} は、環状部断面積(容積)に影響を受けることが報告されている。⁵⁾これはガス吹込み部である環状部ガスホールドアップが液下降部であるドラフトチューブ内ガスホールドアップよりも大きいためである。本実験装置においても、ドラフトチューブ外環状部断面積とドラフトチューブ内断面積の比 (A_a/A_d) が大きくなるほど K_{La} は大きくなる。第10図に同一 P_{gv} 、 P_{av} 下で行った実験の結果を示すが、ほぼ同様の傾向が得られた。第10図にその結果を示す。実験は同一 P_{gv} 、 P_{av} 下で行った。この結果 K_{La} のドラフトチューブ径 (A_a/A_d) の影響は式(18)で表されることがわかった。

$$(K_{La})_{n/1} = (A_a/A_d)^{0.18} (K_{La})_{1/1} \quad (18)$$

$(K_{La})_{n/1} : A_a/A_d = n/1$ の K_{La}
 $(K_{La})_{n/1} : A_a/A_d = 1/1$ の K_{La}

4. ま と め

本テストの結果より、発泡体を含む気・液・固三相攪拌流動型リアクターは、小容量通気状態でも気泡塔型リアクターよりも同じ通気動力下で2~5倍の優れたガス吸収能力がある。このため発泡体を菌体付着メディアとして投入しても酸素供給能力の低下は小さく優れた発酵装置として用いることができる。

む す び

本テスト結果より、発泡体付着培養に対して攪拌流動型リアクターの有用性が確認できた。今後発泡体培養技術の実用化に取り組んでいる当技術開発本部バイオグループと共同でホットテスト(実培養テスト)などを通じて、本リアクターの開発を進めて行く予定である。

最後に、本研究の K_{La} 相関に関して御指導いただいた九州大学工学部応用原子核工学科 西川正史 助教授に感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) 小林ら, 化学工学協会第51年会講演要旨集, 1303 (1986)
- 2) Nishikawa, M., et al : J. Chem. Eng. Japan, 14, 219 (1981)
- 3) W. W. Eckenfelder, Jr., D. J. O'Connor, 岩井重久訳, 廃水の生物学的処理, コロナ社 p. 88, p. 108 (1961)
- 4) 化学工学便覧, 第5版 p. 901 (1988)
- 5) 化学工学テクニカルレポートNo. 9 気泡塔・懸濁気泡塔の設計 p. 95 (1985)

発泡体を用いた固体培養法による glucoamylase の半連続生産



技術開発本部
小林 哲 男
Tetsuo Kobayashi

Semi-continuous Production of Glucoamylase by the Solid-State Fermentation Using Urethane Foam as a Carrier

By using the soft and porous material of urethane foam as an immobilizing carrier (UFC), which was impregnated with a liquid medium, we have studied an effective solid-state cultivation system of *Aspergillus oryzae*.

The system was designed that the separation procedure of enzyme could be reduced only to squeeze of the UFC. Furthermore, it was found that the enzyme production activity of molds on the UFC remained after the squeeze, then enzyme produced repeatedly by feeding fresh liquid medium to the carriers. Namely, we have developed a semi-continuous production method of glucoamylase by feeding starch solution repeatedly and obtained about 5 times higher enzyme activity than by conventional wheat bran fermentation.

ま え が き

α -Amylase, glucoamylase, protease や S1nuclease などの有益な酵素は、主に固体培養法によって生産されている。しかし、従来の固体培養法には、

- (1) 農作物を固体培地とするため培地の品質を一定に保つことが困難
- (2) 培養過程の pH, 基質濃度や生産物濃度などの状態量の測定が困難
- (3) 固体培地由来の不純物の混入などによって、酵素の分離・精製が煩雑

などの理由で、従来のアミノ酸やアルコール発酵生産と比較して、装置の大型化、自動化および連続操作化などが遅れた生産性の低い培養方法となっている。

近年、これらの問題を解決する新しい培養方法として、

- (1) 通風堆積培養装置¹⁾, 回転式自動麴製造器²⁾ などによる酒, 味噌の麴生産の大量培養
- (2) 気・固流動培養装置によるエタノール生産, グルタチオン生産^{3),4)}

などの報告がある。これらは、酸素の物質移動また熱移動過程を改善し、培養装置の大型化、機械化を可能にするが、農作物を固体培地として用いる限り、培地の品質保証や酵素の分離・精製などに問題を残している。

筆者らは、従来の固体培養法の問題点を解決し、酵素の半連続生産を可能にするために、柔軟で多孔質な発泡体(ウレタンフォーム)に液体培地を含浸させたものを半固体培地とする新しい固体培養法を開発した。これは理化学研究所 化学工学研究室と共同で行ったもので、麴カビを用いた α -amylase の生産において液体培養法と比較して、約10倍の α -amylase が生産できることがわかった^{5),6),7)}。また、菌体が付着した発泡体を圧搾することによって、発泡体に含まれている酵素を含む培養液を容易に回収できること、さらに、圧搾後に液体培地を新たに供給することによって、増殖付着菌体の酵素生産活性を持続させ、引続き酵素生産が行えるという知見を得た⁸⁾。

ここでは、glucoamylase 生産麴カビを用いた小麦ふすまを固体培地とする従来法と発泡体固体培養法との比較検討

討、および発泡体固体培養法による glucoamylase の半連続生産について報告する⁹⁾。

1. 実験方法

1) 使用菌株

Aspergillus oryzae B-3 (天野製薬提供菌株)。

2) 使用担体

日東電工(株)製 PMウレタン, 5 mm 角粒子を使用, 以下 UFC と呼ぶ。

3) 使用培地

ふすま培地: 乾燥ふすま 10 g と 5 ml の蒸留水を 300 ml 容コニカルフラスコに投入, 121 °C, 70 min で滅菌したものを固体培地として用いた。このかさ容量は約 120 ml である。

発泡体固体培養法: 種々の液体培地を検討し, 可溶性デンプンと Yeast Extract を主体とする培地を選定した。基本液体培地組成は, 可溶性デンプン 40 g/l, Yeast Extract 40 g/l, K_2HPO_4 10 g/l, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1 g/l から構成される。発泡体 1 g 当たり 19 ml の液体培地を含浸させ, 121 °C, 20 min で滅菌したものを半固体培地として用いた。

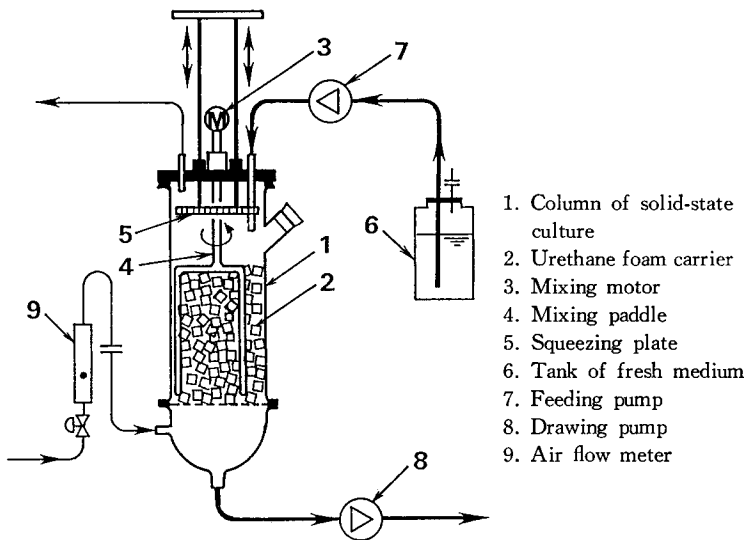
4) 植菌

300 ml 容コニカルフラスコに粉ふすま 10 g と 100 ml の蒸留水を投入し, pH を 4.5 に調製滅菌後, 胞子を 3 白金耳植菌し, 30 °C, 48 hr で培養を行った培養液を植菌液とした。

5) 培養方法

ふすま培養: ふすま培地に 2 ml の植菌液を投入し, 30 °C で 3 日間, その後, 28 °C で 2 日間静置培養を行った。

発泡体培養: ふすま培地と同じかさ容積 (120 ml) とするようになり, 2 g の UFC を 300 ml 容コニカルフラスコに仕込んだものに所定量の液体培地を含浸させ, 2 ml の植菌液を投



第1図 カラム型固体培養装置
Fig. 1 Column type of solid-state fermentor.

入し、30 °Cで静置培養を行った。反復回分培養法は、第1図に示したカラムテスト器にUFCを8g仕込み、所定量の液体培地を含浸させ、滅菌後、8mlの植菌液を投入し、30 °Cで培養を開始した。攪拌翼を回転数10 rpmで1時間に2~3 min、間欠運転した。通気量は10 Nℓ/hとした。回分培養を開始してから36時間後に、压榨板を用いて発泡体中含浸している酵素を含む培養液を所定量引抜き、同量の新鮮液体培地を供給した。その後は12時間毎に同様の引抜き、供給操作を繰返し行うことによって反復回分操作を行った。

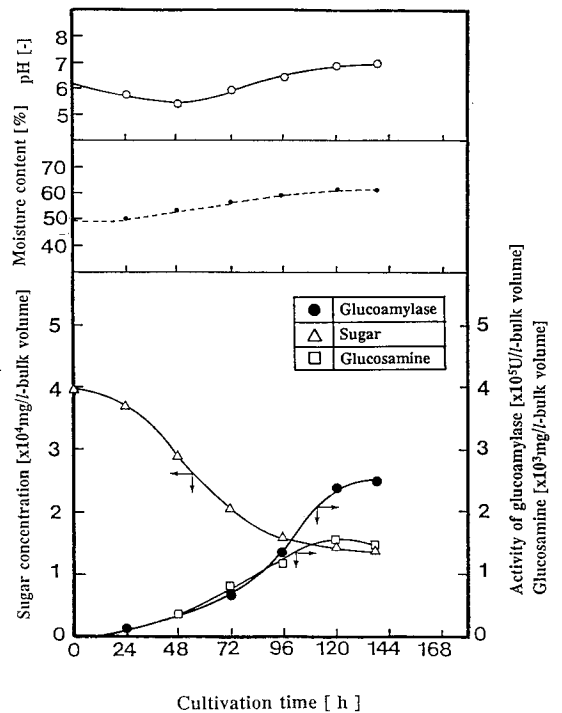
6) 分析方法

glucoamylase 活性 : UFCに含浸している培養液をそのまま酵素液として用いた。ふすま培養法では、試料重量の10倍の蒸留水を添加希釈後、ホモジナイザー (2500 rpm, 1 min) で混合し、その濾液を酵素液として使用した。酵素活性は、可溶性デンプンを基質とし、その5%溶液 10 mlに酵素液 1 mlを加え、40 °C, 30 minの反応条件下で10 mgのブドウ糖を生成する酵素活性を1単位とした。glucoamylase 活性および糖量、菌体量は固体培地の単位かさ容積当りの活性、および濃度としてそれぞれ表示した。

糖量 : 試料を加水分解後、ペルトラン法で還元糖量として求めた。

菌体量 : 細胞の主要な構造多糖であるキチンを形成するグルコサミンを測定することにより換算菌体量として求めた。

含水率 : 試料重量と乾燥試料重量(105 °C, 48 hr)の差(蒸発水分量)を試料重量で除した値とした。



第2図 ふすま培養法の培養経過
Fig. 2 Time course of the cultivation by using wheat bran medium.

pH : glucoamylase 測定用酵素液をガラス電極法で測定した。

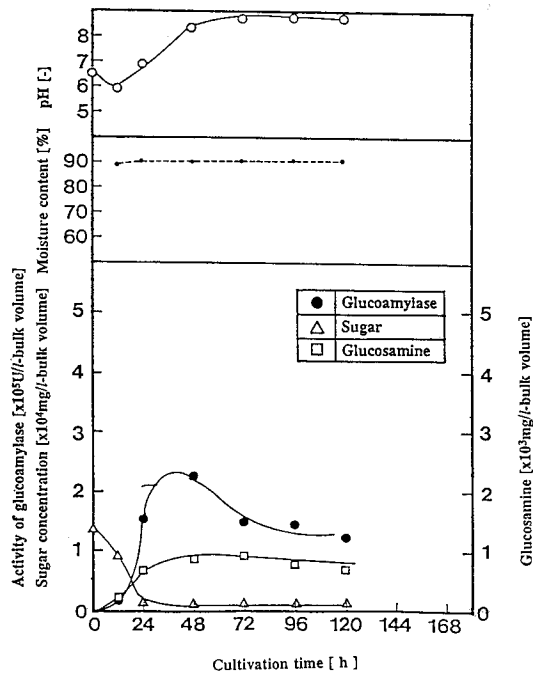
2. 回分培養結果および考察

2.1 酵素生産活性に及ぼす初期糖量の影響

従来法であるふすまを固体培地とした時の培養経過を第2図に示す。培養開始後、ふすまに含まれる糖は菌体の増殖にしたがって消費され、投入糖量の約1/5程度の糖を残したまま菌体増殖は停止した。glucoamylase 活性は、糖の消費が停止する培養開始後おおよそ5日目頃に最大となり約 254 000 U/ℓ-bulk volume が得られた。pH は糖の消費、菌体の増殖が優先する期間において 5.5~6.0 と低いが、glucoamylase 生産が優先する培養後期においては 6.5~7.0 と上昇した。また、糖の消費にしたがって含水率が 45% から 60% に増加する傾向にあるが、これは固形基質の酵素による分解、代謝過程によって炭酸ガスとともに水が生成する可溶性現象によるものと考えられた。このように固体培地を用いた場合、液体培養法と異なり菌体は固形基質と不均一な状態で培養されるため、糖の資化(消費)が遅く、糖が多く残るのが一般的である。

第3図に基本液体培地を含浸させたUFCを半固体培地とした時の培養経過を示す。培養開始後1日で糖はほとんど消費され、約1.5日で glucoamylase 活性が最大となり約 233 000 U/ℓ-bulk volume とふすま培養とほぼ同等の生産量が得られた。固形物であるふすま培養と異なり、基質が液体培地である発泡体培養法では、液体培地中の基質を直接接触することが可能となるため菌体の増殖が速くなり、培養期間が短縮されたと考えられる。

glucoamylase 生産活性に及ぼす初期液体培地濃度の影響を検討するため、基本培地の 1, 2, 3, 4 倍と濃度(投入培



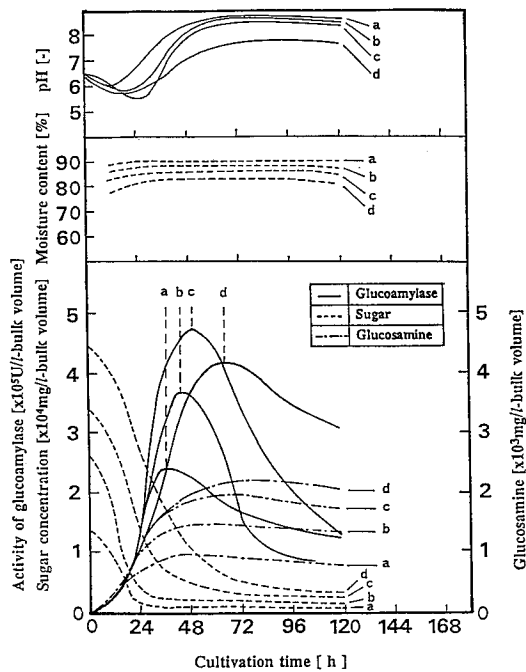
第3図 基本培地を用いた発泡体培養法の培養経過
Fig. 3 Time course of the UFC process by using basal medium.

地液量は等しい)を高めて回分培養を行った。それぞれの培養結果を第4図に示す。いずれの場合においても、培養開始後2~3日と短い培養期間で糖が消費され、最大酵素生産活性が得られることがわかった。pHはふすま培養と同様の傾向を示すが、やや高い値で推移した。また、含水率は初期濃度が高いほど、すなわち、溶解固形基質量が多くなるほど初期含水率は低くなるが、培養過程において82~90%と高い値で推移した。発泡体固体培養法はふすま培養と異なり培地が液体状であるため、基質の資化が容易で残存糖量はほとんど残らず消費されることから、酵素の分泌および基質消費後の自己消化による酵素活性の失活など代謝調節機構に変化が生じたと考えられる。

第5図に glucoamylase 活性および生産収率に及ぼす初期投入糖量の影響をふすま培養の結果と共に示す。投入糖量が34 000 mg/l-bulk volume の場合に従来法と比較して約2倍の最大 glucoamylase 活性が得られ、収率も1.5倍と高くなることがわかった。投入糖濃度が高い場合(基本培地の4倍)、酵素生産活性および生産収率ともに低下し、初期投入糖量が増大すると異化代謝産物抑制が働き、酵素生産活性が低下するものと考えられる。

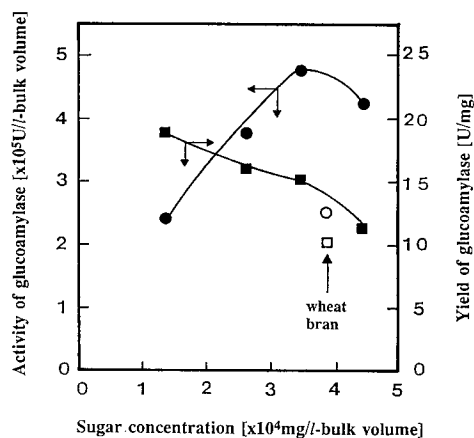
2. 2 酵素生産活性に及ぼす含浸率と初期糖量の影響

固体培養法における菌体の増殖、酵素生産活性は基質濃度などの他に固体培地の含水率の影響も大きく受ける。液体培地を含浸させる発泡体固体培養法においても、投入培地濃度と培地液量によって初期含水率は変化する。第6図に glucoamylase 生産活性に及ぼす初期含水率および投入糖量の影響を示す。ここでは、ふすま培養の酵素生産活性を1とする相対値(Pmax*)で酵素活性を表示した。図で示されるように、初期含水率が78~82%，初期糖量が30 000~35 000 mg/l-bulk volume で最大生産活性が得られることがわかった。この含浸液体培地量は、UFCの



第4図 Glucoamylase 活性に及ぼす初期糖量の影響
Fig. 4 Effect of the initial sugar concentration on glucoamylase activity.

Sugar concentration: a; basal medium, b; 2 times of basal medium, c; 3 times of basal medium, d; 4 times of basal medium

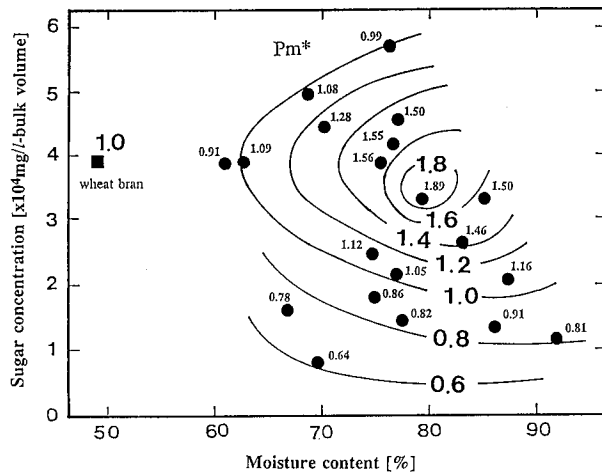


第5図 Glucoamylase 活性と生産収率に及ぼす初期糖量の影響
Fig. 5 Effect of the initial sugar concentration on the activity and yield of glucoamylase.

容積に対して約60%の含浸率に相当する。この以降の初期回分培養条件として、基本培地の3倍濃度の液体培地を19 ml/g-UFC(約80%含浸率)の割合で投入することとした。

3. 反復回分操作による酵素の半連続生産

通常の液体培養法における反復回分培養操作は、回分培養終了後、培養槽内に一定の増殖菌体を残して(植菌液とする)培養液を引き抜き、新鮮培地を投入して再び回分培養を繰り返す操作をいう。



第6図 含水率と初期糖量に対する glucoamylase 相対活性の等高線図
Fig. 6 Contour map of the relative glucoamylase activity, Pm^* , against the moisture content and sugar concentration.

著者らは、発泡体固体培養法において、第7図に示すように酵素生産が行われた後、UFCに付着増殖した菌体を培養槽内に残したままUFCを圧搾して酵素を含む培養液を回収し、同量の新鮮液体培地を供給することによって付着菌体の酵素生産活性を持続させ、繰り返し酵素生産を行う方法を採用した。反復回分培養時の酵素生産性を持続させるためには反復回分操作開始時期、反復供給培地濃度および組成などの培養条件を決定することが重要となる。

反復回分操作開始時期については、

- (1) 初期回分培養時の残存糖量が高く酵素生産活性が低い状態で反復回分培養に移行すると、酵素生産活性は低下する。
- (2) 初期回分培養時に糖が消費され尽くし、菌体の自己消化が始まる状態で反復回分培養に移行すると、酵素生産活性の立ち上がりは遅れ酵素生産量は減少する。
- (3) 初期回分培養で糖が消費され尽くす前の最大酵素生産速度が得られる時点で、反復回分培養に移行すれば高い生産活性が得られる。

ことを見いだした。初期投入糖量が基本培地の3倍の培地を使用する場合、培養開始から36時間後に反復回分培養を開始すれば高い酵素生産活性が持続できることを明らかにした。

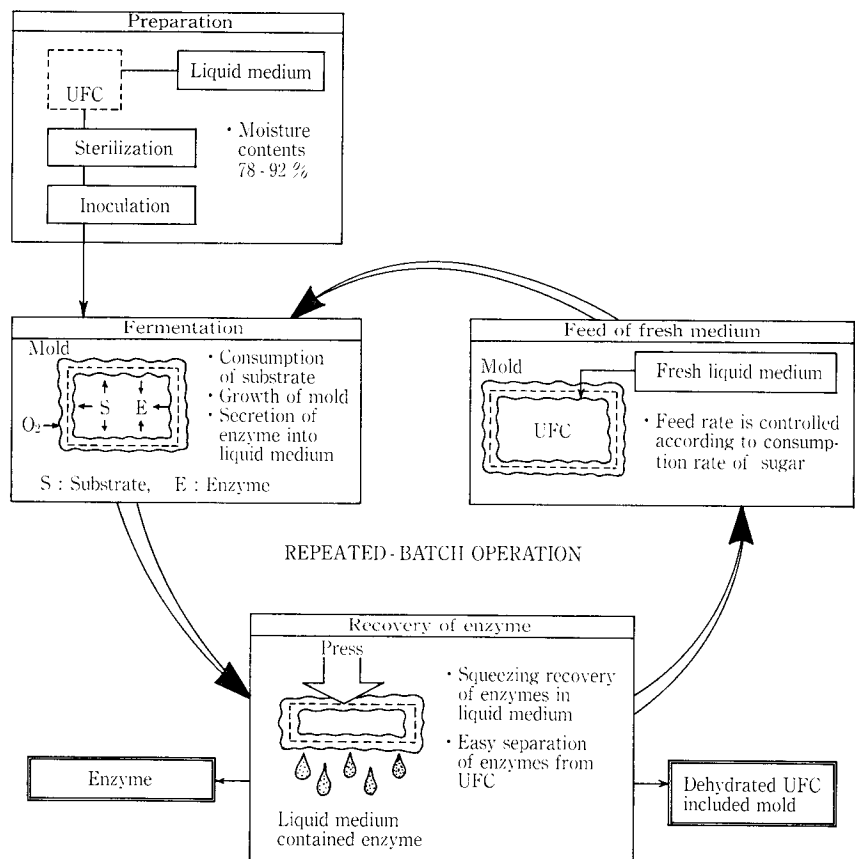
次に、反復回分操作以降の酵素生産活性に及ぼす供給培地組成の影響について検討した結果を示す。初期回分培養開始から

36時間後に、その時点での糖消費速度に見合うように供給培地糖量を決定した。供給培地として、可溶性デンプン濃度を100 g/l、Yeast Extractを0, 50, 100 g/lとした液体培地を12時間間隔で2.5 ml/g-UFCの割合で供給した。可溶性デンプンのみを反復供給した場合の結果を第8図に示し、第1表にこれらの培養結果を従来法のふすま培養の結果と共に示した。6回の反復回分培養操作を行ったところ、供給した糖は消費され、酵素生産活性が高く維持された。総 glucoamylase 活性(培養期間120時間における全回収酵素活性量)は約1 200 000 U/l-bulk volumeと大量に回収された。第1表に示すように、ふすま培養法と比較して同じ培養期間における回収酵素活性は4.7倍、対糖収率が2.5倍と高い生産性が得られることがわかった。Yeast Extractを含む供給培地の場合、酵素生産活性がやや減少する傾向となったが、これは、過剰のYeast Extractが分解されずにUFC内に残存し、結果として含水率が低下すること、増殖菌体が優先して増加することにより酵素の分泌が抑制されると考えられる。以上より、反復供給培地として可溶性デンプンのみでよいことが明らかとなった。

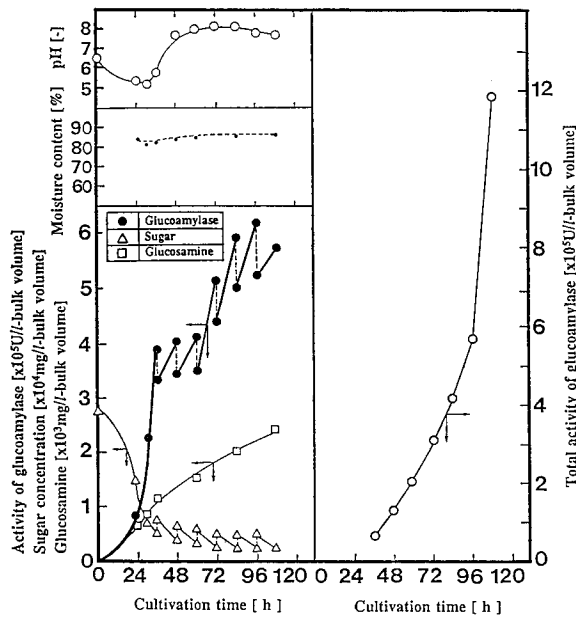
むすび

液体培地をUFCに含浸させたものを半固体培地とした発泡体固体培養法による glucoamylase の発酵生産を試み、次の結果を得た。

- 1) 回分培養操作において、glucoamylase 生産活性は、投入培地組成および含水率によって影響されることを明



第7図 発泡体培養法による半連続操作の概要図
Fig. 7 Schematic diagram of semi-continuous operation by the UFC process.



第8図 反復回分操作における培養経過
 Fig. 8 Time course of the repeated batch operation; Amount of liquid medium fed; 2.5 ml/g-UFC, Feed medium; Soluble starch 100 g/l.

らかにし、初期投入糖量を 30 000~35 000 mg/l-bulk volume, 含水率を 78-82 % とすることにより最大酵素生産活性が得られる。

- 2) 初期回分操作後期の糖消費速度に見合う新鮮培地の繰返し供給による反復回分操作を行うことによって、従来法と比較し、約 5 倍の glucoamylase 生産活性、2.5 倍の対糖収率を得ることができる。
- 3) 生産性の向上のほかに、発泡体固体培養法では液体培地を用いるため、液体培養法と同じように均質な培地調整、滅菌操作が容易となる。
- 4) 分泌酵素液を反応器より容易に回収することができ、回収・新鮮培地の供給という反復回分操作によって効率的な酵素の半連続的生産が可能となる。

このように、液体培養法と固体培養法の長所を持ち合わせた発泡体固体培養法は種々の有用酵素を生産するための新しい固体培養プロセスを提供できるものと考えられる。

第 1 表 発泡体培養法とふすま培養法による glucoamylase 生産の比較

Table 1 Comparison of glucoamylase production of the UFC process with conventional wheat bran fermentation.

	Repeated-batch operation by UFC process. Composition of medium (starch/yeast)			Conventional wheat bran fermentation Batch operation
	100/0 [g/l]	100/50 [g/l]	100/100 [g/l]	
Total production amount of glucoamylase [U/l-bulk volume]	1 189 400 (4.70)	1 080 700 (4.25)	1 069 140 (4.21)	254 170 (1.0)
Total amount feed sugar [mg/l-bulk volume]	51 600 (1.3)	516 000 (1.3)	51 600 (1.3)	39 180 (1.0)
Total amount of sugar consumed [mg/l-bulk volume]	45 810 (1.89)	47 430 (1.96)	45 300 (1.87)	24 200 (1.0)
Yield of glucoamylase [U/mg]	25.96 (2.47)	22.79 (2.17)	23.60 (2.25)	10.50 (1.0)
Amount of glucosamine [mg/l-bulk volume]	2 900 (1.74)	2 850 (1.71)	3 070 (1.84)	1,670 (1.0)
Average moisture content [%]	84-86	82-84	80-82	55-60

おわりに、本研究の遂行に当たり、ご指導いただいた理化学研究所 化学工学研究室 遠藤勲主任研究員、長棟輝行研究員に深謝すると共に、ご協力下さった当研究室の関係各位に感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) Nunokawa, Y.: "Sake" in Rice; Chemistry and Technology, American Society of Cereal Chemists, St. Paul, pp. 449-487 (1972)
- 2) Toyama, N.: Biotechnol. Bioeng. Symp., Vol. 6, p. 207 (1976)
- 3) Bauer, W.: C. J. of Chem. Eng., Vol. 64, p. 561 (1986)
- 4) Röttenbacher, L., M Schößler and W. Bauer: Bioprocess Engineering, Vol. 2, p. 25-31 (1987)
- 5) 長棟輝行, 小林哲男, 西村実, 遠藤勲: 第 8 回発泡体培養技術研究会講演要旨集, p. 1 (1988)
- 6) 小林哲男, 西村実, 長棟輝行, 遠藤勲: 化学工学協会第 21 回秋期大会講演要旨集, p. 32 (1988)
- 7) 小林哲男: 神鋼パンテック技報, Vol. 33, p. 10 (1989)
- 8) 小林哲男, 角田勝二, 加養知義, 長棟輝行, 遠藤勲: 第 9 回発泡体培養技術研究会講演要旨集, p. 1 (1989)
- 9) 小林哲男, 角田勝二, 遠藤勲: 化学工学会第 22 回秋期大会講演要旨集, p. 457 (1989)

WFE 薄膜蒸留装置の新適用分野の紹介

New Application of Wiped Film Evaporator



(化)技術部 設計第2課
三木 洋 二
Yoji Miki

Recently Wiped Film Evaporator (WFE) is widely used in many new fields such as engineering plastics, fine chemicals, pharmaceuticals etc., because of its outstanding features. To meet the increasing requirement of high purity level, it is indispensable to cope with high vacuum, high temperature and, or high viscous conditions. This paper shows some unique application of WFE.

まえがき

WFE 薄膜蒸留装置は処理液を薄膜にし、真空下でより低い温度で熱影響を及ぼさずに蒸発させる装置である。したがって、熱影響を受けやすい物質ならびに沸点の高い物質の精製、濃縮、脱色、脱臭、脱ガスなどのプロセスに幅広く使用されている。本稿では、WFE 薄膜蒸留装置の最近の適用例を中心に、構造および特長を紹介する。

1. 構造および特長

WFE 薄膜蒸留装置の構造を第1図に示す。低真空用（内部コンデンサー型、外部コンデンサー型）と高真空用があり、操作真空度 1.0 mmHg を境として両者を使い分ける。装置には外套を有する伝熱面と駆動装置によって回転する液分配盤およびロータがある。ロータにはワイパーが保持されており、ワイパーの保持方法には第2図および第3図に示すようにA型とB型の2種類がある。A型とB型の使い分けは処理液性状により決定される。

ワイパーは、このロータの回転による遠心力またはスプリング圧で押しつけられ、蒸発面を摺動する。したがってワイパーは、液分配盤から出た処理液を蒸発面に押しひろげると共に、均一な液膜を形成し、さらに液表面を常に更新する作用を行う。

通常はA型ワイパーを使用するが、高粘度液(10 000 cp以上)やA型ワイパーの作動が阻害される付着性処理液の場合にはB型ワイパーを採用する。また、スラリーを含む処理液の場合にも本体胴やワイパーの摩耗を防止するため、B型ワイパーを採用しワイパーの面圧を下げて使用する。

またワイパーに加工した溝は、ワイパー前面での液の飛散を防ぐと共に処理液を押し下げる作用も行う。

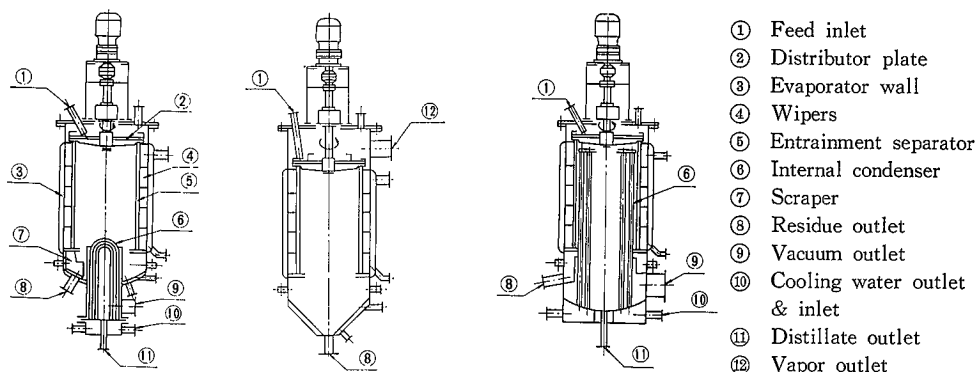
第4図に示すように、ロータには飛沫同伴防止用に種々の構造のミストセパレータが取り付けられる場合がある。ミストセパレータを用いない場合に比べて、凝縮する留出量が幾分減少することがあるが、真空蒸発に際しての飛沫同伴をこれで防ぐことができる。ただ、脱ガス前処理を十分に行えば飛沫同伴は起きず、ミストセパレータは不要となる。

2. 用途

WFE 薄膜蒸留装置は処理液を薄膜にし、真空下で物質に熱影響を及ぼさないような低温で、かつ短い滞留時間内で蒸発させる装置である。本項ではWFE 薄膜蒸留装置の特長を生かした最近の用途について紹介する。

まず第一の用途は熱影響を受けやすい物質への適用である。一般に熱影響を促進する要因は温度、濃度、加熱時間であり、特に温度とその加熱時間である。WFE 薄膜蒸留装置の平均滞留時間は非常に短い、処理液流量が少なくなったり、粘度が非常に高くなると、相対的には滞留時間が長くなる。したがって、留出率が高く、しかも残留液の粘度が高くなる場合は、熱影響を受け易くなる。そこでこのような場合は2パス処理を行い、単位浸辺長当たりの残留液流量が極端に少なくなることが望ましい。一般的に、留出率 90 % 以上の場合は2パス処理の例が多い。

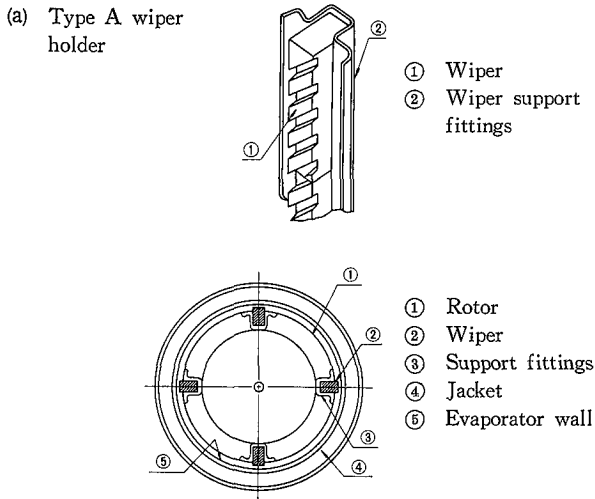
第二の用途は他の蒸発器では蒸発困難な高粘度処理液に



第1図 WFE 薄膜蒸留装置
Fig. 1 Schematics of wiped film evaporator

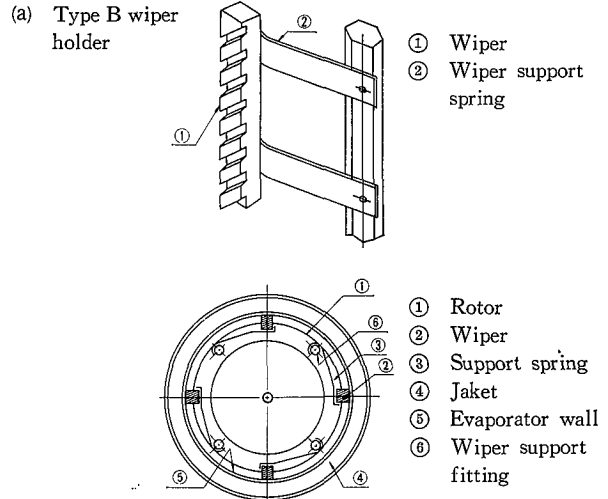
Low vacuum wiped film evaporator

High vacuum wiped film evaporator (Molecular still)



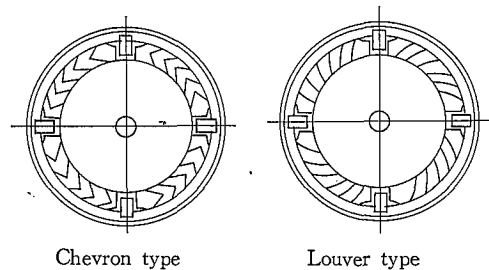
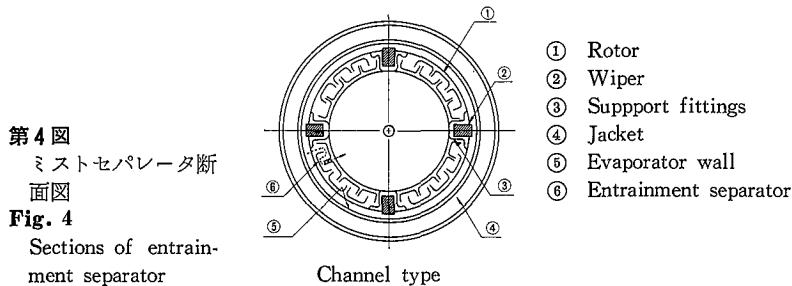
(b) Section of type A wiper holder
Positive wiper contact is assured by centrifugal force provided by rotor

第2図 A型ワイパー
Fig. 2 Type A wiper



(b) Section of type B wiper holder Since wiper is fixed by spring, positive wiper contact is assured by spring pressure

第3図 B型ワイパー
Fig. 3 Type B wiper



対する適用である。WFE薄膜蒸留装置は処理液が高粘度液であっても、ワイパーの搔取り効果により表面更新が促進される。実際、高粘度液の処理の場合は非ニュートン流体であることが多く、WFE薄膜蒸留装置内でワイパーによる剪断力が作用しているとき、実際の粘度がどの程度か判らないのが実情である。むしろWFE薄膜蒸留装置での処理可否の決め手は、残留液の排出の可否による。すなわち、操作温度における残留液の流動性により、適用可否の判定が行われる。

第三の用途は、高純度精製への適用である。第一および第二の用途の適用例の特殊なケースと考えられるが、残留液あるいは留出液中の不純物量を数 100 ppm 以下まで精製するような例である。

残留液の高純度精製の場合、残留液中の溶剂量が減少するにつれて操作圧力下での沸点が上昇する。したがって、残留液溶剂量と残留液温度の関係が既知の場合、残留液温度をコントロールすることにより、残留液を所定の溶剂量以下に達成できる。操作条件は処理液に熱影響を与えないという前提条件のもとに決定される。WFE薄膜蒸留装置の底部および残留液ラインにおいて、蒸発した蒸気が凝縮しないような配慮が必要である。具体的には、残留液ラインにUシールを設けるとともに、WFE薄膜蒸留装置の底部および残留液ラインを十分保温し、所定の残留液溶剂量

以下に達成できる残留液温度に保持することである。

留出液の高純度精製の場合、高真空操作（分子蒸留）が多く用いられ、留出液の純度については留出率により決定される場合が多い。

WFE薄膜蒸留装置の操作は回分式単蒸留とは異なり、連続式単蒸留（フラッシュ蒸発あるいは平衡蒸留という）に相当するため、物性によっては精留塔との組み合わせが必要である。

第四の用途は、写真1に示すようなグラスチール製WFE薄膜蒸留装置を用いた高腐蝕性、嫌金属イオンおよび高付着性物質への適用である。接液部および接ガス部はすべてグラスチールと PTFE で構成されているため、耐蝕性以外にも、金属イオンによる汚染などの心配もまったくない。また、本体胴部のグラス面は非常に滑らかで、蒸発面のスケール抵抗が問題になる場合にはグラス面の非付着性が非常に効果的である。

3. 具体的適用例

次にWFE薄膜蒸留装置の具体的な適用例について紹介する。

3.1 熱影響を受けやすい物質への適用

1) アクリル酸およびアクリル酸エステルの精製

アクリル酸およびアクリル酸エステルの場合は第5図に示すように蒸留塔のリボイラとして使用される。WFE薄

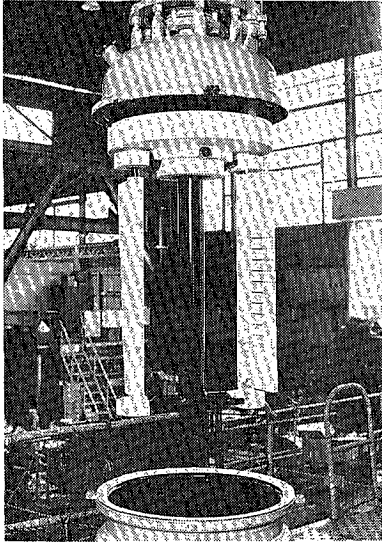


写真 1
GL製WFE薄膜蒸留装置
Photo. 1
Glasteel wiped film evaporater

膜蒸留装置内での平均滞留時間が非常に短いため、熱影響による高沸点物の発生は少なく、高収率で操作が行われている。また、アクリル酸およびアクリル酸エステルのような付着性の高い処理液において、ワイパーの掻き取り効果が蒸発面への付着による蒸発能力の低下を防止する。付着性の処理液に対してB型ワイパーを採用し、メカニカルシール部での重合物付着防止のためにガスパージ方式を採用した。

実績は加熱面積 5 m^2 から 30 m^2 まで数多くあるが、蒸発能力としては総括伝熱係数として $600 \sim 800 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ 程度である。

2) イソシアネート系樹脂の精製

イソシアネート系樹脂の中モノマー濃度を 0.5% 以下(適用分野によっては数 10 ppm 以下)に濃縮する。そのフローシートを第6図に示す。原料中のモノマー濃度は $60 \sim 70 \%$ 含むため2パス処理を行う。1パス目の操作条件は真空度 1 Torr 、外套温度 175°C (スチーム) とし、2パス目は真空度 0.1 Torr 、外套温度 175°C (スチーム) にて操作した。

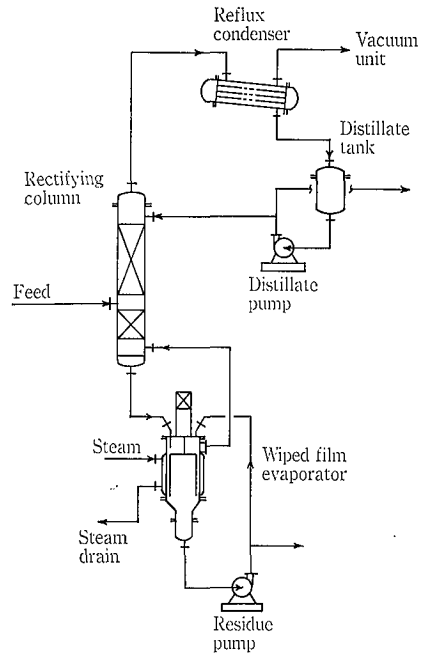
1パス後の樹脂中のモノマー濃度は残留液温度によりコントロールし、約 5% まで低下させる。1パス目における原料中のモノマー濃度が高いため、フラッシュタンクを設置し原料供給口でのフラッシングを防止した。

1パス目のWFE薄膜蒸留装置は高真空型としA型ワイパーを使用した。また、蒸発器内部での飛沫同伴を防止するためにロータにはミストセパレータを取り付けた。2パス目も高真空型としB型ワイパーを使用した。

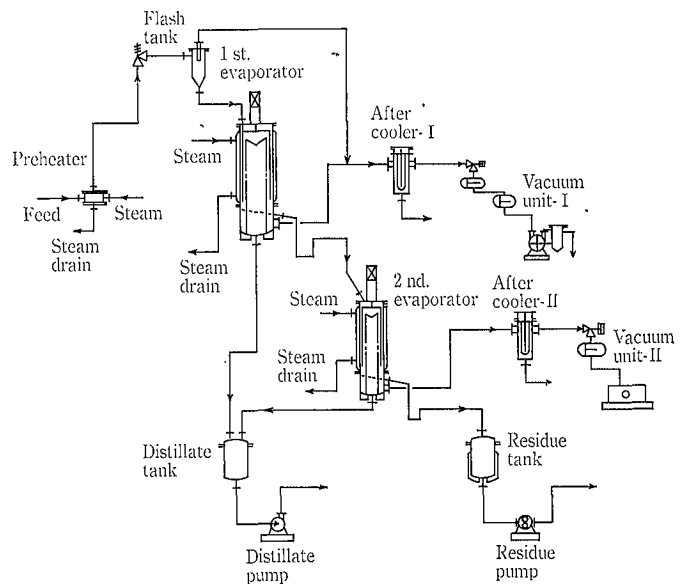
WFE薄膜蒸留装置の処理能力は1パス目の原料供給量として、 $90 \sim 100 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 、2パス目の原料供給量として、 $40 \sim 50 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 程度である。

3) アルコール廃液の濃縮

約 70% 水分のアルコール廃液をペースト状の 50% 以下までに濃縮する。操作条件として真空度 150 Torr 、外套温度 120°C (スチーム) とした。

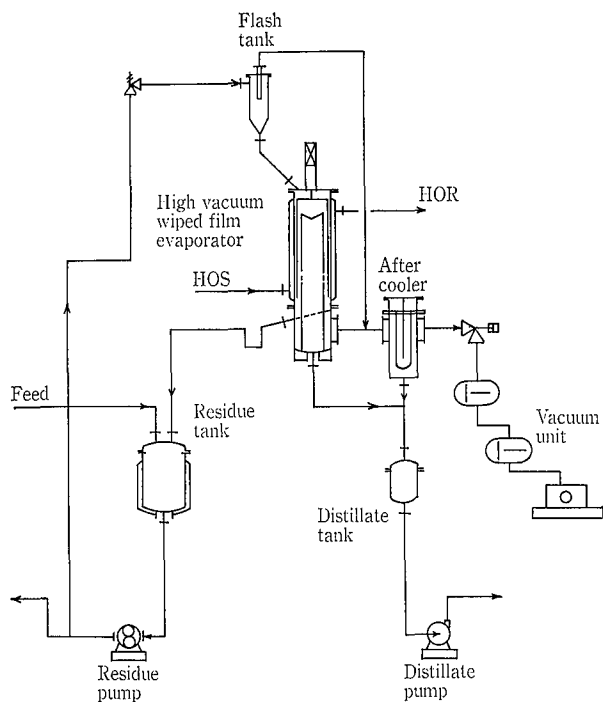


第5図 アクリル酸蒸留装置のフローシート
Fig. 5 Flow sheet for rectification of acrylic acid



第6図 イソシアネート樹脂精製のフローシート
Fig. 6 Flow sheet for refinement of isocyanate resin

原料はあらかじめ遠心分離機により原料中のSS分を除いたものを使用した。WFE薄膜蒸留装置としては外部コンデンサー型、B型ワイパーを使用した。原料は非常に発泡性があるため、WFE薄膜蒸留装置の前にフラッシュタンクを設け、積極的に脱泡する必要がある。また、過濃縮の場合に残留液の粘度が上昇し、本体の振動および配管の詰まりの原因になるため、残留液の水分濃度を常に監視する必要がある。原料供給量として $200 \sim 250 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 程度処理可能である。



第7図 シリコンポリマー精製のフローシート
Fig. 7 Flow sheet for refinement of silicone

3.2 高粘度、高融点物の適用

1) タールピッチの改質

ピッチ系炭素繊維の原料であるタールピッチ中の低沸点物を除去し、軟化点 $280\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで高める(原料のタールピッチの軟化点は $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)。操作条件として真空度 1 Torr 、外套温度 $450\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (鑄込みヒータ)とし、留出率 $35\sim 50\%$ とした。

WFE蒸発装置の前には攪拌型反応槽を設け、反応および予備蒸発を行う。

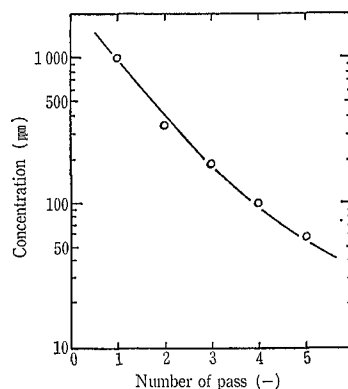
WFE薄膜蒸留装置としては外部コンデンサー型、ワイパーは特殊B型ワイパーを使用し、ワイパー溝へのピッチの付着を防止している。外套は鑄込みヒータを用いて $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱を行ったが、熱媒加熱も可能である。また、メカニカルシールおよび本体Oリングの耐熱温度、高融点のための残留液ラインの保温等の考慮が必要である。

3.3 高純度精製の適用

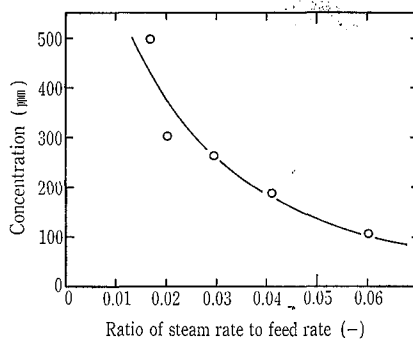
1) シリコンポリマーの精製

シリコンポリマー中の低重合物を 100 ppm 以下に精製する。そのフローシートを第7図に示す。原料中に約 10% の低重合物を含むシリコンポリマーを 100 ppm 以下にするものである。操作条件として操作真空度 0.01 Torr 、外套温度 $260\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (熱媒)において $4\sim 6$ パス行う。WFE薄膜蒸留装置としては高真空型、B型ワイパーを使用している。各パス後のシリコンポリマー中の低重合物濃度を第8図に示す。

各パスの原料供給量としては $70\sim 100\text{ kg/m}^2\cdot\text{hr}$ 程度処理可能である。1パス目の場合、低重合物濃度が高いためWFE薄膜蒸留装置の入り口ノズル部で発泡の恐れがあり、WFE薄膜蒸留装置の前にフラッシュタンクを設置する必要がある。また、残留液ラインは十分な保温を行い、



第8図 各パスにおけるシリコンポリマー中の低重合物濃度
Fig. 8 Relationship between number of pass and concentration of lower polymer in silicone



第9図 水蒸気吹込量と原料供給量の比にたいするエポキシ樹脂中の溶媒濃度
Fig. 9 Relationship between ratio of steam rate to feed rate and concentration of solvent in epoxy resin

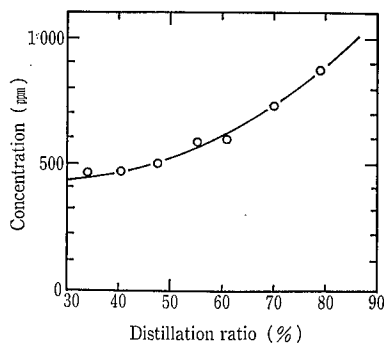
残留液温度の低下による低重合物の再凝縮を防ぐ必要がある。真空系の配管についてはコンダクタンスを小さくすると共に、真空排気装置の前にはコールドトラップなどを設置し凝縮性ペーパーを確実に取ることが必要である。

一般に残留液中の低沸点物濃度は気液平衡より操作真空度と残留液温度によって決定される。しかし、シリコンポリマー中の低重合物を 100 ppm 以下までするような場合、同じ操作条件により $4\sim 6$ パスの処理が必要であることから上記の気液平衡関係により考えられるものではなく、乾燥操作のような平均滞留時間の問題であるように推定する。

2) 液状エポキシ樹脂の精製

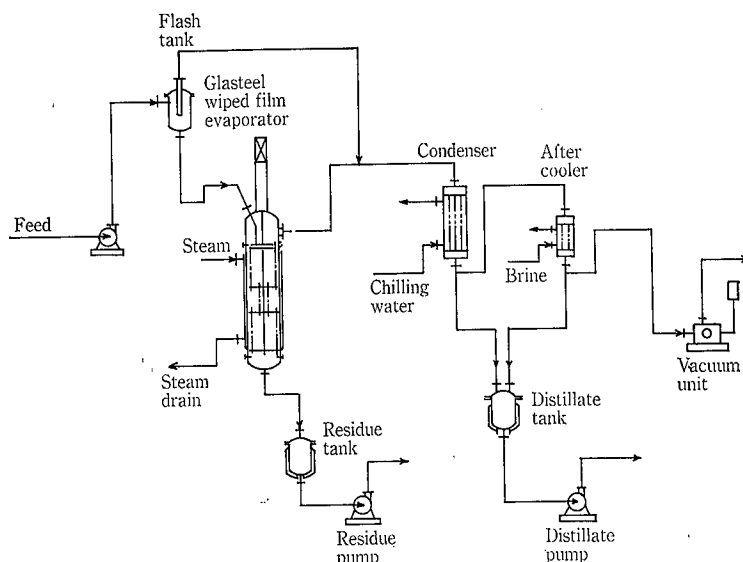
液状エポキシ樹脂の精製については2ケースについて紹介する。

初めは、液状エポキシ樹脂中の溶媒濃度を 150 ppm および水分を 300 ppm 以下に精製する場合、WFE薄膜蒸留装置にて水蒸気蒸留を行った例である。操作条件は真空度 $25\sim 30\text{ Torr}$ 、外套温度 $180\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (熱媒)にて加熱を行い、WFE薄膜蒸留装置としては外部コンデンサー型、B型ワイパーを使用した。そして、溶媒および水分の分圧を下げるためにWFE薄膜蒸留装置の底部より水蒸気の吹き込みを行った。水蒸気吹き込み量と残留溶媒濃度の関係を第9図に示す。原料中の溶媒濃度は $2\sim 3\%$ のも



第10図 留出率にたいするエポキシ樹脂中の不純物濃度

Fig. 10 Relationship between distillation ratio and concentration of impurity in epoxy resin



第11図 医薬品溶解液濃縮のフローシート

Fig. 11 Flow sheet for concentration of pharmaceutical solution

のを処理した実績データであるが、溶媒濃度の高い場合は2パス処理が必要となる。

つぎは液状エポキシ樹脂中の高分子量化合物の分離を行った場合で、留出液中(製品—液状エポキシ樹脂)の不純物量を500 ppm以下に精製する。操作条件として真空度0.1~0.2 Torr, 外套温度240~250 °C(熱媒)にて加熱を行う。WFE薄膜蒸留装置としては高真空型、B型ワイパーを使用している。留出液中の不純物量は第10図に示すとおり留出率に関係する。不純物濃度を500 ppm以下にするためには、留出率を45%以下にする必要がある。すなわち、不純物と製品の蒸気圧の関係から不純物濃度は決定されたものである。原料供給量としては200~250 kg/m²・hr程度処理可能である。また、留出液の粘度が高いため内部コンデンサーの温水温度を調節し留出液粘度をコントロールする必要がある。

3.4 嫌金属イオン物質への適用

1) 医薬品溶解液の濃縮

医薬品溶解液中のメタノールおよび水を除き製品濃度7%を20%まで濃縮する(留出率65%)。そのフローシ-

ートを第11図に示す。製品への熱影響および金属イオンの混入を避け、しかも加熱面での結晶の付着防止のためにグラスチール製WFE薄膜蒸留装置を使用した。製品の熱劣化温度が約30 °Cであるため、操作真空度30 Torr, 外套温度80 °C(減圧スチーム)にて加熱を行う。原料供給口ノズル部でのフラッシュを防止するために、WFE薄膜蒸留装置の前にGL製フラッシュタンクを設置した。原料供給量としては50~80 kg/m²・hr程度処理可能である。

グラスチール製WFE薄膜蒸留装置は医薬品中間体および抗生物質などへの実績も数多くある。

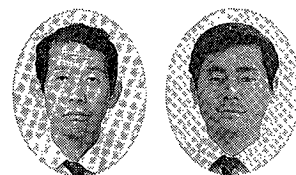
むすび

今回、WFE薄膜蒸留装置の適用例の一部として特殊な例を取り上げたが、従来の石油化学工業、医薬品工業、食品工業の分野でもたくさんの実績がある。今後、更に新分野への適用を広げユーザのご要望にお応えする所存である。

なお、当社では各種実験用装置を設置し、新規分野への適用実験にお応えする体制も整えており、また、数種の貸与機も準備しユーザのご利用をお待ちしている。

スケールアップしたコボール・ミルの性能

Grindability of Scaled-up CoBall-Mill



(化)技術部 製品開発課
谷 口 十 一
Toichi Taniguchi
田 中 英 美
Hidemi Tanaka

Stirred ball mills have drawn the attention and been used in several industries for ultrafine grinding of solids. CoBall-Mill is one of those mills with annular grinding chamber and have the most excellent grindability.

The influence of operating parameters on comminution results of small-scale CoBall-Mill is already reported. In this paper, the results of investigation for scaled-up CoBall-Mill are described.

The throughput to obtain the same mean particle size can be estimated by comparing the effective volume of grinding chamber.

The grindability of CoBall-Mill can be controlled not by processed passes but by residence time of the ground material in the mill.

まえがき

微粉碎，高分散の分野で注目されている媒体攪拌ミルについては，使用されている諸現場サイドでの評価も次第に固まりつつあると思われる。しかしその性能解明のための研究については，最近徐々に公表され始めてきたとはいえ，そのほとんどが小型の実験機のものであり，大型機において性能確認したデータについてはあまり目にしない。

アニュラー・タイプの媒体攪拌ミルの一種であるコボール・ミルも，本格的な販売開始以来，磁気塗料を始めとする塗料業界，情報用紙を中心とした製紙業界，メイクアップ化粧品を対象とした化粧品業界のほか，化学，農薬，食品，電子工業などの幅広い分野で，その特長を活かし実績を重ねてきた。

機種についても，ベンチスケールのテスト機 MS-12 型から大量生産用 MS-65 型まで，すべての機種が生産現場で稼働している。

コボール・ミルは，狭いアニュラー形状にて構成した粉碎室に，一様な高エネルギーを与え，その中で効果的にメディアを運動させている点に大きな特長を持つ媒体攪拌ミルである。この特長を大型機に対しても維持するために，MS-65型以上の機種にはメディア・リターン翼を装備し，MS-50以下の標準サイズの機種とはその機械的な構造を異にしている。

標準サイズでのコボール・ミルの性能についてはすでに¹⁾，二報告した²⁾ので，ここではその性能をスケールアップした大型機で確認する目的で比較実験を行ったので次に報告する³⁾。

1. 実験装置および方法

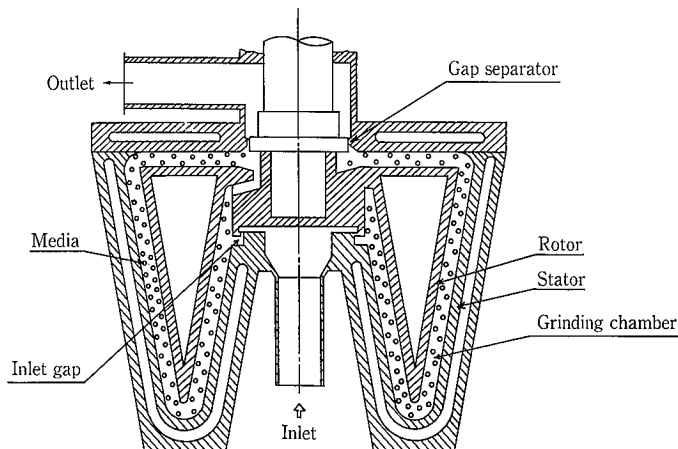
1.1 実験装置

標準サイズのコボール・ミルの構造を第1図に示す。断面が逆三角形をした環状の容器内部で，回転軸に取りつけられた同じ断面形状のロータが回転している。容器とロータとの間のW型のギャップを粉碎室として，ここに粉碎メディアを充填する。サスペンション化した碎料はポンプでミル

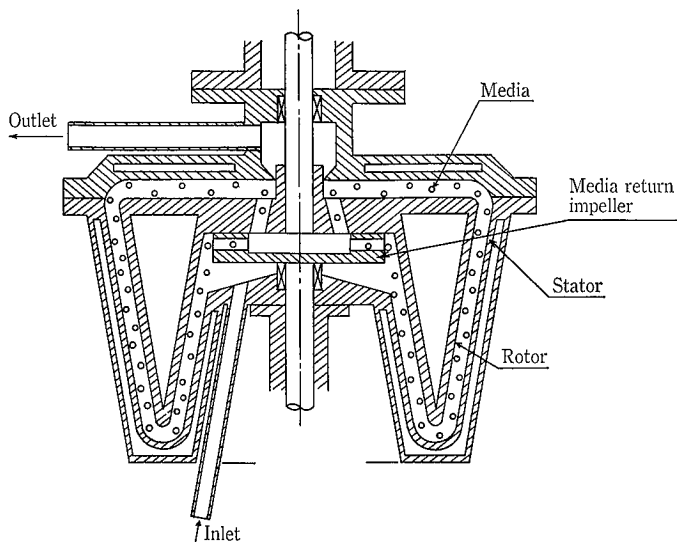
下部の入口ギャップを経て粉碎室へ送液され，その中で粒子が粉碎，または分散される。処理された碎料はギャップ・セパレータでメディアと分離され，ミルから排出される。メディアはW型の粉碎室を順次移動していき，ロータ・ハブ部のメディア循環用の孔からミル内の粉碎室入口に返還され，再び循環していく。メディアの循環は遠心力とポンプの送液圧力およびメディア循環用通路によるポンプ作用により行われる。

第2図にコボール・ミル MS-65 型を示す。コボール・ミルを大型機にスケールアップするに当たっては，粉碎室のギャップ幅をできるだけ保ちながら，そのW型の通路を長く取るようにしている。このためロータ径が大きくなり，その結果上部水平部分でのメディアの返還速度が遅くなることが考えられる。この返還速度を調整する目的で第2図のメディア・リターン翼と呼ぶ，一種のメディア吸込用インペラーを設けている。このメディア・リターン翼は MS-65 型以上の機種に採用している。

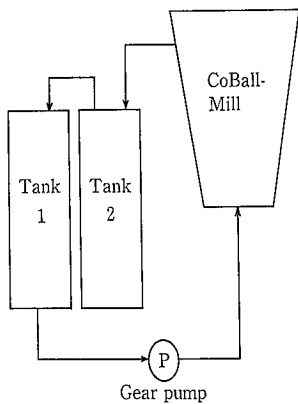
ここではロータ径 65 cm の MS-65 型とメディア・リターン翼のないロータ径 18 cm の MS-18 型を使用し，同一碎料を用い粉碎能力を比較した。



第1図 コボール・ミルの構造
Fig. 1 Schematic construction of CoBall-Mill



第2図 MS-65型の構造
Fig. 2 Schematic construction of MS-65



第3図 実験方法
Fig. 3 Experimental method

1. 2 砕料

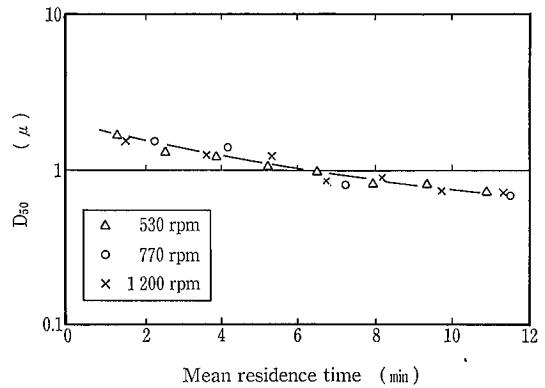
砕料としては重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム 株式会社商品名スーパーS $D_{50}=20 \mu\text{m}$ ）の同一ロット製品を用い、固体濃度が30%となるように水道水に分散しスラリー化したものを使用した。

1. 3 実験方法

MS-18型およびMS-65型とも第3図に示す循環スタイルにてテストを行った。スラリー化した砕料をタンク1に入れ、この砕料をギア・ポンプにてコボール・ミルに送液し、処理されたスラリーをタンク2に受ける。タンク1の砕料がなくなる寸前にコボール・ミルから吐出される処理品をサンプルとして採取した。タンク1の砕料がなくなるとポンプの送液を止め、タンク2の処理品をタンク1に移し、必要なパス回数だけ同じ手順を繰り返すことによりテストを行った。各パスごとにサンプリングをした、処理品の粒度を光透過式遠心沈降法粒度分布計（(株)島津製作所製SA-CP2）により測定した。

1. 4 実験条件

コボール・ミルの粉碎粒度に寄与する因子としては、砕料の種類、粒度、固体濃度、みかけ粘度、製品温度など砕



第4図 MS-65メディアリターン翼回転数比較
Fig. 4 Effect of rpm of media return impeller

第1表 実験条件

Table 1 Experimental condition

Type of CoBall-Mill	MS-18	MS-65
Media diameter	$\phi 1.5 \sim 1.9$	
Material	Glass (Toshiba)	
Filling rate	70 %	
Grinding chamber gap	8.5 mm	9 mm
Volume	1.53 ℓ	22.2 ℓ
Rotor speed	13 m/s (1 300 rpm)	12.1 m/s (360 rpm)
rpm of media return impeller	—	530, 770, 1 200 rpm
Feed rate	0.8~1 kg/m	7~10 kg/min

料側の因子のほか、機械側として処理量、ロータ周速、メディア比重、メディア径、メディア充填率などが考えられる。MS-18型とMS-65型との性能比較を行うため、これらのうち処理量以外は、ほぼ同一の実験条件とした。第1表に実験条件を示す。

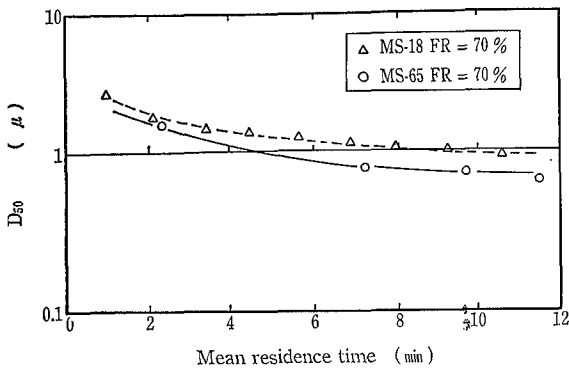
2. 実験結果

2. 1 性能比較

コボール・ミルは、主としてメディア間に作用する剪断応力により砕料を粉碎するミルである。この剪断応力はメディア間の相対速度差に比例するからギャップ幅をほぼ一定にし、しかもロータ周速を同じにすれば、その剪断強さは変わらない。したがってコボール・ミルのスケールアップにあたっては、大型機においても粉碎室のギャップ幅をほぼ一定としているため、処理量はミルの有効粉碎室容積に比例するものと考えられる。この有効粉碎室容積は、W型の粉碎室のうち粉碎室下部底から上部水平部分の中央近辺程度に至る部分と考えられる。このためMS-65型の粉碎性能はMS-18型の約9倍程度と推定してきた。

第4図にMS-65型のメディアリターン翼の回転数を三水準変化させた時の粉碎度とミル内滞留時間との関係を示した。

これはMS-65型に付属しているメディアリターン翼の特性を見るために行った実験である。メディアリターン翼とロータとの相対速度差を変化させることにより、粉碎室



第5図 MS-18とMS-65の性能比較
Fig. 5 Grindability of MS-18 and MS-65

のメディアの流動パターンが変化するため、粉碎効果に相違が現れることを期待したが、今回の結果からは顕著な差は認められなかった。メディアリターン翼によるメディア運動のコントロールについては今後の研究課題としたい。

ただしメディアリターン翼の回転数を上げると、メディアリターン翼回転用のモータ電流値が不安定になったことから、メディアリターン翼のポンプ作用が強すぎ、メディアが粉碎室内できわめて不規則な分布をしていると推定された。これらの結果からメディアリターン翼の回転数としては 770 rpm 一定にて以降の実験を行った。

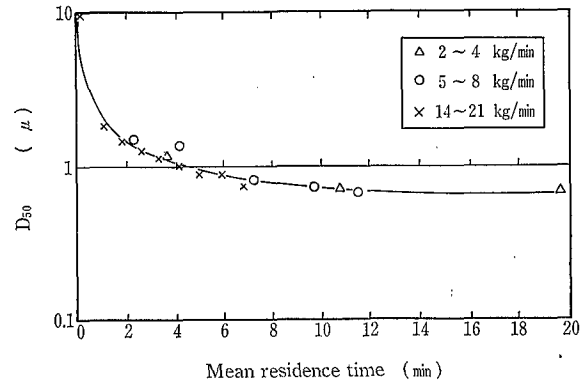
MS-18型とMS-65型の操作条件をほぼ一定として、その性能比較を行った実験結果を第5図に示す。性能を碎料粒度で $d_{50}=1 \mu\text{m}$ とするための可能処理量で比較してみる。図より $d_{50}=1 \mu\text{m}$ となるのに要するミル内滞留時間はMS-18型では9分、MS-65型では5分であるから、処理量で考えると

$$\begin{aligned} & \frac{\text{MS-65型の処理量}}{\text{MS-18型の処理量}} \\ &= \frac{\text{MS-65型の容積}/\text{MS-65型のミル内滞留時間}}{\text{MS-18型の容積}/\text{MS-18型のミル内滞留時間}} \\ &= \frac{22.2/5}{1.53/9} \approx 26 \end{aligned}$$

となり、MS-65型にスケールアップしても、同一操作条件のもとでは、粉碎室有効容積比以上の性能を発揮することが確認できた。

2. 2 処理量の影響

MS-65型に対する処理量を三段階にてテストした結果



第6図 MS-65における処理量の影響
Fig. 6 Effect of throughput

を第6図に示した。結果はほぼ一本の直線上にのっており、MS-18型で確認した結果²⁾と同じ傾向を示した。すなわちMS-65型においても、コボール・ミルの粉碎性能は途中のパス回数に関係なくトータルのミル内滞留時間で管理できるといえる。

むすび

アニュラー・タイプの媒体攪拌ミルの一種コボール・ミルについて、大型機にスケールアップした時の粉碎性能に関しMS-65型を用いてMS-18型との比較実験を行い、その実験結果から、

- (1) 同一粉碎粒度を得るための処理量は、メディア材質、直径、充填率、ロータ周速などの操作条件が同一ならば粉碎室の有効容積比で考えておけば安全サイドである。
- (2) 粉碎性能はミル内のトータルでの滞留時間で管理できる。

ことを確認することができた。

コボール・ミルは大型機においてもメディア・リターン翼の採用により、上述した粉碎性能以外に、標準タイプ同様、粉碎室容積に対する冷却表面積の比が大きい、メディアが粉碎室内を循環するため高粘度域のサスペンションの処理が可能、サスペンション粒子の粉碎室内でのショートパスがない、洗浄性に優れるなどの特長を有するすぐれたミルとして、今後ユーザ各位の期待に応えていきたい。

【参考文献】

- 1) 谷口, 平尾, 田中: 粉体工学会誌, 22, 6, 376 (1985)
- 2) 谷口: コボールミルの活用, 顔料講座にて発表 (1986. 10. 03)
- 3) 谷口, 田中: 平成2年度春期研究発表会講演要旨集, 粉体工学会 (1990)

新しい溶接形プレート式熱交換器の紹介

Introduction of COMPABLOC® Heat Exchangers



(冷)生産部 技術第1課
吉川 洋 征
Hiroyuki Yoshikawa

The plate heat exchangers have shown the greatest promise because of their proven performance, compactness and low cost, but still have the problems associated with the temperature and pressure limits for interplate gaskets.

COMPABLOC exchangers developed by VICARB S. A. are new type heat exchangers — welded plate heat exchangers—designed to dispense with the need for gaskets, which are essential to the conventional plate heat exchangers. COMPABLOC exchangers are now receiving much attention because of their excellent performance.

まえがき

今日、設計技術者やプラントの現場技術者は、次々に現われる新技術に常に追いついて行かなければならない状況である。熱交換器は石油化学、食品工業、鉄鋼産業などで種々のタイプのものが用いられているが、伝統的に多管式熱交換器いわゆるシェルアンドチューブ式熱交換器（以下S&T熱交という。）が用いられてきた。

しかしS&T熱交は今日の技術水準からみれば往々にして熱交換性能が悪く、設置面積が過大となるきらいがある。熱交換器の発展の中でプレート式熱交換器は、非常に高い熱交換性能を示し注目されているが大別して次の2種類がある。

- (1) プレート間にガスケットを用いた標準形プレート式熱交換器
 - (2) プレート間にガスケットを用いない溶接形プレート式熱交換器
- の2種類である。

本稿では主として(2)の溶接形プレート式熱交換器について紹介するが比較のため標準形プレート式熱交換器（以下PHEという。）についても簡単にふれる。

1. 標準形プレート式熱交換器

1.1 PHEの概要

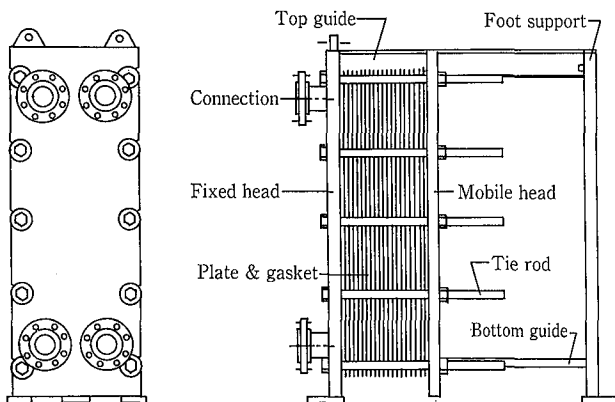
ガスケットを用いたPHEは、1930年代に食品工業においてサニタリー仕様の要求にあわせて開発された。

基本構造をなすプレートは、波形状にプレスされ、通常流体の通る4つの穴をもっている。このプレートにはガスケットが取り付けられ、次々に重ねられプレートバックを形成している。このプレートバックの両端を丈夫な鋼板製のフレームとボルトで締付けている。

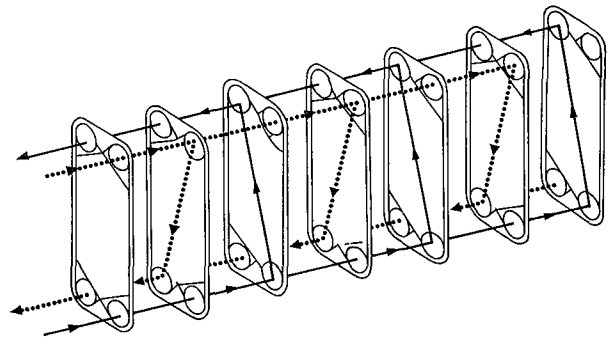
熱交換をする両流体はプレート間を交互に流れ、薄いプレートをはさんで高効率の熱交換を行う。

プレートにはステンレス、チタン、ハステロイなどの高級耐食材が用いられプレート間隔、波形状、縦横比などは熱交換性能や圧力損失を決定する。一般的に、高熱交換性能であるほど、圧力損失も大きいといえる。

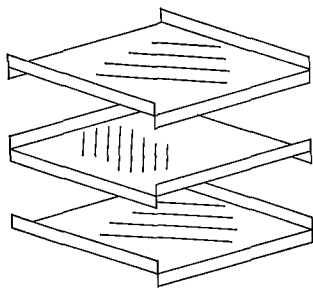
ガスケットは一体成形品で、プレートのガスケット用溝に接着剤で固定されるか、または接着剤なしでメカニカルに固定され、プレートバックを締付ける時に溝からはみ出さないようにしている。ガスケットの材質としてはNBR、EPDMやVITONなどが一般的である。(第1、2図)



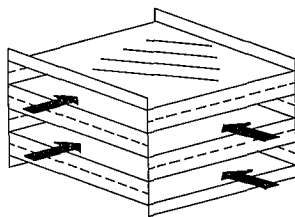
第1図 プレート式熱交換器 (PHE)
Fig. 1 Plate heat exchanger



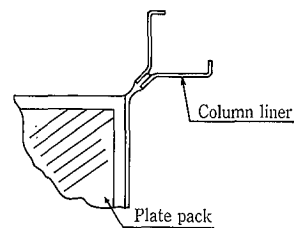
第2図 プレート、ガスケットと流体の流れ
Fig. 2 Plate, gasket and fluid flow



第3図 プレートの加工
Fig. 3 Pressing and folding of plate



第4図 プレートの溶接
Fig. 4 Welding of plates



第5図 プレートと柱ライニング材
Fig. 5 Plate and column liner

1. 2 PHEの耐圧・耐熱限界

最大運転圧はプレート厚さ、波形状、サイズにもよるが通常 20 kg/cm^2 である。耐熱限界は通常、ガスケットの耐熱性で決定され約 150°C である。VITON のような特別のガスケットの場合、約 200°C も可能な場合があるが、しばしばプレートまたはガスケットの耐食性が上限を決定するので注意する必要がある。なお VITON は蒸気や熱水には適していない。

1. 3 PHEの利点

S&T熱交に比べ熱交換性能も3~5倍と高効率である。このため非常にコンパクトで保有容量も少なく軽量である。また分解、洗浄、再組立も容易であり常に最高効率を保つことができる。S&T熱交に比べコストも大幅に安くなり通常 $1/3 \sim 1/2$ 程度である。

1. 4 PHEの汚れ係数

PHEの汚れ係数はS&T熱交に比べ次のような理由により非常に小さくすることができる。

- (1) プレートの凹凸によって液体が乱れ、流体中の固体粒子が沈積しにくい。
- (2) S&T熱交では胴側のジャマ板近くで流体が停滞するがPHEではこのようなデッドスペースはない。
- (3) プレートが薄いので腐食を避けるために必然的に高耐食材を用い、腐食によるサビ類の沈積を生じない。
- (4) 分解、洗浄が容易である。

などが挙げられる。

この結果、汚れ係数の一例として水の場合、 $1 \sim 3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{Kcal}$ が採用されている。これに対しS&T熱交の場合は、 $1 \sim 3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}/\text{Kcal}$ 程度が採用されている。

1. 5 PHEの熱交換係数

PHEではプレート間隔が狭く、プレートの凹凸により流体が激しく乱れるためにS&T熱交に比べ熱交換係数をかなり高くすることができる。通常、流体が水の場合、少なくとも $2000 \sim 4000 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$ 程度の能力を発揮する。

この能力はプレートの波形状と流体の速度、粘度、熱伝導率などにより決定され、ヘリングボン形プレートで流体が水の場合、 $5000 \sim 7000 \text{ Kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$ 程度の能力を発揮する場合もある。

1. 6 PHEの適用と限界

PHEは数々の技術改良により熱交換性能、耐食性、汚れコンパクト性およびコストの優秀さを評価されているが1.2に示した耐圧・耐熱上の限界のほか、流体はプレート間隔(通常4mm前後)より大きな径の固形物や、繊維性の固形物を直接、熱交換器に流すには適していない。

2. 溶接形プレート式熱交換器 コンパブロックの概要

コンパブロック (COMPABLOC®) はフランスのヴィカーブ社により開発された新しいタイプの熱交換器で、PHEの良い所をとる一方、耐圧、耐熱上で問題となりがちなガスケットを取り除いた、溶接形プレート式熱交換器である。

コンパブロックは1983年に初めて商業ベースで10数ユニット製作・納入され、この時の実績をもとに製品の改良を行うとともに自動生産技術を開発した。

納入実績も1985年には50ユニットを越え、1986年には100ユニットを越えるほどになり以後、飛躍的に販売実績を伸ばしている。

コンパブロックは技術的に優秀なもので従来のS&T熱交にとってかわるものであるが、ガスケットを有したPHEで耐圧、耐熱上問題がなければ従来のPHEで十分である。

3. コンパブロックの構造

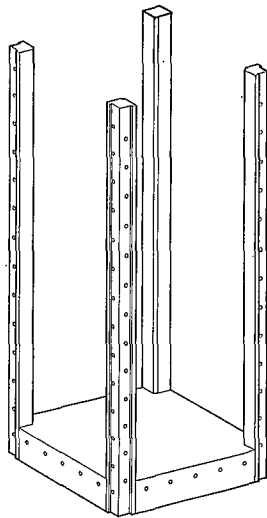
コンパブロックの構造を製造組立順に説明する。

(1) プレートの加工から始まる。

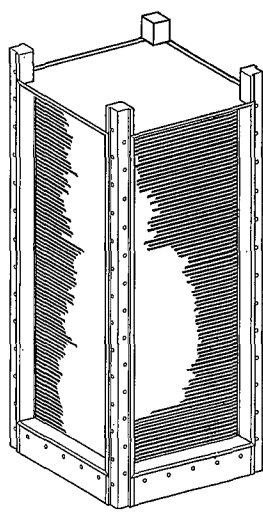
四辺形のプレートに波形状をプレス成形し、相対する二辺の端部を上へ折り曲げ、他の二辺の端部を下へ折り曲げ加工する。(第3図)

(2) 同様に加工した次のプレートを 90° 回転し、先のプレートと重ね、接触する端部の折り曲げ部どうしを溶接する。この加工作業は所要のプレート枚数まで繰返される。プレートの隅角部は上下に折り曲げられ、“WING” 状になっており、このWINGに柱ライニングプレートを溶接し、さらにこれらプレート群の上下端にもライニングプレートを溶接しプレートパックが完成される。(第4、5図)

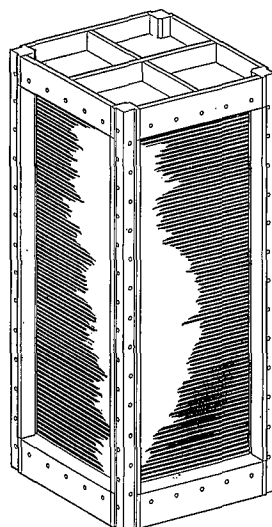
(3) 次に機械仕上加工を施した4本の柱を、同じく機械仕上した底板に溶接し、この底板と柱の組立品に先に



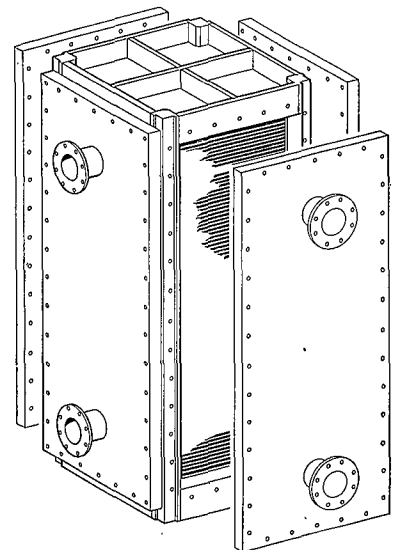
第6図 柱と底板の溶接
Fig. 6 Columns welded to bottom plate



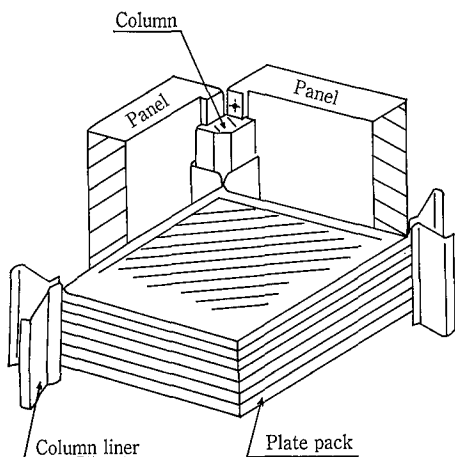
第7図 プレートパックの組み込み
Fig. 7 Plate pack slid over columns



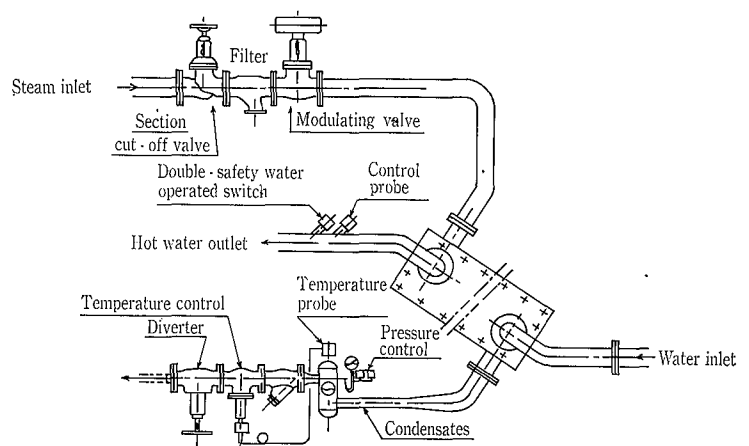
第8図 上板の溶接
Fig. 8 Top plate welded to columns



第9図 パネルの取付け
Fig. 9 Panels bolted to columns and top & bottom plates



第10図 プレートパック、柱、外パネル
Fig. 10 Plate pack columns & panels



第11図 蒸気凝縮の例
Fig. 11 Example of steam condensate cooling

加工したプレートパックを滑らせるようにして組合わせる。(第6, 7図)

- (4) 前記までの組立品の上に上板をのせ4本の柱と溶接する。ここまでの加工で薄いプレートでできたプレートパック、柱ライニングプレートは鋼製の底板、上板、柱とは一切溶接されない。(第8図)
- (5) さらに流路のパス数にあわせバッフルが取付けられる。このバッフルはプレートパックと同材質のもので作られる。
- (6) 最後に外パネルを柱にボルトにて固定する。この外パネルは必要に応じてプレートパックと同材質にてライニングされ、また必要に応じて配管接続部のノズルが取付けられる。さらに外パネルと柱の間にはガスケットが用いられるが、これはS&T熱交に用いられるものと同材質のものである。(第9, 10図)

4. コンパブロックの特長

コンパブロックの特長として次のような点が挙げられる。

- (1) 二流体は直交流で熱交換を行い、ほとんど対向流に等しい性能を発揮する。このため二流体の温度差が小さい場合でも適用可能である。
- (2) プレート間にガスケットがなく、プレートは隣接するプレートと自動溶接されている。このため、主として耐圧、耐熱限界がガスケットの制約からくるPHEよりも大きくとれる。
- (3) 一次側の流体に圧力がかかった状態でも、二次側にアクセス可能であり逆も可能である。ただし外パネルの取外しは除く。
- (4) 着脱可能バッフルにより流路のパス数の変更が可能で、性能にフレキシビリティを持っている。

(5) ステンレスまたはさらに高耐食材をプレートに使用,材質例として, SUS 304, SUS 316L, チタン, 0.2 %Pd 入りチタン, ハステロイ C 276, ニッケル200, インコロイ 825, URANUS B6 などが挙げられる。

その他, PHEとS&T熱交との比較を第1表に示す。

i. コンパブロックの大きさ (伝熱面積の範囲)

コンパブロックは現在, CP20, CP30, CP40, CP50, CP75の5モデルをもっている。モデル名の数字の項はプレート1枚の一辺のおよその大きさを示している。

例: CP50はプレート1枚がおよそ50cm×50cm

伝熱面積はCP20の最小1.53 m² (プレート25枚) からCP75の最大319.5 m² (プレート500枚) におよんでいる。

ii. コンパブロックの適用

コンパブロックは次のような用途に適している。

- (1) 液-液熱交換
- (2) 凝縮器
- (3) 蒸発器
- (4) リボイラー
- (5) 低温流体

低温流体の場合は柱, 外パネルに低温用鋼を用いて加工する。また流体によって垂直や水平に設置したり, 場合によっては斜めに設置することができる。

iii. コンパブロックの使用にあたっての注意事項

- (1) 始動は二次側流体または, 低温, 低圧から徐々にバルブを開け, ハンマリングをさけるようにする。
二次側流体が完全に流れ出してから一次側流体を徐々に流し始める。二次側流量は少なくとも定格流量の15%を確保することが必要である。
- (2) 一次側流体が蒸気の場合は凝縮水が再沸騰しないように, 二次側流体の圧力が常に大きくなるよう注意する必要がある。
- (3) 一次側流体が熱水の場合, 出口側に調節弁を設ける方がよい。入口側に設けた場合は, 一次側の運転圧は二次側の運転圧より, 大きくなったり小さくなったり

第1表 PHE, コンパブロックとS&T熱交の比較
Table 1 PHE & COMPABLOC® vs. Shell & Tube

Item	Gasketed plate exchanger	COMPABLOC® welded plate	Shell & Tube
Space	Required 1/10 to 1/2 the space	Required 1/10 to 1/3 the space	Twice the space for removal of tube bundle
Heat transfer efficiency	High U values 3 to 5 times greater	High U values 3 to 5 times greater	Low U value
Fouling	Low-due to induced turbulence of plate corrugations	Low-due to induced turbulence of plate corrugations	High-due to circular cross-section and channeling
Servicing/Repairs	Easy-change plate and or gasket	Easy-plug plate(s)	Plug tube(s) or replace tube(s)
Inspection	Disassemble & inspection	Remove panels inspect	Difficult-Normally remove tube bundle
Expansion	Add plates	No-but can change passes	No
Maximum press.	20 kgf/cm ²	32 kgf/cm ²	>32 kgf/cm ²
Maximum temp.	150 °C	300 °C	>300 °C
Temp. approach	1.5 °C	2 °C	6 °C
Temp. cross	Possible	Possible	Impossible
Holdup volume	Low	Low	High
Multiple duty	Possible on same frame	Not possible	Not possible

脈動しないように注意する。

- (4) 始動前にコンパブロックに接続する配管内のスラッジを除去しておくこと。できればそれぞれの流体の入口にはフィルターをとりつける方がよい。
- (5) 冬期に運転休止する場合は凍結防止のために水抜きをしておくこと。
- (6) ステンレスは塩素の存在中では孔食に侵され易いので長期間運転休止する場合は, 沈積物による腐食を防ぐために洗浄することが望ましい。洗浄は化学洗浄が適しているが, 機械的に洗浄する場合は, 外パネルを外し, 蒸気または高圧水にて洗浄する。蒸気と水の熱交換の場合の配管例を示す。第(11図)

むすび

以上にて新しいプレート式熱交換器の紹介をした。紙面の都合上, 説明を省略した部分もあるが, コンパブロックの構造, 特長は理解していただけたと思う。本稿および実物のコンパブロックが皆さんのお役にたてば幸甚である。

生物脱臭装置「B-DOシステムの開発」

Development of Biological Deodorizing System "B-DO system"



(環)環境装置部 計画第2課
長谷川 進
Susumu Hashegawa

(環)生産部 工務課
石井 良 男
Yoshio Ishii

For waste gas containing high concentration of odor components (NH_3 , H_2S etc.), gas treatment equipments by absorption and adsorption process has been mainly adopted. However these process has some problems in handling chemicals and equipment maintenance, and increased running cost as odor concentration increases. While soil deodorizing, typical of biological deodorizing, can be operated at moderate price, but presents another problems in compression of soil and short path, and taking large area as a result of its lower treatment velocity.

B-DO system, using adsorbents as a media on which microorganisms adhere, has been newly developed for treatment waste gas containing high odor concentration. It can be easily controlled, and operated at high gas flow rate and lower running cost.

As a result of field test, we have more than 95 % removal for the waste gas from sludge storage tank containing 20~30ppm H_2S and more than 80 % removal for the waste gas from the scrubber in the sludge drying system.

まえがき

典型7公害の1つである“悪臭”は、人間の臭覚に関わる官能的な問題であるため数値的に規制することは難しく、1971年悪臭防止法の公布以来約20年を経過した今日に至っても苦情は後を断たない現状にある。

悪臭は、直接生命を脅かすことは少ないが、快適な生活志向が高まる今日では、重要な問題となりつつある。近年、日本下水道事業団が下水処理場向け脱臭装置を標準化したため、ほとんどの処理場に脱臭設備が設置されているが、食品工場、畜産業、飼料工場など悪臭問題を抱える産業は、広範囲に及んでいる。

脱臭設備は付属設備と考えられているため、次のような条件が求められる。

- (1) 悪臭を完全に除去できる効率的なもの。
- (2) 安価な設備費、運転費（装置のコンパクト化=安価な設備費）
- (3) 容易な維持管理

現在、下水処理場などで発生する臭気の脱臭には、信頼性および維持管理の容易さから吸着法が多く用いられている。しかし、汚泥処理系などの比較的高濃度の臭気を処理する場合、吸着法では吸着剤が早期に破過し、吸着剤を頻繁に交換する必要があるため運転費が大幅に増大する。そこで、吸着剤の負荷軽減のため前処理として薬液洗浄法が多くの場合用いられてきた。しかし、薬液洗浄法は、薬品の取扱い、生成スケールの処理、排水処理の問題など維持管理に労力を要するうえ、原臭の高濃度化に従って薬品費も増大することから、薬液洗浄法にかわり、維持管理が容易で、しかも運転費が安価な前処理装置が望まれていた。一方、近年、注目を集めている土壌脱臭法に代表される生物脱臭法は、運転費は安価であるが、圧力損失や通気速度（空塔速度：LV）が大きくとれないため、結果的に膨大な設置面積を要し、高濃度系での性能の安定性や、土壌の固化による耕転の必要性もあり、維持管理の面でも問題を

生じている。また、大気開放系のため外乱の影響を受けやすく、処理ガスの後処理も困難なことから、いかにして通気速度を上げ、装置をコンパクトな密閉型にするかが重要な課題になっていた。

当社は、数百件におよぶ豊富な納入実績を生かし、様々な研究を重ねた結果、上記の条件（容易な維持管理、高速処理、高効率、安価な運転費）を満足した“充填層型高効率生物脱臭装置”『B-DO [bi: du:] システム』を開発したので、ここに紹介する。

1. 生物脱臭の原理

1.1 生物脱臭（土壌脱臭）の原理

畑にし尿などを散布すると強烈なふん便臭が漂うが、その散布箇所を土で覆うと悪臭はほとんど感じられなくなる。これは、土壌中の微生物が悪臭成分を分解無臭化しているためである。土壌中の微生物による脱臭の機構は、まだ十分解明されていないが、次のプロセス（過程）で脱臭されると考えられる。（第1図）

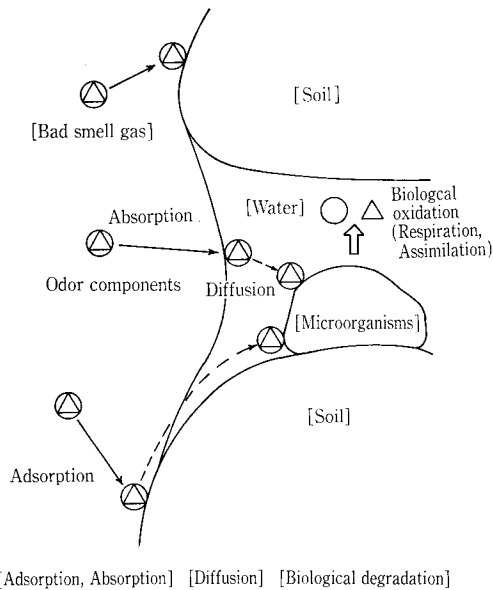
- (1) 悪臭成分は、付着水や毛管水に溶解したり、土壌粒子に付着して土壌中に捕捉される。（吸着・吸収）
- (2) 捕捉された悪臭成分は、土壌中に生育する微生物近傍に移動する。（拡散）
- (3) 悪臭成分は微生物により分解・無臭化される。（生物分解）

生物脱臭を効率的に行うには、上記の3プロセスについて、特に、律速となるプロセスを追究する必要がある。

1.2 土壌脱臭の律速段階の推定

1.2.1 実験方法

稼働中の土壌脱臭設備より採取した土壌を3~5 mesh篩により均質化し、直径100 mmのカラムに高さ200 mmに充填した。悪臭ガスは100 % H_2S ガスを空気で希釈し、カラム下部より上向流に通気した。散水は、1日1回0.5ℓの水道水を充填層上部より散布した。ガス濃度の測定はJIS K 0804（検知管式ガス測定器）によった。



第1図 生物脱臭の原理
Fig. 1 Principle of biological deodorizing

1. 2. 2 実験結果

1) 土壤脱臭の必要接触時間

入口 H₂S 濃度および LV を種々変化させた場合の処理結果を第2図に示す。LV を 0.007 m/s (下水道事業団標準: 0.005 m/s) とした場合、入口 H₂S 濃度が 140 ppm であってもほぼ100%の除去が可能であった。しかし、LV を 0.01 m/s に上げると数 ppm の H₂S が処理ガス中に漏洩した。この時の接触時間は20秒であり、これが土壤脱臭における接触時間の下限であると推察された。

2) 土壤の H₂S 吸着容量

通気開始後 50 日目に除去率が急激に低下した。この時点が土壤の破過点と考えられる。その後、生物脱臭能とのバランスにより除去率は約 50% 前後で安定した。H₂S 収支より求めた生物による H₂S 除去速度は約 450 g-S/m³/d であった。また、これより土壤の H₂S 吸着容量を推算すると

(土壤による H₂S 吸着容量)

$$= \frac{(50日間の H_2S 除去量) - (生物による H_2S 除去量)}{(充填材重量)}$$

$$= 16.4 \text{ g-S/kg-soil}$$

であった。この値は、西田ら¹⁾ が黒ボク土について求めた実験式

$$q = 1230 C^{0.514}$$

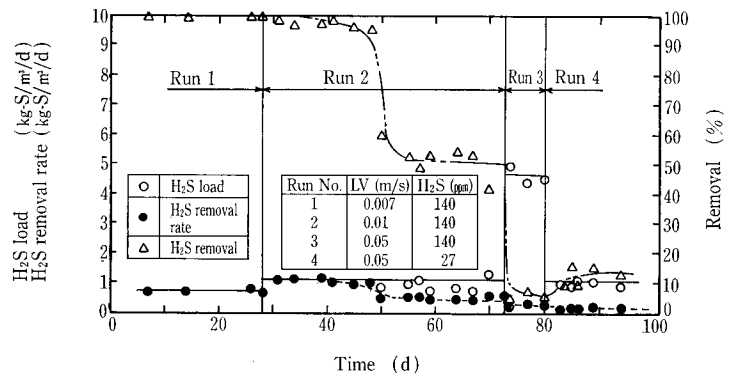
ここに、q : 平衡吸着量(mg/kg)

C : 平衡気中濃度(mg/m³)

より求めた値(19 g-S/kg)とよく一致した。

3) 土壤脱臭の律速

LV を 0.05 m/s (接触時間 4 秒) まで上げると生物による H₂S 除去率が急激に低下し、約 220 g-S/m³/d と半



第2図 土壤脱臭性能試験
Fig. 2 Performance test of soil deodorizing

減した。これは、接触時間が短いため、悪臭成分の土壤粒子への吸着が十分に行われなかったためと考えられ、土壤脱臭の律速は、生物による悪臭成分の分解過程よりも、むしろ土壤粒子への吸着過程にあると推察された。次に、LV はそのまま(0.05 m/s)で、入口 H₂S 濃度を 25~30 ppm とし、負荷を軽減したが、生物による除去速度は約 110 g-S/m³/d とさらに低減した。これは、入口濃度が低くなったため、土壤界面 H₂S 濃度との濃度差が小さくなり吸着速度が低下したためで、土壤脱臭では吸着段階が律速になっていることが確認された。

1. 3 B-DOシステムの脱臭原理

B-DOシステムは生物付着担体として吸着材を用いることにより、土壤脱臭の律速段階(吸着過程)の解消を図ったもので、土壤脱臭の約20倍の高速処理を可能とした。

B-DOシステムは、上下2段の特殊吸着材充填層と、1日数回二次処理水を散布するための散水設備とから構成されている。(第3図) 悪臭ガスは充填層上部より下向流に通気し、第4図に示す3つの過程、すなわち、

(1) 吸着脱臭

悪臭ガス中の悪臭成分は、吸着材充填層を通過する際、高速かつ高効率に特殊吸着材に吸着除去される。

(2) 分解無臭化

吸着材に吸着された悪臭成分は、吸着材表面に着生する微生物により分解され、無臭化物となる。

(3) 洗浄

生物代謝物およびその他の不活性物質を1日数回の(二次処理水)散水により、吸着材から洗い流し、系外に排出する。また、散水により微生物に必要な水分および微量栄養素が補給される。

を充填層内で並行して進行させ、悪臭を物理学的+生物学的に脱臭し、下部より処理ガスとして排出する。

B-DOシステムには次のような特長がある。

(1) 高速・高性能

吸着法による高速脱臭であるため、土壤法よりも著しく大きい通気速度が可能(LV=0.1~0.3 m/s)

(2) 安価なランニングコスト

特殊吸着材は生物学的に自己再生されるため、運転費はほとんど不要

(3) 容易な維持管理

特殊吸着材が破過するまでの期間を微生物の馴養期間

にできるため、特別な馴養操作は不要

(4) 負荷変動に強い。

吸着材未飽和部が高濃度に対して緩衝作用を有しているため原ガスの濃度変動に対応可能

(5) 省スペース

高速処理のため、土壌法に比較して非常に小さな設置面積

2. 室内試験

2.1 充填材の選定

下水処理場、特に、汚泥系より発生する臭気 (H_2S , NH_3 を比較的高濃度に含む) を対象に充填材の選定を行った。

選定の基準として

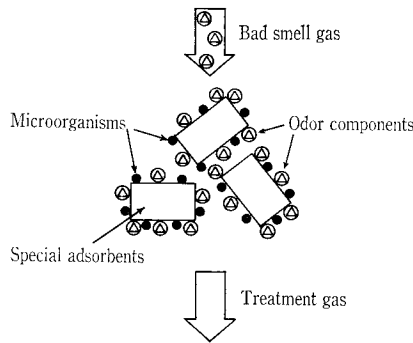
- (1) 吸着速度が大きい。
- (2) 生物が生育できる。
- (3) 耐水性がある。
- (4) 比較的安価である。

などを考慮した。動的吸着試験などの基礎試験を基に、 H_2S 吸着材としては活性炭系吸着材 (SP-X), NH_3 吸着材としてはゼオライト系吸着材を選定した。

ゼオライトによる NH_3 の吸着はイオン吸着であるため、生物学的に短時間で脱着可能かが懸念された。そこで、活性汚泥希釈液を散水してゼオライトの生物再生試験を行った。結果を第5図に示す。対照として水道水を散水した場合は再生率は10%以下であったが、生物により再生した場合、時間とともに再生が進行し、再生速度は 0.4 g-N/kg/d であった。この値は、通常の土壌 ($50 \sim 100 \text{ mg/kg-soil/d}$)²⁾ の約4倍であり、再生速度は十分と考えられた。

2.2 通気方向の検討

ガス処理設備は、吸気 (ブローアとの接続)、排気ダクト配置の関係から上向流で処理されるのが一般的であるが、本法のように、吸着材充填層に散水する場合、上向流で通気すると、散水時、充填材間隙に水がホールドされ、吸着材表面に水膜が形成され、それが吸着抵抗となり吸着速度が極端に低下する。



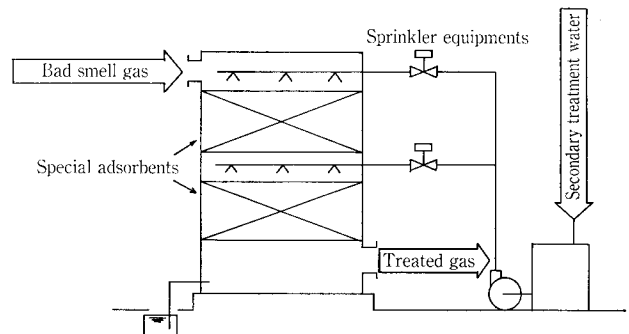
第4図 B-DOシステムの脱臭原理
Fig. 4 Principle of biological deodorizing by B-DO system

また、ホールドされた水分の大部分は時間とともに蒸発するため、洗浄が不十分となり、除去率が低下することが予想される。そのため、通気は下向流とし、散水による洗浄が効果的に行われるようにした。

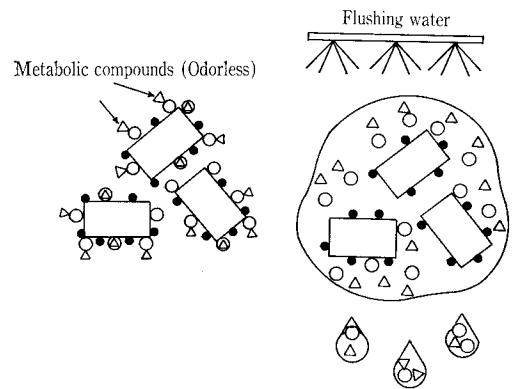
2.3 通気試験

2.3.1 実験方法

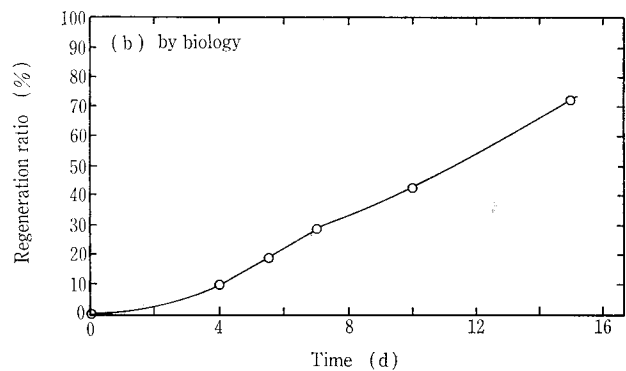
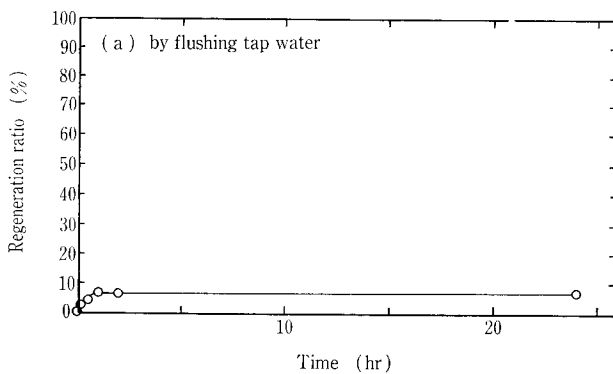
直径 100 mm の円筒型透明塩ビ製カラムに吸着材を充填し、人工ガスを下向流に通気した。実験に用いた人工ガスは、4% H_2S および NH_3 ガスをカラム入口濃度が各々 $30 \sim 50 \text{ ppm}$ になるよう空気で希釈し、ローターメーターで流量調整した。また、散水は、タイマー制御でポンプを ON-OFF させることにより、活性汚泥処理水を1日2回、 $0.1 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{d}$ 散布した。ガス濃度の測定は、主として JIS K 0804 (検知管式ガス測定器) およびガスクロマトグラフ法により、また、水質分析は下水試験法に基づき行った。



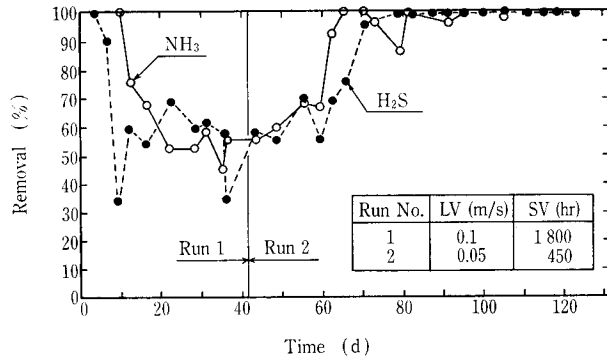
第3図 B-DOシステムの構造
Fig. 3 Structure of B-DO system



第4図 B-DOシステムの脱臭原理
Fig. 4 Principle of biological deodorizing by B-DO system



第5図 ゼオライトの再生
Fig. 5 Regeneration of zeolite



第6図 B-DOシステムによるNH₃, H₂Sの同時除去
Fig. 6 Time courses of NH₃ and H₂S removal

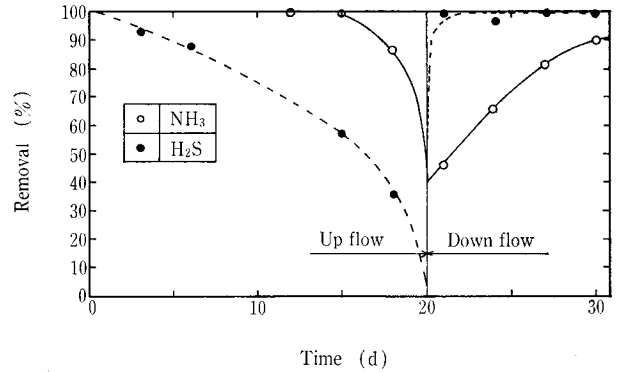
2. 3. 2 実験結果および考察

充填材として、NH₃ 吸着材と H₂S 吸着材をほぼ等容積に層高 200 mm になるよう充填し、通気速度を 0.1 m/s (SV=1800 1/hr), 散水量約 150 ml/d で運転した場合の処理結果を第6図に示す。

一般に、生物脱臭では、生物が十分な脱臭能を発揮するようになるまで数日間の馴養が必要であるが、本法の場合、吸着材が破過するまでの期間を生物の馴養期間とできるため、特別な馴養操作は行っていない。

通気後、吸着材の吸着により、NH₃, H₂S とともにほぼ100%の除去がなされていた。吸着材が破過し始めたのは運転開始約1週間後で、これは、吸着材の吸着容量より算出した破過予定日(3~4日)よりかなり遅くなっており、吸着された悪臭成分が吸着材表面に着生した微生物により分解され、吸着材の再生が並行して進行していることを示唆するものである。この生物再生の同時進行により吸着材は完全に破過することではなく、脱臭効率約3週間経過後、50%前後で平衡するようになった。40日目より、LVを0.05 m/sに減じ、NH₃ および H₂S を飽和吸着した吸着材を加え、充填層高を 400 mm (Sv=450/hr)にし、臭気と生物相の接触時間を大きくしたところ、脱臭効率は徐々に上昇し、約3週間後95%以上の除去を示すようになった。

充填層型生物脱臭法では、運転費の大部分が送風機動力



第7図 通気方向の影響
Fig. 7 Effect of flow directions on NH₃ and H₂S removal

費と考えられるため、充填層の圧力損失が重要な要因となるが、本実験のように、充填材として1~5 mmの吸着材を用い、ガス流れを散水と並流に下向流にして運転すると、充填層圧力損失が25 mmAq/mを越えることなく、小動力で運転が可能である。

第7図は、下向流で定常運転していた実験において、通気方向を上向流に変えて処理効率に及ぼす影響を調べた結果である。上向流の場合、散水が充填材間隙にホールドされほとんどドレンされない(最終的に蒸発してしまう)ため、洗浄が不十分となり(生物代謝物が充填層中に蓄積されるため)、除去率は徐々に低下した。後、下向流にして処理の回復を図ったところ、約2週間で回復した。上向流であっても、散水時通気を停止し、充填材間隙中の水を完全にドレンし、充填材の洗浄をじゅうぶん行くと処理性能は低下しないが、その場合、散水時のガス流路の切替など、設備が複雑化するため、下向流で処理の方が効率的である。

3. 現地テスト

室内試験において良好な処理結果を得たため、現在、某処理場において汚泥貯留槽排ガスおよび汚泥乾燥機スクラパー排ガスのB-DOシステムによる脱臭試験を実施している。

テスト装置の概略図を第8図に、また、現地設置状況を写真1に示す。

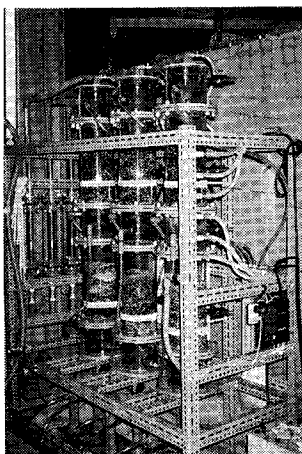
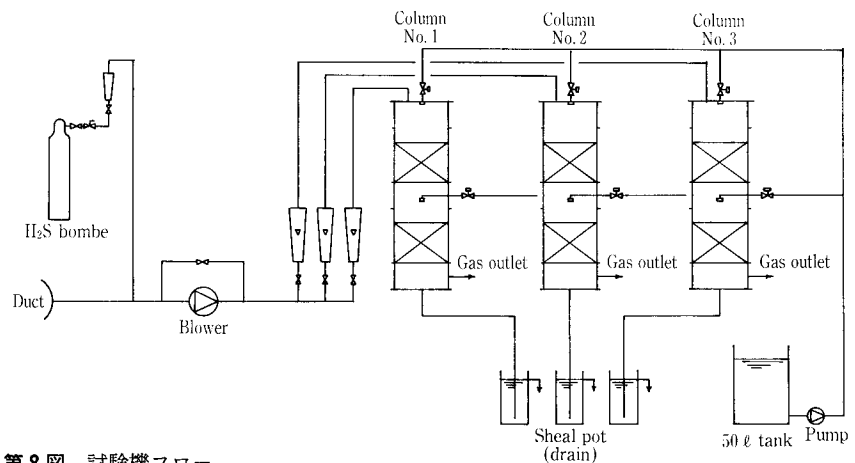
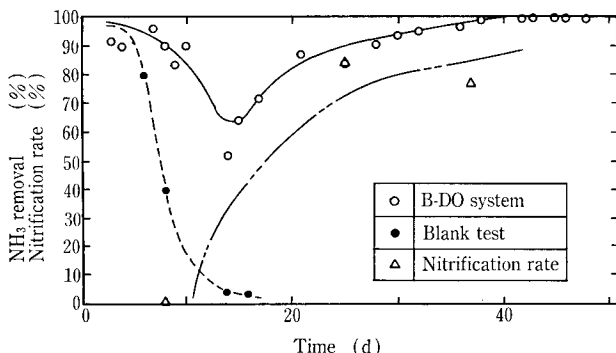
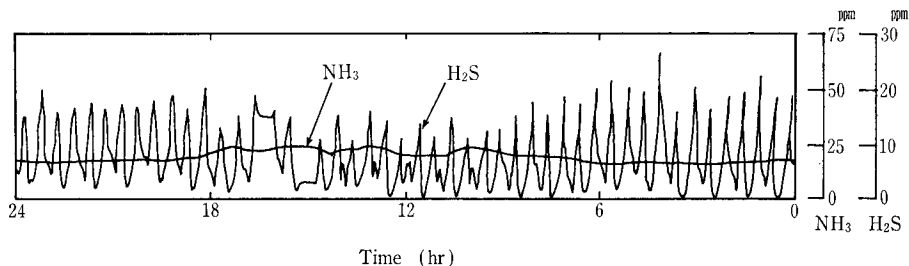


写真1
Photo. 1

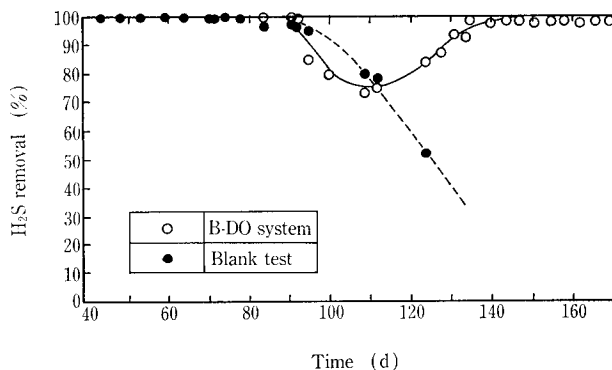


第8図 試験機フロー
Fig. 8 Schematic drawing of test equipment

第9図 汚泥貯留槽排ガス
NH₃、H₂S連続測定
Fig. 9 Result of measuring
NH₃ and H₂S in
waste gas from
sludge storage tank



第10図 B-D Oシステムによる NH₃ 除去
Fig. 10 NH₃ removal by B-DO system



第11図 B-D Oシステムによる H₂S 除去
Fig. 11 H₂S removal by B-DO system

3. 1 汚泥貯留槽排気ガスの脱臭

3. 1. 1 汚泥貯留槽排ガス原臭濃度連続測定

第9図に汚泥貯留槽排ガスの原臭 NH₃、H₂S 濃度の連続測定結果を示す。原臭濃度は、脱水工程の前処理として塩化第二鉄を投入しているため、H₂S の発生は少なく平均3~5 ppm、また、NH₃は20 ppm程度であった。NH₃、H₂S 共に昼夜を通してほぼ一定のパターンで変化しているが、特に、H₂S の変化に特長があり、約30分毎にピークを示した。このピークは攪拌機の起動時と一致しており、汚泥中に発生し蓄積していた H₂S が攪拌により排出されたものと考えられる。

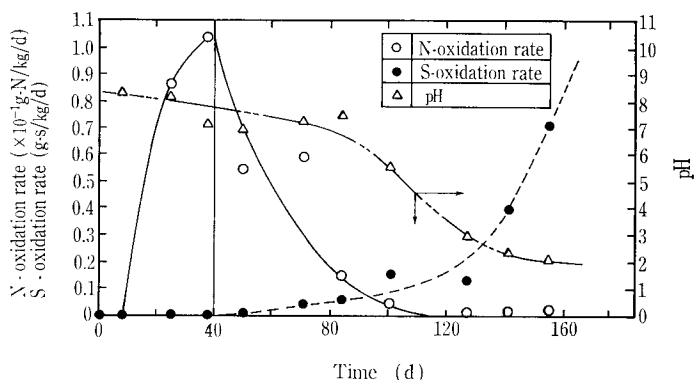
3. 1. 2 初期運転

1) NH₃ 除去について

第10図は、通気速度 L V を 0.1 m/s、散水を 1日4回 (合計 0.2 m³/m³/d)、充填層を 350 mm × 2 段にして処理した場合の NH₃ の処理結果である。ブランクテスト (散水をせず通気のみ) の吸着材は約2週間で破過した。一方、下水の三次処理水 (砂汚過水) を散水し微生物を着生させた生物脱臭カラムでは、吸着材が破過し始めてから微生物が十分に着生するまでの10日間程一時的に除去率が低下するが、運転開始後1カ月で95%以上の除去率を示した。NH₃ 生物除去の指標となる硝化率 (散水ドレン中酸化態窒素濃度 / 総無機態窒素濃度) は約3週間で80%程度まで上昇しており、この間に微生物の着生と馴養がほぼ完了したのと考えられる。

2) H₂S 除去について

H₂S は運転当初より99%以上の除去率が得られていたが、ブランクテストも破過していないことから、この時点 (運転1カ月) における除去は吸着材の吸着特性による除去と考えられる。



第12図 NおよびS酸化速度の経日変化
Fig. 12 Time courses of N and S biological oxidizing rate

3. 1. 3 高濃度 H₂S の除去

初期運転時は原ガス中の H₂S 濃度が低かったため、運転開始後40日目に H₂S を原ガスに注入し、原ガス H₂S 濃度を20~40 ppm に調節した。以後、この濃度範囲で H₂S の除去性能を検討した。

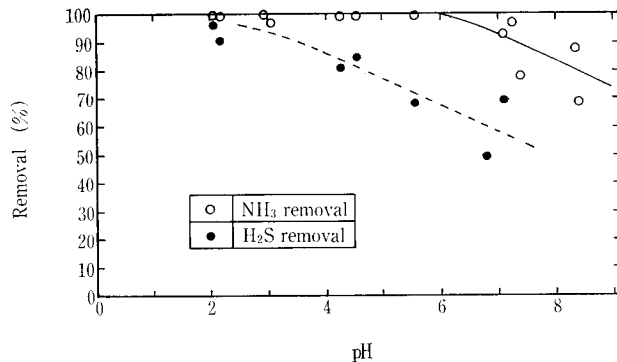
1) H₂S、NH₃ 除去機構

第11図に H₂S 注入後の H₂S 処理結果を示す。ブランクテストの吸着材は3カ月目頃に破過した。一方、生物脱臭カラムでは、一時的に除去率が70%程度まで低下するが散水量を調節することにより、95%以上の除去が可能となった。除去率の一時的な低下は NH₃ 除去にも認められたが、運転日数から考えて、微生物の着生、馴養は十分なされていると考えられるため、この除去率の低下は、むしろ微生物の活性に起因するものと考えられる。悪臭分解微生物の活性を示す最も簡単な指標として、散水ドレン中の酸化態窒素 (硝化細菌の活性の指標) および硫酸態硫黄 (硫酸化細菌の活性の指標) を定量し、1日当たり単位充填材重量当たりの生成量 (生物酸化速度) として表示し、その経日変化を第12図に示す。H₂S 注入後、S酸化

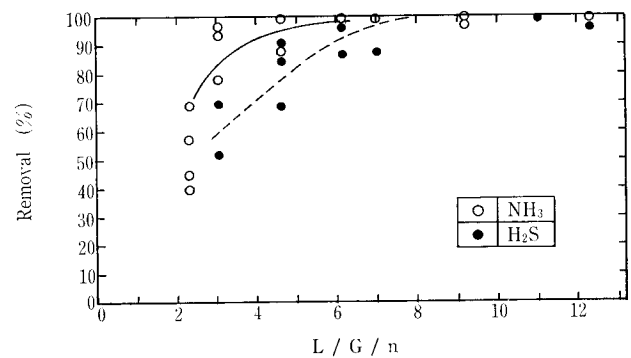
第 1 表 硫黄酸化細菌

Table 1 Organisms metabolizing sulfur and sulfur compounds

Part 12 Gram-negative chemolithotrophic bacteria	pH range										Temperature °C
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Genus 1 Thiobacillus thioparus						optimum 6.6-7.2					optimum 28
neapolitanus						growth 4.5-7.8 (10.0)					28
thiooxidans			2.0-3.5			6.2-7.0					8-37
denitrificans			0.5-6.0			3.0-8.5					28-30
ferrooxidans				2.5-5.8							10-37
novellus				1.4-6.0							15-20
intermedius								7.8-9.0			30
perometabolis								5.0-9.2			30
Genus 2 Sulfolobus			2.0-3.0								30
			0.9-5.8			2.8-6.8					70-75
Genus 3 Thiobacterium											55-85
Genus 4 Macromonas											
Genus 5 Thiovulum											
Genus 6 Thiospira											



第 13 図 散水ドレン pH と NH₃, H₂S 除去率の関係
Fig. 13 Relationship between drain pH and removal of NH₃ and H₂S



第 14 図 NH₃, H₂S 除去率に及ぼす散水量(L/G/n)の影響
Fig. 14 Effect of L/G/n on NH₃ and H₂S removal

速度が徐々に上昇するが、計画時の散水条件では、吸着材の再生は不十分となり、吸着材の破過にともない H₂S の流出が認められた。しかし、散水条件変更後 S 酸化速度が急激に上昇し、H₂S 除去率も 95 % 以上に回復した。これは、散水量増大により蓄積していた S 系成分が流出し、S 酸化細菌の活性が高められたためと推察される。一方、N 酸化速度は、初期は高い値を維持しているが、S 酸化細菌の生成する硫酸イオンによる pH 低下（充填材保持水中 pH は、散水ドレン pH よりかなり低くなっていると考えられる。）により、N 酸化細菌の生育が阻害されるため徐々に低下している。しかし、原ガス中の NH₃ は、S 酸化細菌の生成する硫酸を含む低 pH 水に化学吸収されるため NH₃ 除去率は高い値を維持していた。

2) pH の影響

第 13 図に散水ドレンの pH と H₂S 除去率の関係を示す。S 酸化細菌の活性が高く、散水ドレンの pH が低い (pH < 2) ほど、H₂S 除去率が高いことがわかる。また、NH₃ 除

去率も pH が低い（硫酸イオン濃度が高い）程高くなっている。一般に、生物脱臭では、悪臭成分の酸化により酸が生成され生物近傍の pH が低下 (pH 2 程度) するが、第 13 図の結果より、B-D-O システムでは pH が極端に低下しない限り、pH 調整の必要がないと判断された。

本実験においては、硫黄酸化細菌の分離同定は行っていないが、生育 pH、生育温度より第 1 表³⁾に示す *Thiobacillus thiooxidans* など、耐酸性の微生物が関与していると考えられる。

3) 散水量の影響

第 14 図に処理効率に及ぼす散水量の影響を示す。ここで、L は散水量 (ml/d)、G はガス風量 (m³/d)、n は散水回数 (1/d) である。負荷によっても影響されると考えられるが、本実験の負荷の範囲では L/G/n が 8 以上であれば 95 % 以上の除去が可能であった。

3. 2 污泥乾燥機スクラバー排ガスの脱臭

一般に、余剰下水汚泥の脱水ケーキを焼却処理する場

合、燃料費節約のため焼却炉廃熱を利用して汚泥の予熱乾燥が行われる。この時発生する臭気は悪臭8物質以外に、芳香族アミン、低級脂肪酸アルデヒド、有機酸などを含むと考えられ、活性炭吸着処理ではこれら他物質の吸着容量が小さいため短時間で破過する。そこで、活性炭吸着の前処理装置としてB-D-Oシステムの適用を検討した。

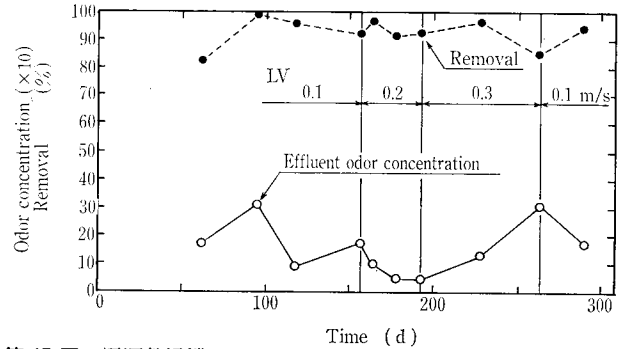
3. 2. 1 除去効率および設計LV

通気速度を0.1 m/s、散水量を0.1~0.2 m³/m³/d、充填層を400 mm×2段として処理した結果を第15図に示す。

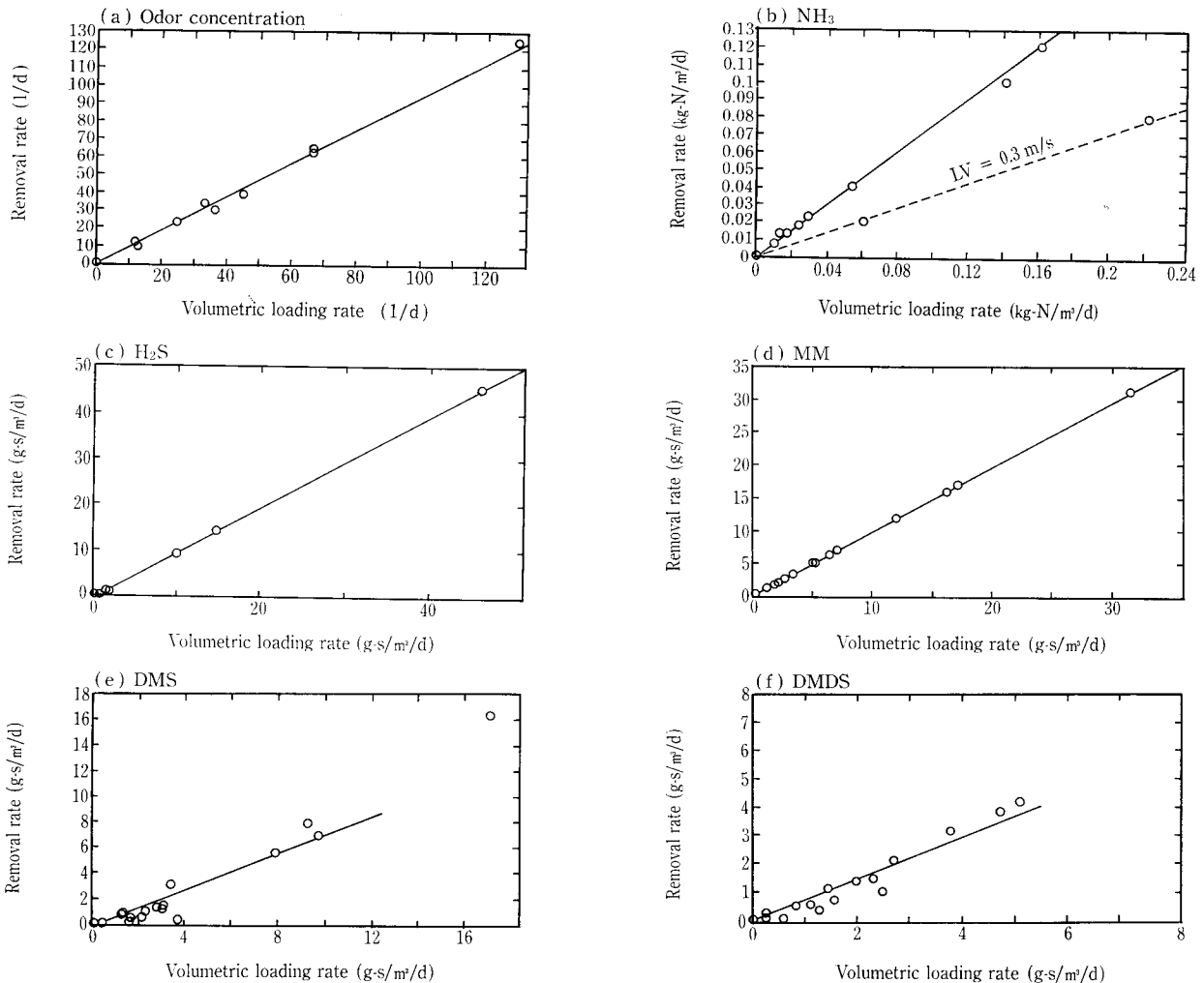
原ガス臭気濃度は5700~31000と大きく変動したが、処理ガス臭気濃度は比較的安定しており、ほぼ300以下(除去率80%)を満足した。本システムを活性炭吸着塔の前処理として用いた結果、活性炭の寿命は約4倍延命された。また、実験期間中LVを0.2または0.3 m/sに変化させて負荷を上昇させたが、臭気濃度除去率はほとんど低下することなく、ほぼ80%以上の除去率を示した。これは、主要悪臭成分が生物により分解除去されていることを示しており、本ガスを生物処理することの有効性が確認された。しかし、一般に生物難分解質といわれる⁴⁾DMS(硫化メチル:CH₃S)、DMDS(二硫化メチル:(CH₃)₂S₂)、特にDMSの除去が不安定で、臭気強度2.5を満足できな

かった。また、難吸着性成分のNH₃の除去がLVの上昇とともに低下しており、後続処理として吸着処理を行う場合、LVの上昇によりこれら臭気成分が吸着剤の負荷となり寿命が短命化すると推察される。

第16図(a)~(f)に各悪臭成分について容積負荷と除去速度の関係を示す。NH₃以外の成分において、両者の間に直線関係が認められ、LV=0.3 m/s以下の通気速度においては、吸着材吸着能よりも生物分解能が処理性能を決定し



第15図 汚泥乾燥機スクラパー排ガスの処理結果
Fig. 15 Results of treating waste gas from scrubber of sludge drying system



第16図 容積負荷と除去速度の関係 (a) 臭気濃度 (b) NH₃ (c) H₂S (d) MM (e) DMS (f) DMDS
Fig. 16 Relationships between biological removal rate and volumetric loading
(a) Odor concentration (b) NH₃ (c) H₂S (d) MM (e) DMS (f) DMDS

ていると考えられた。この直線関係より各悪臭成分の生物分解能を求めると、臭気濃度 85 %、 NH_3 70 %、 H_2S 90 %、MM(メチルメルカプタン： CH_3SH) 90 %、DMS 60 %、DMDS 70 %であった。ただし、 NH_3 のみはLVの影響を受け、LVを0.3 m/sに上げると除去速度は半減した。従って、本ガスを処理する場合のLVの上限は0.2 m/sと判断され、実際の処理においては、入口濃度の変動に対する処理の安定性も考慮して、設計LVを0.1m/sとするのが妥当であると考ええる。

3. 2. 2 圧力損失の変化

第17図に通気速度LVと圧力損失の関係を示す。充填材として1~5 mmの破碎状ゼオライトを混合しているため、圧損は3~8 meshの破碎炭とほぼ同じであった。また、約1年間の実験期間を通して目詰まりなどによる圧損上昇は認められなかった。

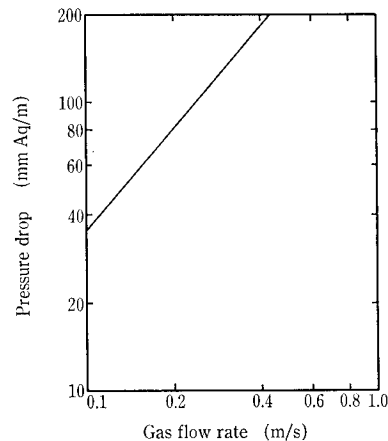
4. ま と め

充填層型高効率生物脱臭装置「B-DOシステム」の開発を行い次の成果を得た。

- (1) 生物付着担体として吸着材を用いることにより、 NH_3 、 H_2S を各々30~50 ppm含むガスをLV=0.05 m/s (SV=450/hr)の高速で処理することが可能となった。
- (2) 汚泥貯留槽排ガスの脱臭を行い、LV=0.1 m/s (SV=450/hr)で、 NH_3 、 H_2S を95%以上除去できた。この場合、充填層内pHは2以下であり、また、散水量はL/G/nが8以上であった。
- (3) 比較的脱臭の困難とされている汚泥乾燥機スクラバー排ガスを効率的に脱臭できた。臭気濃度除去率80%以上を達成するためのLVは0.1 m/s (SV=450/hr)であった。

む す び

以上、B-DOシステムの概念設計から小型カラムテストによる現地テストの成果までを紹介した。



第17図 B-DOシステム充填層圧力損失

Fig. 17 Relationship between pressure drop and flow rate

生物脱臭に関してはまだまだ未解明の部分が多く、完全に制御するには至っていないのが現状である。しかしながら、排水処理同様、下水、汚泥の臭気に対しても今後生物処理が主流になっていくと考えられるため、さらに積極的な研究開発が必要と考える。

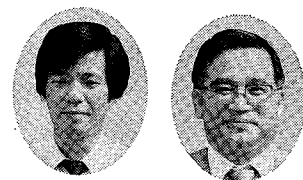
最後に、開発を進めるにあたり、貴重な助言を頂いた京都大学西田助教授および現地テストにあたり多大なご協力を頂きました関係部署各位に深く感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 西田耕之助ほか：PPM, vol. 17, No. 5 (1986), P. 38
- 2) 臭気対策研究協会：生物脱臭の基礎と応用 (1988), 臭気対策研究協会技術委員会生物脱臭部会)
- 3) 青木正信ほか：再生と利用, vol. 12, No. 46 (1989), P. 55
- 4) R. E. Buchanan et al.: Bergeys Manual of Determinative Bacteriology, 8th Ed., (1974), The william and wilkins Co., Baltimore

阪神水道企業団殿向 高度浄水処理実証プラントの概要

The Large Scale Experimental and Demonstrational Plant for Hanshin Water Supply Authority



(環)技術室
西尾 弘 伸
Hironobu Nishio
南家 捷 成
Toshinari Nanke

The large-scale experimental and demonstrational plant for Hanshin Water Supply Authority has been operated satisfactorily since March, 1989.

For the present, the following substances are removed enough by this advanced treatment process.

- 1) Odor-causing compounds
- 2) Organic substances which will cause trihalomethanes.
- 3) Heavy metals (Fe, Mn)

まえがき

近年になって、水道水源の多様化に起因する浄水の着臭（主に、夏期のかび臭）および微量有機塩素化合物（トリハロメタン等）などの水質問題がにわかにクローズアップされてきている。これらの問題に対処するために、新しい水処理プロセス（オゾン処理・活性炭処理）の開発、並びにこれらを取り入れた浄水プロセス全体の検討に関する調査研究が行われはじめています。

阪神水道企業団殿においては、'85年度よりオゾン・活性炭処理（日処理量：80 m³）の実験が行われており、これらの結果を総合的に評価し、『中オゾン＋流動層式活性炭＋中間塩素・再凝集池＋砂濾過』のフローを高度浄水処理の基本プロセスとして検討を行ってきた^{1,2)}。

当社においては、このフローによる高度浄水処理実証プラント（原水ベースで日量：2000 m³、処理水ベースで最大日量：1900 m³）を'89年3月に阪神水道企業団殿猪名川事業所内に納入した。以後順調に稼働しているため、この実証プラントの概要および処理効果について報告する。

1. 実証プラントの特長

第1図に実証プラントの全体配置図、第2図に実証プラントのフロー、写真1に実証プラントの全景を示す。

本実証プラントの特長として、

- 1) 受水槽と処理水槽を既存浄水場と同じ水位高低とし、

一連の処理プロセスを第3図に示すように自然流下で行う。

- 2) 自然流下で行うために、活性炭処理は、通常用いられている固定層式ではなく流動層式とし、通水速度（Lv）を10 m/h（I系）、15 m/h（II系）とする。

この活性炭処理を流動層式にすることによるメリットとしては、

- (1) 圧力損失が少ない。
- (2) オゾンの大気揮散がない。（活性炭に接触するまで自由水面が存在しない。）
- (3) 逆洗水が不要（水洗浄にはオゾン処理水を使用）となり、逆洗貯槽、排水渠などが不要となる。
- (4) 逆洗などによる活性炭の摩耗減少分を年間20%程度補充することで生物効果と吸着効果の共存が可能である。
- (5) 活性炭層内に気泡が発生しないため、これによる短絡流は生じない。
- (6) 小粒径の石炭系破砕炭が使用できるので活性炭の表面積が大きくとれ、生物効果がより期待できる。などが上げられる³⁾。

- 3) 沈殿池は傾斜管タイプを採用している。これに、高度浄水処理プロセスを導入する際、通常は新たに用地を必要とするが、現状では用地取得が難しいため、現有沈殿

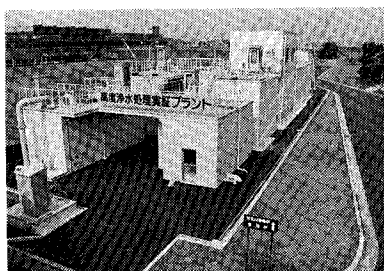
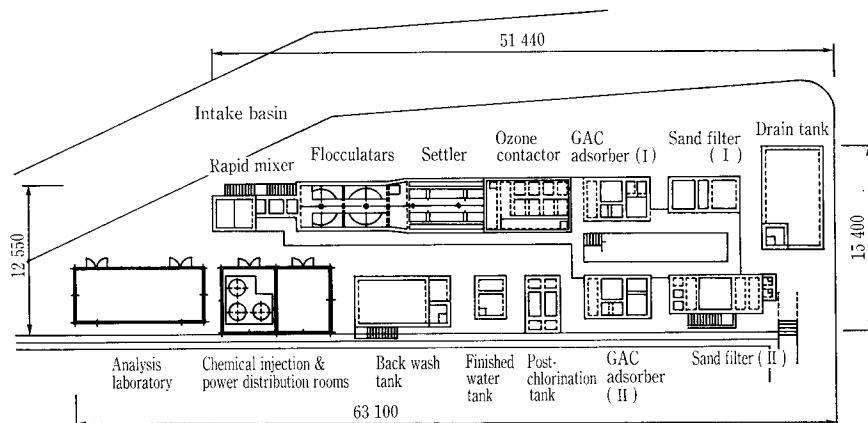


写真1 実証プラント

Photo.1 The large scale experimental and demonstrational plant



第1図 全体配置図（阪神水道企業団殿実証プラントパンフレットから引用）
Fig. 1 Plan view of the large scale experimental and demonstrational plant

池（横流式、滞留時間約 4 hr）の形態を傾斜管式（滞留時間：約 1 hr）に改造・縮小し、各高度浄水プロセスを収めるスペースを見出すためである。

4) 活性炭処理後に 2 度目の凝集（再凝集）を行うことにしている。これは、活性炭層から漏出する粒子成分（微粉炭、生物など）を後段の砂濾過で完全に抑止するためである。

5) 本実証プラントの運転データは、プロセスモニタ (PMX-98) で一括集中管理を行っている。(写真 2)

2. 実証プラント設備諸元

次に、本実証プラントの諸元を示す。

2.1 受水槽

形式：鉄筋コンクリート造り開放角槽
 内矩寸法：2 350^W × 3 000^L × 5 300^{WD} × 6 000^D
 有効容量：37.37 m³
 滞留時間：26.9 min（日処理量 2 000 m³ に対して）

2.2 急速混和池

形式：鉄筋コンクリート造り開放角槽
 内矩寸法：1 200^W × 1 200^L × 3 000^{WD} × 3 300^D
 有効容量：4.32 m³
 滞留時間：3.11 min（日処理量 2 000 m³ に対して）

2.3 凝集フロック形成池

形式：鉄筋コンクリート造り開放角槽

内矩寸法：3 500^W × 3 500^L × 1 800^{WD} × 2 100^D
 有効容量：44.1 m³
 滞留時間：31.8 min（日処理量 2 000 m³ に対して）

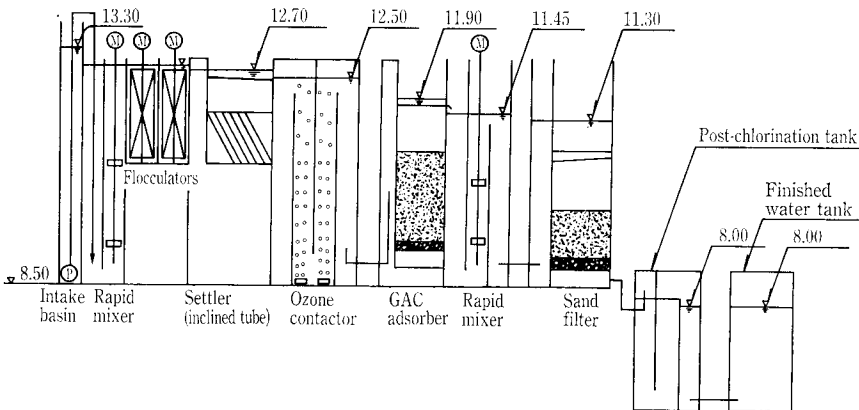
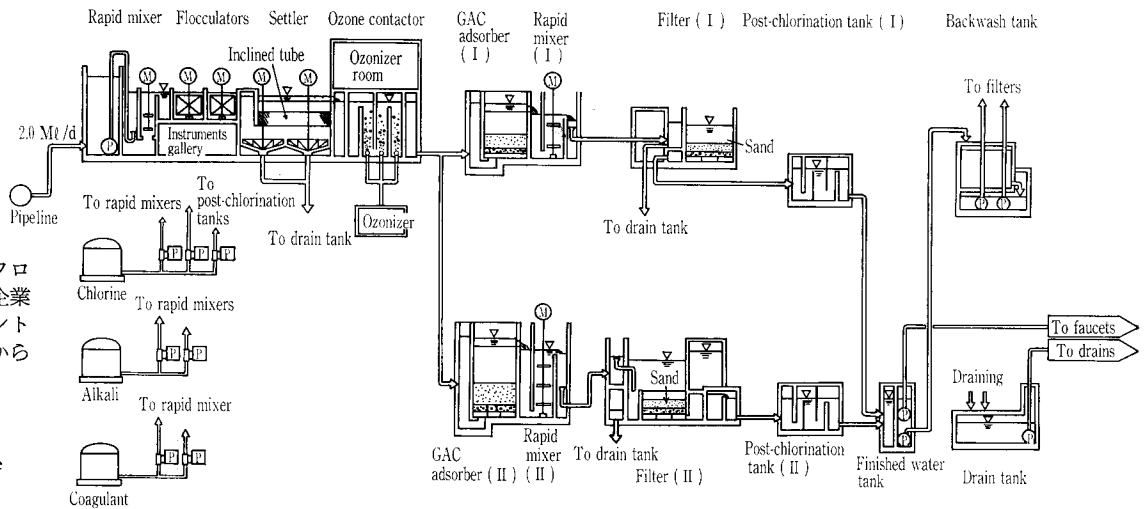
2.4 傾斜管式沈殿池

形式：鉄筋コンクリート造り開放角槽
 内矩寸法：3 500~3 950^W × 7 900^L × 3 500^{WD} × 4 500^D
 有効容量：105.3 m³
 傾斜管設置面積：24.49 m²
 傾斜管通過時間：15.3 min
 傾斜管上昇流速：56.7 mm/min
 表面流速：3.4 min（日処理量 2 000 m³ に対して）
 滞留時間：75.7 min

2.5 オゾン接触・反応槽

形式：鉄筋コンクリート造り密閉槽
 内矩寸法：（接触槽）900^W × 1 350^L × 3 800^{WD} × 4 300^D × 3槽
 （反応槽）900^W × 1 200^L × 3 800^{WD} × 4 300^D × 3槽
 800^W × 1 200^L × 3 800^{WD} × 4 300^D × 2槽
 有効容量：（接触槽）13.85 m³
 （反応槽）19.61 m³
 滞留時間：（接触槽）10.1 min

第 2 図
 実証プラントフロー（阪神水道企業
 団殿実証プラント
 パンフレットから
 引用）
 Fig. 2
 Schematic
 diagram of the
 plant



第 3 図 実証プラント水位高低^{4),5)}
 Fig. 3 Water level of the plant

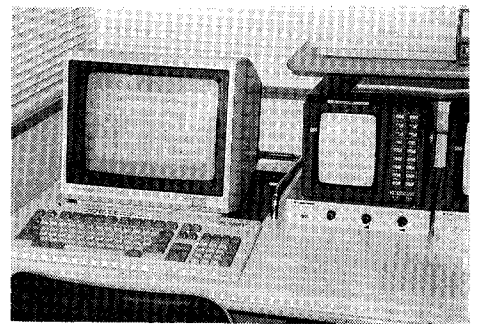


写真 2 プロセスモニタ (PMX-98)
 Photo.2 Process monitor

写真 3

オゾン発生機
(360g-O₃/h)

Photo. 3

Ozone generator
(360g-O₃/h)

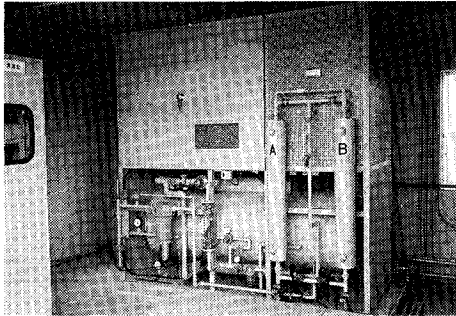
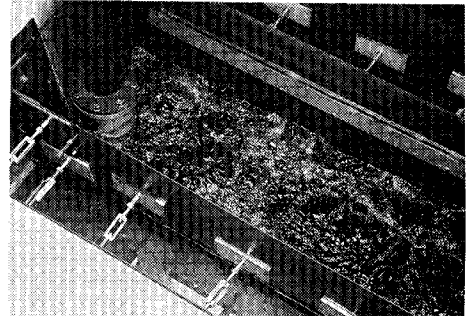


写真 4

活性炭層の気
水洗浄

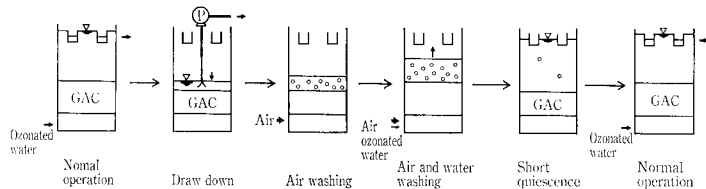
Photo. 4

Air and water
washing



第 4 図 活性炭槽の洗浄工程³⁾

Fig. 4 Washing process of
the GAC adsorber



(日処理量1980 m³に対して)
(反応槽) 14.3 min
(日処理量1980 m³に対して)

(Ⅱ系) 9.98 hr⁻¹
(日処理量 1190 m³に対して)

2. 6 オゾン発生装置

(オゾン発生機) (写真 3)

放電方式: 円管多管式無声放電方式

オゾン発生量: 360 g-O₃/hr

オゾン濃度: 20 g-O₃/Nm³

最大印加電圧: 7.2 KV

放電電力: 5.69 kW

冷却方式: 水冷方式

(オゾン注入方式)

オゾン注入率: 通常 2 ppm (最高 4.5 ppm)

オゾン注入方式: 散気板 (細孔径 50 μm) による
散気方式

(排オゾン処理方式)

処理方式: 排オゾン分解塔による活性炭接触
分解方式

2. 7 流動層式活性炭槽

形式: 鉄筋コンクリート造り密閉角槽

内矩寸法: (Ⅰ系) 1840^W × 1800^L × 3200^H
~3400^{WD} × 4500^D

(Ⅱ系) 1840^W × 1800^L × 4900^H
~5100^{WD} × 6500^D

有効容量: (Ⅰ系) 10.60~11.26 m³

(Ⅱ系) 16.22~16.89 m³

使用活性炭: 流動層用石炭系破碎炭

粒 径: (Ⅰ系) 25~50 mesh

(Ⅱ系) 20~50 mesh

充填層高: (Ⅰ系) 1 m

(Ⅱ系) 1.5 m

滞留時間: (Ⅰ系) 19.3~20.5 min

(日処理量 790 m³ に対して)

(Ⅱ系) 19.63~20.44 min

(日処理量 1190 m³ に対して)

通水速度: (Ⅰ系) 9.94 m/h

(日処理量 790 m³ に対して)

(Ⅱ系) 14.97 m/h

(日処理量 1190 m³ に対して)

空間速度: (Ⅰ系) 9.91 hr⁻¹

(日処理量 790 m³ に対して)

洗浄方法: 有孔ブロックによる空気洗浄, 気水洗浄
を 1 日 1 回行う。(洗浄工程を第 4 図に,
写真 4 に気水洗浄を示す。)

2. 8 中間塩素・再凝集池

形式: 鉄筋コンクリート造り開放角槽

内矩寸法: (Ⅰ系) 1700^W × 1700^L × 2950^{WD} × 4500^D

(Ⅱ系) 1700^W × 1700^L × 4400^{WD} × 6500^D

有効容量: (Ⅰ系) 8.53 m³

(Ⅱ系) 12.72 m³

滞留時間: (Ⅰ系) 15.5 min

(日処理量 790 m³ に対して)

(Ⅱ系) 15.39 min

(日処理量 1190 m³ に対して)

2. 9 砂汙過池

形式: 鉄筋コンクリート造り開放角槽

(Ⅰ系) 流入水位制御型

(Ⅱ系) 自然平衡型

内矩寸法: (Ⅰ系) (汙過室) 1860^W × 2400^L

× 2950^{WD} × 3500^D

(Ⅱ系) (汙過室) 2760^W × 2700^L

× 4000^{WD} × 5500^D

汙過面積: (Ⅰ系) 4.464 m²

(Ⅱ系) 7.452 m²

汙過速度: (Ⅰ系) 通常 141.1 m/d

最高 161.3 m/d

(Ⅱ系) 通常 139.6 m/d

最高 159.7 m/d

2. 10 後塩素接触槽

形式: 鉄筋コンクリート造り密閉角槽

内矩寸法: 1000^W × 3700^L × 2350^{WD} × 3000^D × 2槽

有効容量: 16.72 m³

滞留時間: (Ⅰ系) 通常 18.0 min 最小 15.7 min

(Ⅱ系) 通常 10.9 min 最小 9.5 min

2. 11 処理水槽

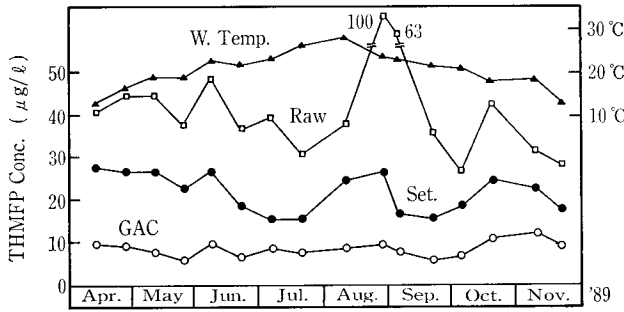
形式: 鉄筋コンクリート造り密閉槽

内矩寸法: 2000^W × 3000^L × 3300^{WD} × 4100^D

有効容量: 18.48 m³

滞留時間: 通常 15.9 min

(日処理量 1670 m³ に対して)



第5図 トリハロメタン生成能(THMFP)の経日変化⁵⁾
Fig. 5 Variation of THMFP

最小 13.9 min
(日処理量 1910 m³ に対して)

2.12 洗浄水槽

形式: 鉄筋コンクリート造り密閉角槽
内寸法: (上部) 5 600^W × 3 600^L × 4 000^{WD} × 4 500^D
(下部) 7 400^W × 3 600^L × 500^{WD} × 1 200^D
有効容量: (上部) 80.64 m³
(下部) 13.32 m³

2.13 排水槽

形式: 鉄筋コンクリート造り密閉角槽
内寸法: 4 500^W × 8 000^L × 1 200^{WD} × 1 900^D
(一部 3 400^D)
有効容量: 43.2 m³

2.14 薬注設備

1) 凝集剤

貯槽: 3.6 m³ φ1 600 × 2 000^{SH} FRP
注入ポンプ: 直動ダイヤフラム型 3台

2) アルカリ剤

貯槽: 3.6 m³ φ1 600 × 2 000^{SH} FRP
注入ポンプ: 直動ダイヤフラム型 3台

3) 塩素剤

貯槽: 3.6 m³ φ1 600 × 2 000^{SH} FRP
注入ポンプ: 直動ダイヤフラム型 5台

2.15 電気計装設備

- (1) 濁度計: 表面散乱形 3台
- (2) 色度計: 単光路単波長方式 2台
- (3) pH計: ガラス電極式 5台
- (4) 伝導度計: 2台
- (5) 流量計: 電磁流量計 4台
- (6) 遊離残留塩素計: 有試薬式 3台, 無試薬式 3台
- (7) 総残留塩素計: 有試薬式 3台
- (8) オゾン濃度計: 紫外線吸収式気相用 1台, 液相用 1台
- (9) 活性炭流動界面検出装置: 超音波方式

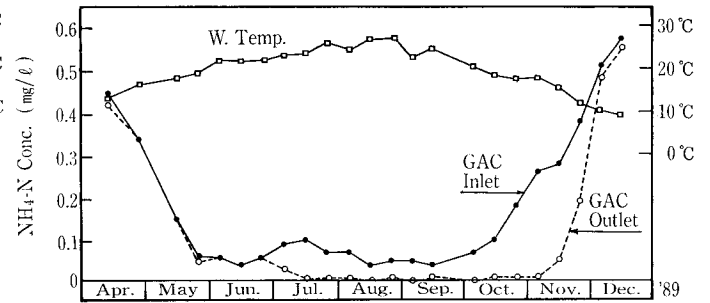
3. 現在までの処理効果⁴⁾

次に, '89年4月以降の本実証プラントにおける処理効果について述べる。

3.1 かび臭物質の除去効果

'89年6月の淀川原水着臭時(自然発臭)に行ったかび臭物質(2MIB)の測定結果は, 原水 31 ng/ℓ, オゾン処理水 4 ng/ℓ, 最終処理水 0 ng/ℓであり, オゾン・活性炭処理で完全に除去されていた。

3.2 微量有機塩素化合物(トリハロメタン生成能)の除去効果



第6図 アンモニア性窒素の経日変化⁵⁾
Fig. 6 Variation of NH₄-N

第5図にトリハロメタン生成能(THMFP: 24時間値)の経日変化を示す。THMFPは, プロセス全体として, 79%の除去率となっている。その内訳は原水に対して洗殿処理で50%, オゾン処理で6%, 活性炭処理で, 23%となっている。活性炭処理水のTHMFPの平均値は9 µg/ℓであり, 現在のところかなり低いレベルまで低減されている。これらは, 本実証プラントが通水初期のため活性炭の吸着による効果大きいことによると考えられる。

3.3 アンモニア性窒素の除去効果

本フローにおいては, アンモニア性窒素はオゾン処理工程まではほとんど除去されないが, 活性炭槽での生物効果による低減(硝化)は期待できる。第6図に, 活性炭槽におけるアンモニア性窒素の除去性を示す。通水初期には全く除去されていないが, 通水後80日目頃から低減(硝化)が確認され始めた。しかし, 冬期に入り, 水温15 °C以下になると除去率が低下し始め, 水温10 °C以下ではほとんど除去されなくなった。今後, 原水のアンモニア性窒素濃度が高くなる冬期に対して, 活性炭槽における硝化について, 検討を進める必要がある。

3.4 鉄, マンガンの除去効果

活性炭処理後に, 不連続点塩素処理を行い, 遊離塩素を保持した状態で砂ろ過を行っているため, ほぼ完全に除去されている。

むすび

以上, 阪神水道企業団殿納入の高度浄水処理実証プラントの概要について述べた。近年問題になっている, かび臭および微量有機塩素化合物などについては, 現在のところ良好に処理されており, 今後実設備の設計諸元の決定, 運転維持管理法の確立が本実証プラントにおける課題になるものと思われる。なお, 水質データなどについては, 阪神水道企業団殿が水道研究発表会において報告済みの内容を引用し紹介した。

【参考文献】

- 1) 佐々木隆ら: 新しい浄水システムに関する一考察, 一オゾン, 活性炭流動層および浮上分離の導入—第40回全国水道研究発表会講演集(1989)
- 2) 百家信和ら: 中間オゾン, 活性炭流動層による高度処理実験(Ⅱ)—システム特性の総括と実験規模の拡大—, 第40回全国水道研究発表会講演集(1989)
- 3) 佐々木隆ら: 粒状破碎炭を用いた流動層吸着装置, 第41回全国水道研究発表会講演集(1990)
- 4) 花元隆司ら: 中間オゾン, 活性炭流動層による高度処理実験(V)—実証プラントを用いた調査—, 日本水道協会関西地方支部第33回研究発表会概要集(1989)
- 5) 表義雄ら: 中間オゾン, 活性炭流動層による高度処理実験(Ⅲ)—実証プラントを用いた調査—, 第41回全国水道研究発表会講演集(1990)

固定床式嫌気性反応槽の流動特性

Fluid Characteristics in a Fixed-Bed Anaerobic Reactor



(環)技術室
枅 田 耕 平
Kohei Masuda
浦 上 研 二
Kenji Urakami
技術開発本部
宝 月 章 彦
Akihiko Hogetsu

The flow pattern in a fixed-bed reactor is very important to clarify existence of dead space and short circuit flow in a reactor. While direct and accurate measurement of flow patterns takes extraordinary manpower to collect the data, a numerical simulation of fluid analysis has been realized by a computer. The simulation by a commercial fluid analytical software "STREAM" demonstrate a good fit to the data obtained from a small pilot scale unit. This report is described about the relationship between the void volume ratio and the configuration of reactor, average flow rate and length of weir of a fixed-bed type anaerobic bio reactor.

まえがき

固定床式嫌気性反応槽のフローパターンを知ることは、処理効率を考えるうえで、槽内のデッドスペースやショートパスの有無を推定する手段にもなり、装置の設計にとって重要であると考えられる。

しかし、反応槽内のフローパターンに関しては、これまで実験的にも、モデル解析的にも必ずしも明確にされていない。これは反応槽内に充填材が存在するために物理的に実測が困難なことによる。

幸い近年のコンピュータの発達により、流体解析に関する種々のプログラムが開発され、数値シミュレーションが可能になった。

そこで、今回、当社の固定床式嫌気性反応槽を対象として、流体解析プログラム "STREAM"¹⁾ を用いて、槽内の流動解析を行った。

その結果小型実験装置により得られたデータと "STREAM" を用いた数値シミュレーションの結果から数値解析は実際のフローパターンを良く表現していることが確認された。そこで、実装置規模の反応槽内のフローパターンを数値解析から求め、槽内平均流速・槽形状・越流堰長さ・充填材充填後の反応槽の空隙率とフローパターンに及ぼす影響について解析を行ったので、その結果を次に報告する。

1. 基礎方程式

固定床式嫌気性反応槽内のフローパターンの解析を行うため、流体質量の保存式と流体運動量の保存式すなわちなビエ・ストークスの式を用いて、コンピュータによる数値解析を行った。

流体質量の保存式

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

流体運動量の保存式

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial u_j u_i}{\partial x_j} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \cdot \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + f_i \quad (2)$$

(1)(2)式の添字は、Einsteinの総和規約に従うものとする。差分化には移流項は上流差分、時間については後退差分とし、計算は半陰解法を用いた。

ここで "STREAM" で計算を行うために必要な項目である充填材による抵抗係数は次式²⁾で求めた。

$$Cd = 4 \cdot f \cdot L / dv \quad (3)$$

$$f = \frac{75}{Re_v} \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + 0.875 \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \quad (4)$$

(1)(2)式を用いて数値解析を行った結果より、ある流速以下となる部分をデッドスペースと定義し、それが全体に占める割合を求めた。

またデッドスペースは、平均流速(u)、槽形状(H/D)越流堰長さ(D/堰長さ)、充填材および付着汚泥による反応槽内の空隙率(ϵ_0)、充填材形状により影響を受けるものとし、その関係は無次元式で表示される。

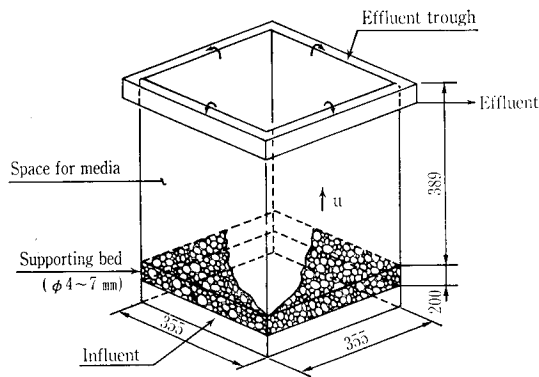
$$Vd = \alpha \cdot (Vde)^a \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^b \cdot \left(\frac{u^2}{g \cdot D}\right)^c \cdot \left(\frac{D}{B}\right)^e \quad (5)$$

$$Vde = 1 - \epsilon_0 \quad (6)$$

上式で、反応槽内のデッドスペースすなわち Vd は、数値解析により求めた流れによるデッドスペースと充填材および付着汚泥が槽内に占める割合を足し合わせたものと定義する。

ここに、

- x : 位置座標(m)
- u : x 方向の流速(m/s)
- t : 時間(s)
- ρ : 流体密度(kg/m³)
- ν : 動粘性係数(m²/s)
- f_i : 体積力(m/s²)



第1図 小型実験装置
Fig. 1 Configuration of test plant

- P : 流体の圧力(N/m²)
- f : 摩擦係数(-)
- Rev : レイノルズ数(-)
- ε : 充填材の空隙率(%)
- Vd : デッドスペース容量割合
- Vde : 充填材および付着汚泥による体積占有率(%)
- H : 反応槽高さ(m)
- Cd : 充填材の抵抗係数(-)
- D : 反応槽径(m)
- L : 充填層高(m)
- B : 堰長さ(m)
- dv : 充填材の相当直径(m)

2. 数値解析結果の実験による確認

小型実験装置を用いて、コンピュータによる数値シミュレーションを実装置レベルへ適応できるかどうかを確認するために、実験から得られたデータと数値シミュレーションから得られたフローパターンとの比較を行った。

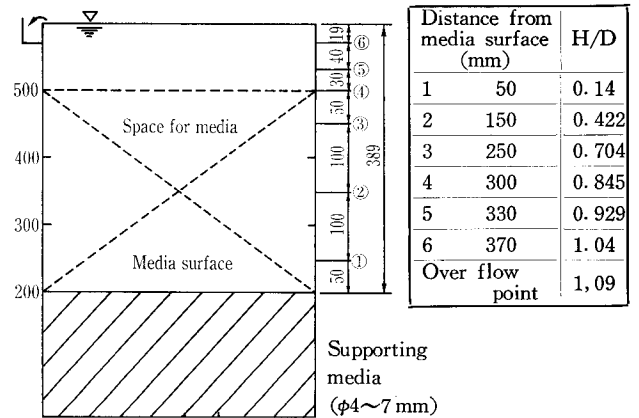
2.1 実験装置及び実験方法

反応槽内の流速分布を調べるために、第1図に示すとおり、355 mm^u × 355 mm^w × 有効水深 389 mm^Dの透明塩ビ製の小型実験装置を製作した。底部に支持材(径4~7 mmの汙材)200 mm^D 充填した。

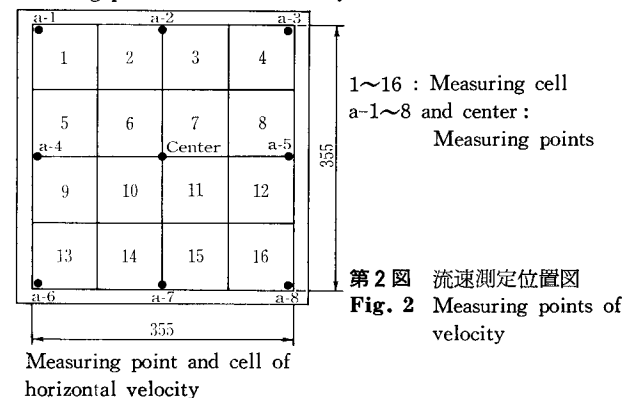
槽内に何も充填しない場合と充填材(ビオレット65#)を260 mm^D 充填した場合の槽内各点の流速を測定範囲0~60 mm/sec サーマル式微流速計(計測技研(株)製)を用いて測定した。槽内の流れは、アップフローで平均流速U=8.8 mm/secとした。但し水温は10 °Cであった。測定点は第2図に示す。水平方向の1~16のエリア、a-1~8および中央の計25カ所と垂直方向の7カ所の計175カ所の流速を測定した。

2.2 実験結果と数値シミュレーションの比較

実験結果より求められた各点の流速を更に(1, 4, 13, 16), (2, 3, 5, 6, 8, 9, 12, 14, 15), (6, 7, 10, 11), (a-1, 3, 6, 8), (a-2, 4, 8, 7) および Center の6つのブロックにまとめて、それぞれのブロックごとに流速を補正した。補正された流速を用いて、反応槽内に充填材を充填していない場合のフローパターンを第3図に、また充填材を充填した場合のフローパターンを第4図に示す。



Measuring point of vertical velocity



第2図 流速測定位置図
Fig. 2 Measuring points of velocity

Measuring point and cell of horizontal velocity

また小型実験装置と同じ条件の下でコンピュータによる数値解析を行い槽内のフローパターンを求めた。第5図に充填材を充填しない場合のフローパターン図を、第6図に充填材を充填した場合のフローパターン図を示す。特に充填材のない場合、槽内のフローパターンは、槽底部においては流速のバラツキが小さく上部になるに従って流速のバラツキが大きくなることから、実測値とシミュレーション結果とが非常に近似している。このことより、フローパターンを求めるためにコンピュータによる数値シミュレーションが近似的に適用できると考えた。

数値シミュレーションによるフローパターンの流速分布の計算例を第7図に示す。流速は平均流速の±30%以内に多く分布している。今、槽内平均流速の30%以下となる容量を流れによるデッドスペースと仮定し、全槽容量に対し何割にあたるかを次に求めることとした。

3. 大型装置(実装置レベル)の数値シミュレーション

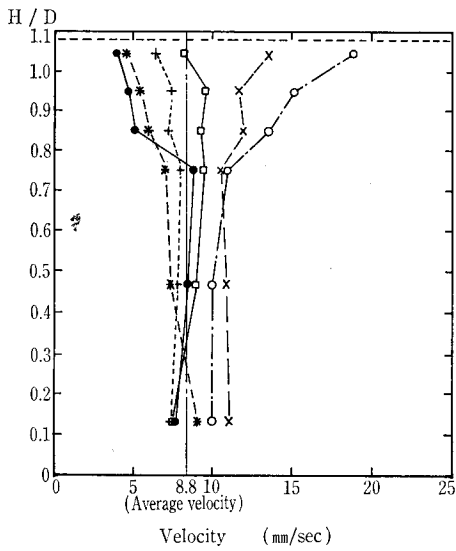
小形装置の結果よりコンピュータを用いた数値シミュレーションが適用できることが確認されたので、実装置スケールの槽内フローパターンの解析を行い、その結果よりデッドスペース容量割合Vdの計算を行った。

またスケールアップした場合のVdに影響を及ぼす因子すなわち槽形状H/D, 平均流速u(u²/g·D), 堰負荷D/B空隙率ε₀について検討を行った。

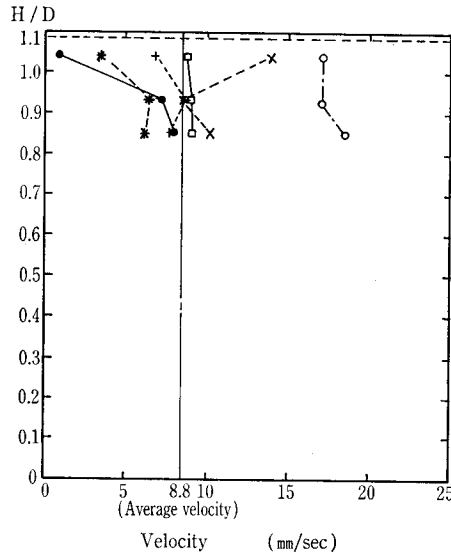
3.1 計算結果と考察

3.1.1 槽形状H/Dの影響

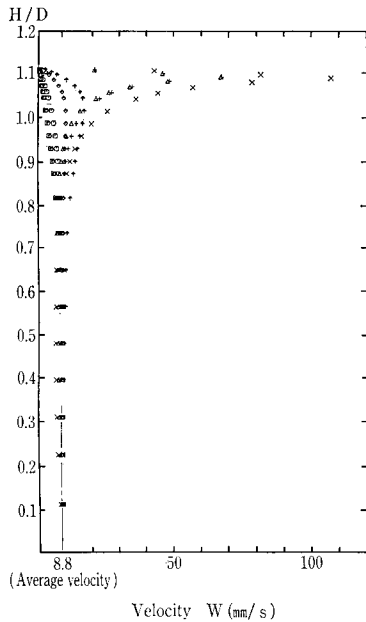
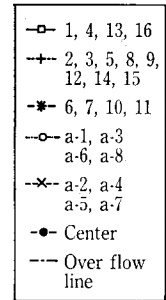
第1表に空隙率, 平均流速, 越流堰長一定の条件において槽形状すなわちH/Dを変えて計算したVdの値を示す。



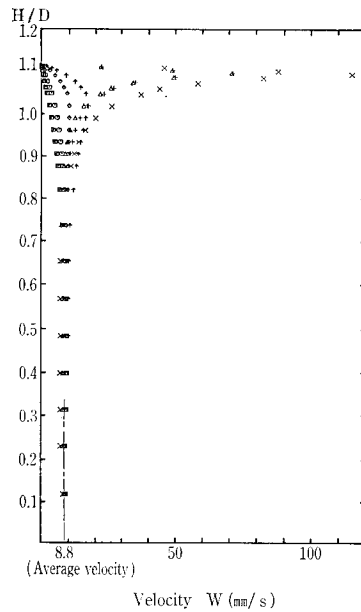
第3図 実測フローパターン図 (充填材なし)
Fig. 3 Flow pattern in reactor without media



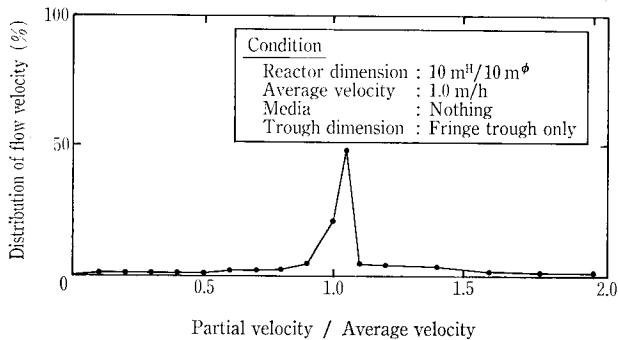
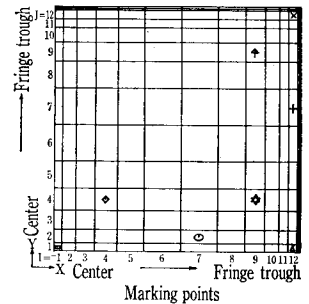
第4図 実測フローパターン図 (充填材あり)
Fig. 4 Flow pattern in reactor with media



第5図 コンピュータによるフローパターン図 (充填材なし)
Fig. 5 Flow pattern in reactor without media by computer simulation



第6図 コンピュータによるフローパターン図 (充填材あり)
Fig. 6 Flow pattern in reactor with media by computer simulation



第7図 流速分布
Fig. 7 Distribution of flow velocity

第1表 H/Dの影響
Table 1 Effect of H/D ($\epsilon=0.8$ const. condition)

		Average velocity		
		0.2 m/h	0.5 m/h	1.0 m/h
Reactor dimensions				
Vd	2.5 m ^H /10 m ^φ H/D	20.5 %	20.3 %	20.5 %
	5 m ^H /10 m ^φ H/D	20.5 %	20.4 %	20.5 %
	10 m ^H /10 m ^φ H/D	20.5 %	20.2 %	20.2 %

第2表 平均流速の影響

Table 2 Effect of average velocity ($\epsilon=0.8$ const. condition)

Average velocity	Reactor dimensions	5 m ^H /5 m ^φ H/D	10 m ^H /10 m ^φ H/D	15 m ^H /15 m ^φ H/D
	Vd	0.2 m/h	20.2 %	20.2 %
	0.5 m/h	20.2 %	20.2 %	20.3 %
	1.0 m/h	20.2 %	20.2 %	20.2 %

第4表 空隙率εによる影響

Table 4 Effect of void volume ratio

ε	0.9	0.85	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2
Vd	10.2 %	15.2 %	20.2 %	30.1 %	40.02 %	50.02 %	60.01 %	70.01 %	80.01 %
Vd by flow velocity effect	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.1 %	0.02 %	0.02 %	0.01 %	0.01 %	0.01 %

Condition
 Average velocity: 1.5 m/h
 Reactor dimension (H/D):
 10 m^H/10 m^φ
 Trough dimension:
 Fringe trough only

(5)式と第1表からべき乗bは0となり、次の式が成り立つ。

$$Vd = \alpha_1 \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^b = \alpha_1 \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^0 \quad (7)$$

以上の結果より、槽形状はVdに影響しない。

3.1.2 平均流速の影響

第2表に空隙率、槽形状、堰負荷一定の条件において平均流速uを変えて計算したVdの値を示す。(5)式と第2表からべき乗cは0となり、下記の式が成り立つ。

$$Vd = \alpha_2 \cdot \left(\frac{u^2}{g \cdot D}\right)^b = \alpha_2 \cdot \left(\frac{u^2}{g \cdot D}\right)^0 \quad (8)$$

以上の結果より、平均流速0.2~1.0 m/hではVdに影響しない。

3.1.3 越流堰長の影響

第3表に空隙率、槽形状、平均流速一定の条件において越流堰長を変えて計算したVdの値を示す。(5)式と第3表からべき乗eは0となり、下記の式が成り立つ。

$$Vd = \alpha_3 \cdot \left(\frac{D}{B}\right)^e = \alpha_3 \cdot \left(\frac{D}{B}\right)^0 \quad (9)$$

以上の結果より、越流堰長はVdに影響しない。

3.1.4 空隙率の影響

第4表より、槽形状、平均流速、堰負荷一定の条件において空隙率を変えて計算を行い、Vdに対する影響を検討した結果、空隙率自体が影響する。ここで、槽内の流れによるVdに及ぼす影響に注目すると、空隙率の減少に伴い平均流速が増加することによって、むしろ流れによるデッドスペースは減少する結果となる。しかし、流れによるデッドスペースの絶対値が空隙率εから求められるVdeの値と比較して無視できるほど小さいため、下記の関係が成り立つ

$$Vd = \alpha_4 \cdot (Vde)^a = (Vde)^{1.0} = (1 - \epsilon_0)^{1.0} \quad (10)$$

以上の結果より空隙率が直接Vdに影響を与える因子で

第3表 堰長さの影響

Table 3 Effect of weir length ($\epsilon=0.8$ const. condition)

Average velocity	1.0 m/h	1.0 m/h	1.0 m/h
	Reactor dimensions	5 m ^H / 5 m ^φ H/D	10 m ^H / 10 m ^φ H/D
Trough dimension			
Vd	20.2 %	20.2 %	20.2 %
	20.2 %	20.1 %	20.0 %

あることが判明した。

(5)~(10)式よりVdは、槽形状、越流堰長および平均流速には、ほとんど影響されずVdすなわち(1-ε₀)に比例することが判明した。以上の関係を次に示す。

$$\begin{aligned} Vd &= (Vde)^{1.0} \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^0 \cdot \left(\frac{u^2}{g \cdot D}\right)^0 \cdot \left(\frac{D}{B}\right)^0 \\ &= (1 - \epsilon_0)^{1.0} \cdot \left(\frac{H}{D}\right)^0 \cdot \left(\frac{u^2}{g \cdot D}\right)^0 \cdot \left(\frac{D}{B}\right)^0 \\ &= 1 - \epsilon_0 \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、Vdに影響を及ぼす因子を確かめるために求めたフローシート図の代表例を第8図(a)~(k)に示す。

第8図(a)~(c)には槽形状の影響を、第8図(d)~(f)には平均流速の影響を、第8図(g)~(i)には空隙率の影響を求めるためのフローパターン図を、第8図(j),(k)には越流堰長の影響をそれぞれ示す。ここで、槽内のフローパターンを比較し易くするために縦軸に全槽高(オーバーフロー位置)H=1となるようにh/H(hはある水深を表わす)で表示した。

むすび

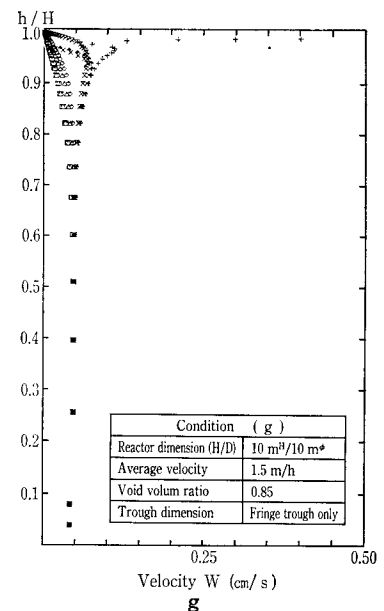
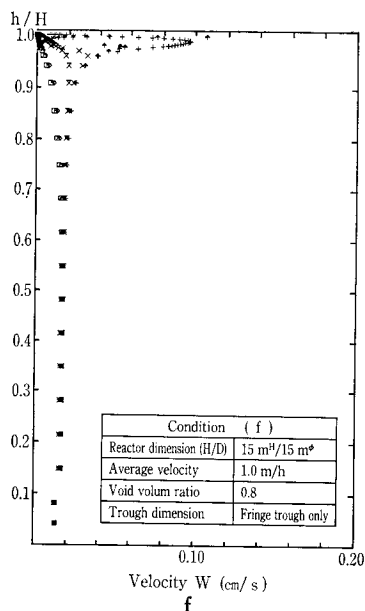
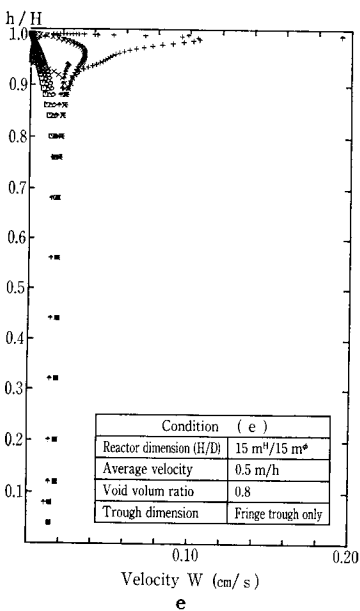
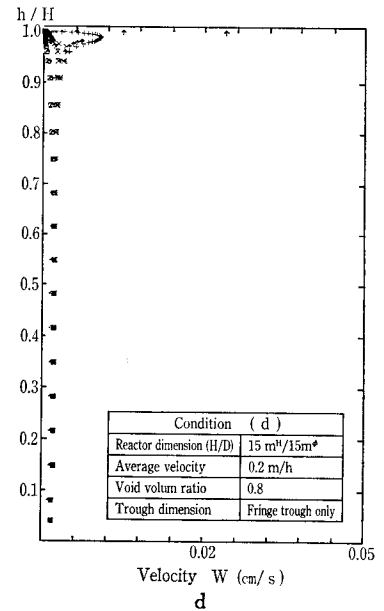
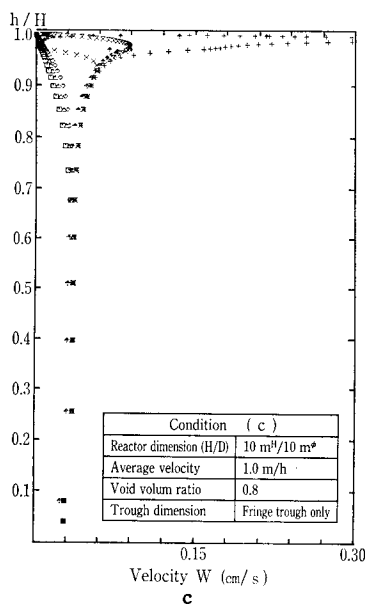
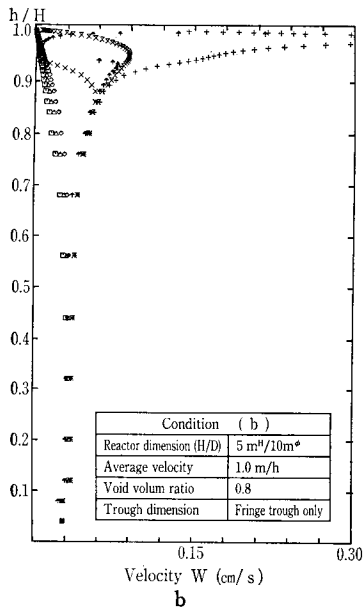
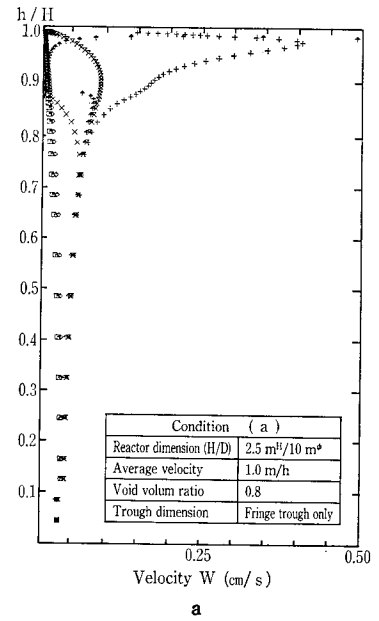
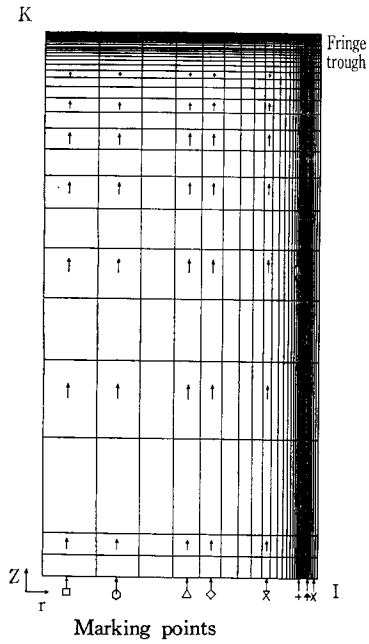
固定床式嫌気性反応槽(ABリアクター)の槽内流動特性について、実験装置レベルおよび実装置レベルの数値シミュレーションの結果から、次のことが確認された。

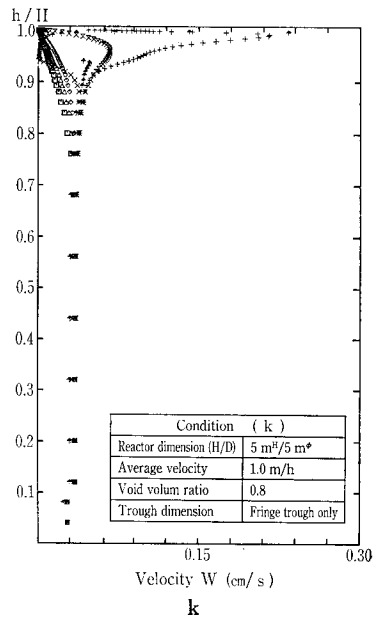
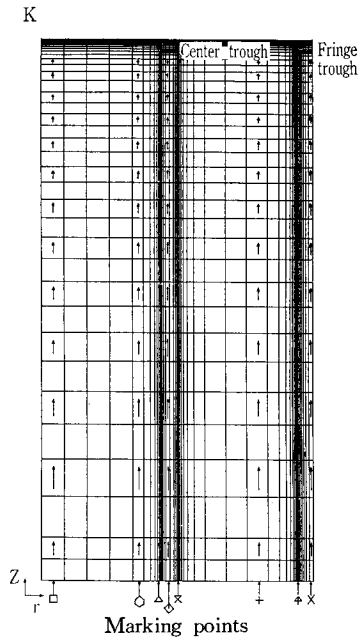
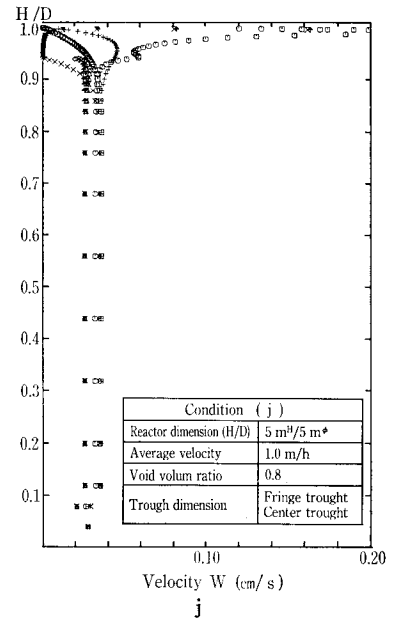
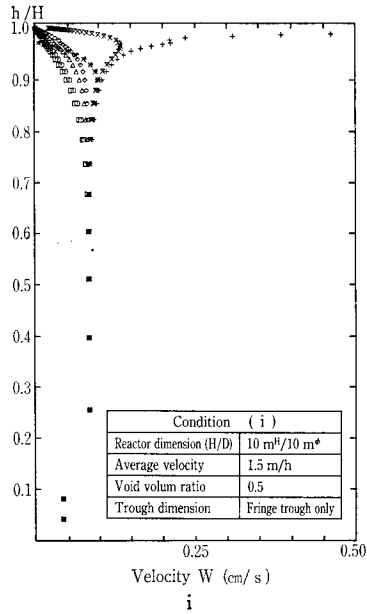
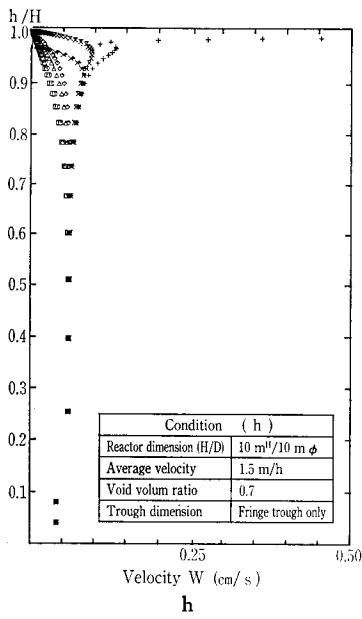
- 1) デッドスペース割合は空隙率ε₀を測定することによって実用的には(1-ε₀)で代表され、均一流入条件においては槽形状、平均流速、越流堰長にほとんど影響を受けないと考えられる。
- 2) 処理効率に影響を及ぼす主な因子は槽の有効容量と汚泥保持量であるが、槽の有効容量は槽の大小によって影響を受けないことが数値シミュレーションから判明した。

【参考文献】

- 1) (株)ソフトウェアクレイドル
- 2) SABURI ERGUN: FLUID FLOW THROUGH PACKED COLUMNS, Chemical Engineering Progress Vol. 48, No. 2 (1953)

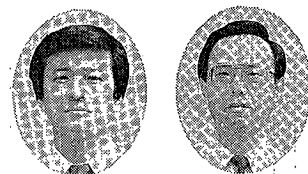
第8図 コンピュータを用いたフローパターン (実装置レベル) (a)~(k)
 Fig. 8 Flow pattern by computer simulation





フッ素樹脂シートライニング

SPAFLON® Fluoro Carbon Sheet Lining



(化)第2製造部 焼成課
片山晴夫
Haruo Katayama
松原喜一
Kiichi Matubara

SPAFLON® Fluoro carbon sheet lining products has been used widely in chemicals, medical supplies, semiconductors and plastic manufacturing field.

This paper describes the property evaluation and application of fluoro carbon polymer sheet lining.

まえがき

わが国におけるプラスチック耐食ライニングは、金属面にフェノール樹脂を焼付け塗装をして作られたフェノール樹脂ライニングが最初である。ただ、当時としては加工技術が未熟で、完全耐食ではなく防食程度であったといわれている。その後数々の合成樹脂ライニングが施工され、エポキシ系、ポリエステル系樹脂などを利用したライニングが施工されるようになった。更に、近年においてはプラスチックの中でも最も耐熱、耐薬品性、非粘着性などが優れているフッ素樹脂を、ライニング材として、その特長をフルに生かせる技術が確立された。ここに、フッ素樹脂ライニング、とりわけフッ素樹脂シート材を利用したシートライニングについてその方法、特長、適用、評価法などについて紹介する。

1. ライニング用シートに加工されるフッ素系ポリマーの種類

フッ素系ポリマーの中で一番初めに開発された樹脂はPTFEで、一般に広くテフロン(デュポン社の登録商標)という名でユーザ各位に知られている。最近になってフッ素系ポリマーの種類が増え、またほとんどのポリマーが耐食ライニングに使用されるようになってきた。その中でも代表的なものを第1表に示し、現在耐食用フッ素樹脂として主流となっているPTFEとPFA樹脂材について述べる。

1.1 四フッ化エチレン樹脂 PTFE

PTFEはきわめて高粘性ポリマー(10¹¹ポイズ程度 at 380 °C)で、熔融流動性が得られない。そのため、PTFEの成型法として圧縮成型が最も一般的な方法であり、シート、ブロックなどはこの方法で成型される。特にライニング用のPTFEシート

は主に大型肉厚ブロックからの切削で製造される。成型品の物性は原料の分子量と、成型品の結晶化度と残存するポイド(気孔)の3つの要素に支配される。

1) 成型条件と影響を受ける物性

成型条件、使用原料パウダー、焼成条件などはシートの物性に影響を与える。すなわち、曲げ寿命、ガス透過性、剛性、弾性、衝撃強さが最も影響を受ける。最終製品のこのような物性に影響を及ぼす基本的要因と、これら要因に主に影響を及ぼす成型上の工程について第2表に示す。また基本的要因のうち、結晶化度、ポイドが最大に変化した場合、成型品の物性がどのように変化するかを第3表に示す。ライニング用PTFEシートの製造法を第1図に示す。圧縮成型し焼成されたPTFEピレットを旋盤加工により大根の桂剥きのような1枚の長尺シートに仕上げる。

2) シートライニング用処理

切削しシート化されたものを接着ライニング用に加工する。その方法としては、エッチング法とガラスクロスやカーボクロス、ゴムシートなどを利用したラミネート法がある。

エッチング法……金属ナトリウムがPTFEを侵すことを利用した方法であるが、処理層の深さが

第2表 物性に影響する基本的要因と工程¹⁾

Table 2 The process and basic factor affected on the material property

Basic factor	Process
1) Molecular weight	Sintering condition
2) Crystallinity	Cooling speed
3) Void	Preforming pressure, Sintering condition
4) Molecular orientation	Preforming, Sintering condition

第1表 フッ素系ポリマーの種類

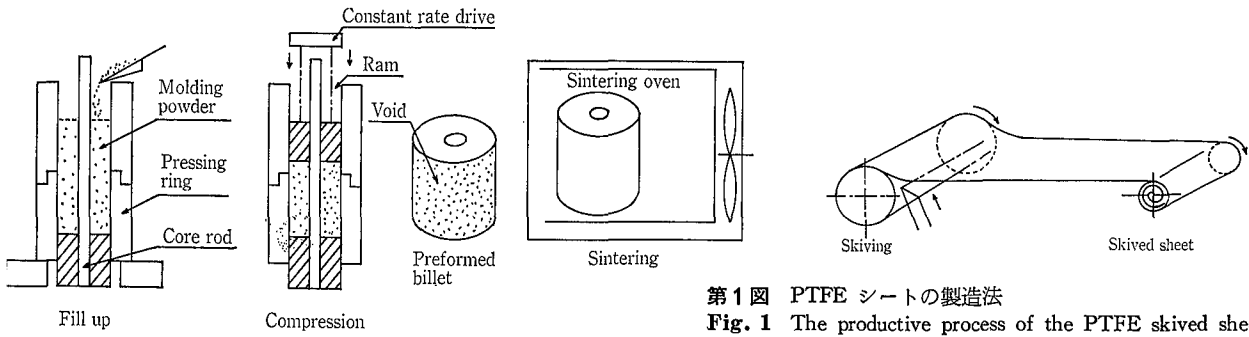
Table 1 Fluoro polymers

Floro polymer	Abbreviation
Polytetrafluoroethylene	PTFE
Tetrafluoro ethylene-perfluoro-alkylvinyl ether-copolymer	PFA
Tetrafluoro ethylene-hexafluoro-propylene-copolymer	FEP
Polyvinylidene fluoride	PVDF

第3表 成型品の物性に与える基本要因の効果²⁾

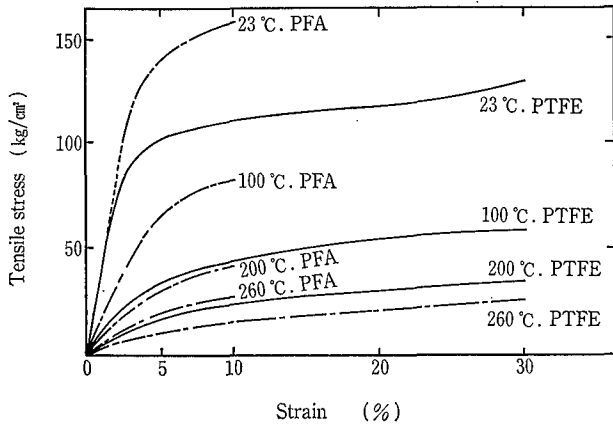
Table 3 The basic factor affected on the molding materials

Basic factor	Crystallinity	Void content
	Ultimate change (45%→90%)	Ultimate change (0%→6%)
Property of molding materials	Flex life	-1 000 times
	Compressive stress	0
	Restorative function	—
	Permeability of CO ₂	+1 000 times
	Flexual modulus	- 30 times



第1図 PTFE シートの製造法
Fig. 1 The productive process of the PTFE skived sheet

The polymer in the cylinder is first pressed slowly to allow air to escape. A maximum plunger speed of 10 mm/min. is recommended.



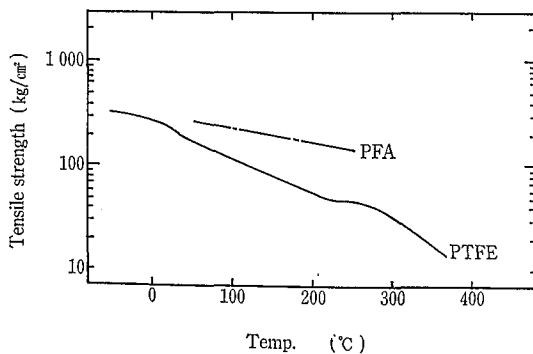
第2図 引張り強度
Fig. 2 Tensile stress

約 1 μm 以下で、処理面は紫外線や発生期の酸素によって処理効果が低下する欠点がある。

ラミネート法……溶融フッ素樹脂をバインダーとしてガラスクロスなどの耐熱材とを積層したもので、裏打ちされたガラスクロスなどを介して接着可能にした方法である。特長としては切削シートそのものを利用したルースライニングより寸法精度が出やすい。

1. 2 パーフルオロアルコキシエチレン樹脂PFA

PFAはテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエステル共重合体で、PTFEとほとんど変わらない優れた性質を持つばかりではなく、溶融



第3図 引張り強度
Fig. 3 Tensile strength

成型が可能であり、加工上ポイドを含まず、安定した比重と結晶化度が得られる。PFA樹脂は、融点(約305~310°C)以上に温度を上げると溶融流動性を示す。成型時の樹脂温度は通常320~400°Cであり、溶融流動するといってもその粘度は大きい(10⁴~10⁵ポイズ)。

1) PFA樹脂の特性

PFA樹脂はその成型加工上、PTFE樹脂のように物性のバラツキは顕著でない。比重、結晶化度においても極端な変化はなく、成型溶融温度の管理により安定した製品の生産がしやすい。PTFE樹脂とPFA樹脂を比較すると高温では応力に対する歪は、PFA樹脂の方が小さい。第2図に歪を温度と応力に対応させて示す³⁾。

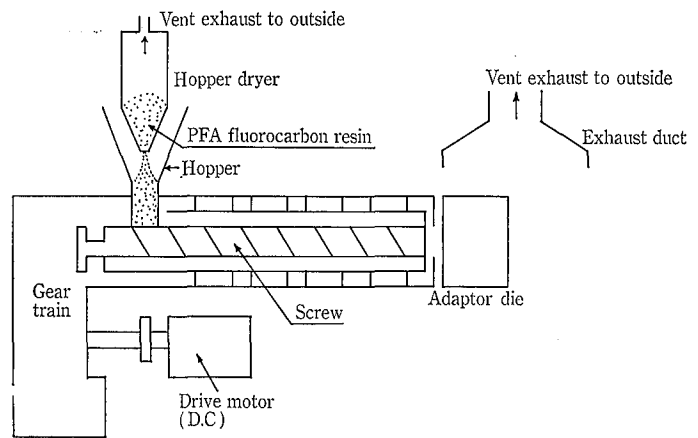
2) PFA樹脂の押出し成型

PFA樹脂はすぐれたフレックスライフを持った強じんな樹脂である。PTFE樹脂のそれは結晶化度や比重に左右されている。フレックスライフは値そのものが曲げを伴う用途に重要であると共に、耐ストレスクラック性を示す目安となるので重要である。

PFA樹脂とPTFE樹脂の高温特性を第3図に示す⁴⁾。

2) PFA樹脂の押出し成型

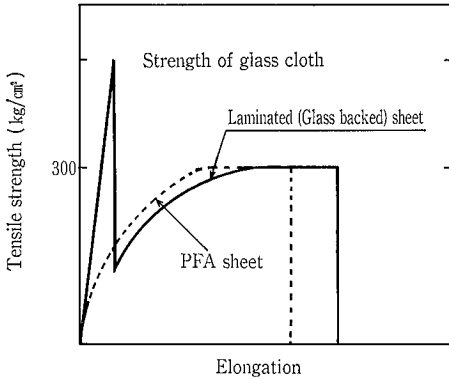
PFAの押出し成型は基本的にはPVCおよびPEなどと同様で、加熱した押出し機のシリンダーパレルの内にスクリーの回転により原料ペレットを供給する。ペレットはスクリーによって送られるとともに溶融し、この溶融物は押出し機先端のダイスより押し出される。このように押し出されたPFA溶融体も接着ライニング用にガラスクロスなどを裏打ち処理され上市されている。そのクロスとフッ素樹脂間の剥離強度は加工上PTFEのそれよりも優れている。溶融押出し機の一例を第4図に示す。これらの装置に



第4図 押出し機概略図
Fig. 4 Schematic diagram of typical extruder

第4表 PTFE モールドイングパウダー
Table 4 PTFE molding powder

Manufacturer	Trade name/No.
Daikin Industries Ltd.	Polyflon M-14 M-15
Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd. (Du Pont)	Teflon 7AJ 70J
Asahi Fluoro Polymer (ICI)	Fluon G-163
Hoechst (Hoechst Japan)	Hostafalon TF-1 760



第5図 PFAシートの引張り強度
Fig. 5 Tensile strength of PFA sheet t2.0mm

よりPFA製のシートや溶接用リボン、溶接用棒が成型される。ホッパーより投入された原料ペレットが、熱く熱せられたシリンダーパレル内をスクリューにより前方へ送りだされ、その間に樹脂は溶融し前方のダイスにより成型される。

2. PTFE モールドイングパウダーとPFAペレットの種類

ライニング用シートに用いられるモールドイングパウダーPTFEは、かさ密度が大きく、小さな平均粒径を有し、最高の機械的または電気的性質を持つ高品質グレードのものが要求され、PFAペレットは耐クラック性に富み熱安定性の高い高品質グレードのものが要求される。成型加工の容易性、原料コストの安価さだけで採用することは非常に危険である。ライニング材用に現在市販されている原料の品番とメーカー名を第4、5表に示す。

3. ガラスバックドシートPFAとPTFEの特長

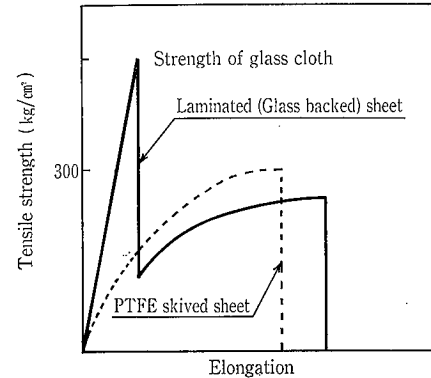
ガラスバックドシートPFAとPTFEともに、もとのフッ素樹脂そのものの性質、特性を有するが、ラミネート後の引張り強度は裏打ちされたガラスクロス強度に左右される。各々の引張り破断状態を第5、6図に示す。

4. シートライニング加工

ライニング加工するに当たっては、被ライニング面の調

第5表 PFAペレット
Table 5 PFA Pellet

Manufacturer	Trade name/No.
Daikin Industries Ltd.	Neoflon AP-230
Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd. (Du Pont)	Teflon 350J



第6図 PTFEシートの引張り強度
Fig. 6 Tensile strength of PTFE sheet t2.0mm

整が必要である。まず缶体設計に関して『压力容器構造規格』『JIS B 8243—压力容器の構造』などに準じ、また樹脂ライニング用機器設計基準書に準じる。法規、政令などが適用されるものについては、それらにしたがって設計する必要がある。また被ライニング面の単純化が必要である。すなわち、被ライニング面が複雑であればそれだけ施工も困難であり、使用時もトラブルの原因となる。従って複雑な部分は分割または取り外しができるように工夫することが大切であり、角や隅部はライニングに必要な丸みをつけなくてはならない。

4.1 ノズル設計

ノズルなどは、第7図に示すように缶体内の被ライニング面に突出してはならない。また第6表に示すように被ライニング面のノズルは支障のないかぎり短い物とし、缶板に対し極端な鋭角につけない。缶体凸部ではR3~10mm以上、凹部ではR10mm以上が望ましい。

4.2 アクセサリーの設計

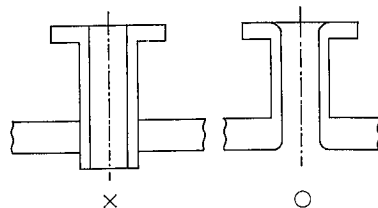
腐食性流体の流入口は、第8図に示すような滴下管を挿入する形が望ましい。流入用ノズルは直接配管するよりも、滴下管式にすると、液が缶体の壁面を直接伝わることがないのでライニング面への影響がすくない。

4.3 ライニング施工工程

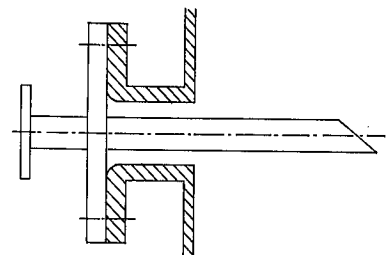
標準的なシートライニングの施工工程を第9図に示す。

第6表 ノズル長さ
Table 6 Nozzle length

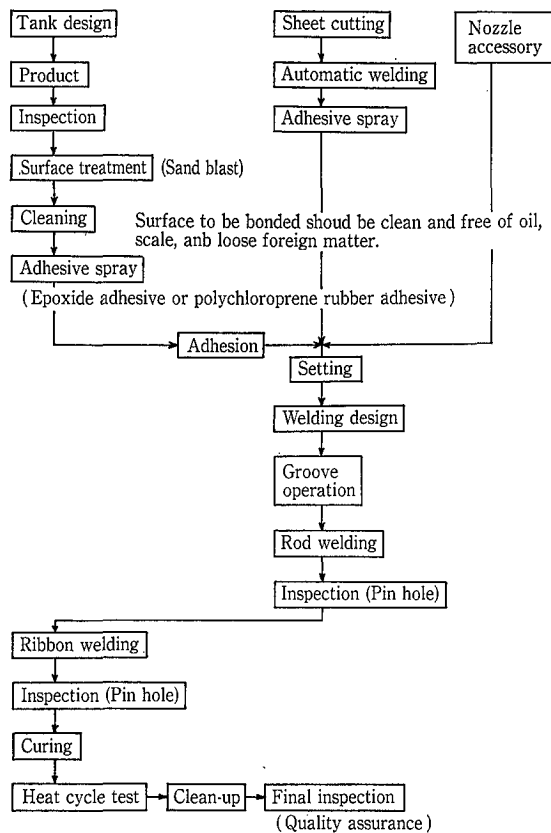
Size	Length
Under 2B	Under 150 mm
Under 21/2B	Under 200 mm



第7図 ノズル
Fig. 7 Nozzle



第8図 アクセサリー
Fig. 8 Accessory



第9図 シートライニング工程
Fig. 9 Sheet lining process

5. ライニング用接着剤の種類と特長

同種または異種の固体の面と面を一体化することを接着(Adhesion)、接着するのに用いた物質を接着剤(Adhesive)、接着される固体を被着体(Adherend)という。

1) 熱可塑性樹脂系接着剤

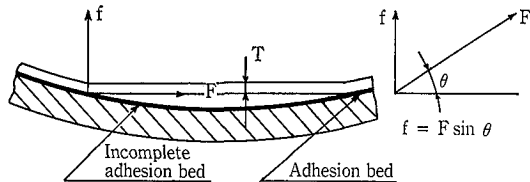
低温では固体であるが、加熱により軟化して液体になり、冷却すると元の固体に戻る特長を持つ。溶剤または水の蒸発により固化し接着する。一般に接着強さ、耐熱性、耐クリープ性が小さいためライニング用には適さない。

2) 熱硬化性樹脂系接着剤

一般に常温では液体で、加熱または触媒、硬化剤、促進剤などの混合により硬化。熱可塑性樹脂系接着剤に比べて機械的強度が大きく、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性が優れている。しかし堅くてもろく、耐剥離性、曲げ、衝撃に弱い。メラミン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂などがこれに属す。また近年エポキシ系接着剤においては、エポキシの主鎖の中にゴム性質をもったポリマーを架橋させた、ハイインパクト技術の採用されたものも上市されており、この種のエポキシは優れた耐熱、耐衝撃を持つライニング用接着剤として用いる。

3) ゴム系接着剤

接着剤の主成分が天然または合成ゴムからなる弾性高分子である。塗布後は溶剤を蒸発させるだけで接着できる。耐剥離性、曲げ、衝撃、接着強さに優れるが、凝集力、引張り強さ、耐熱性が劣る。しかしライニング用接着剤としては取扱いが容易で古くから利用され、主にクロロプレン



第10図 境界層の剥離
Fig. 10 Separation of boundary layer

ゴム系(CR系)接着剤がライニング用に用いられる。その他に耐熱性向上の目的や、耐薬品性向上の目的でシリコンゴム系、ヒドリンゴム系、ハイパロンゴム系、ブチルゴム系のものもある。

5.1 接着力

塔槽類機器の形状は円筒型、角型、など多種多様であり、更にライニング用基材面としての完全な面とはならない。接着部をミクロ的にみれば接着不完全部、欠陥部などの箇所が存在すると考えられる。したがって接着力は使用する接着剤と施工法の良否によって大きく変化する。またライニングを施した機器類の運転限界温度は、貼付け時に採用する接着剤の耐熱性に左右されるといっても過言ではない。

5.2 接着面に生じる剥離力

接着面に生じる剥離力を示すと次のようになる。第10図より、剥離力 f の値はフッ素樹脂 PFA, PTEE などのシートが基材への接触角を θ とし熱圧縮応力 $f = F \sin \theta$ 、シートが固定され自由に動けないときに温度差により発生する内部応力(熱応力) σ^t は

$$\sigma^t = E(\alpha_1 - \alpha_2)(t_2 - t_1) \text{ kg/cm}^2 \quad (1)$$

ここに、

E : ライニング材(フッ素樹脂)の弾性係数 ($E = \sigma^t / \epsilon$)

α_1 : フッ素樹脂の線膨脹係数

t_1 : フッ素樹脂に加わる温度

α_2 : 缶体材の線膨脹係数

t_2 : フッ素樹脂に加わる温度

ϵ : フッ素樹脂の歪み

$t_1 < t_2$

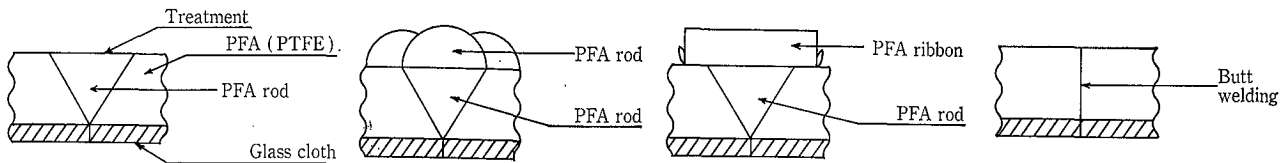
$\alpha_1 \gg \alpha_2$

T : シートの厚み

$$\sigma^t = E\alpha(t_2 - t_1) = E\alpha \Delta t \quad (2)$$

$$F = E\epsilon T = \sigma^t \times T = E\alpha \Delta t T \quad (3)$$

ライニング材の F の分力が f として働いており、 $f = E\alpha \Delta t T \sin \theta$ となり剥離力はシートの厚みに比例する。ここでライニングに使用される接着剤の温度依存性を見ることにより、ライニング材として採用されるフッ素樹脂個々の使用限界温度を知ることができる。すなわち、温度における引張剪断接着強さが、剥離力より優れていることが接着破壊を起こさない条件である。



第11図 溶接方法
Fig. 11 Welding method

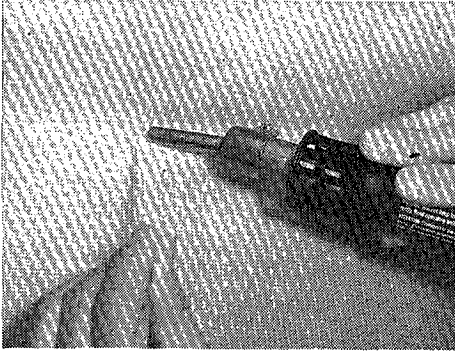


写真1 ロッドウェルディング
Photo 1 Rod welding

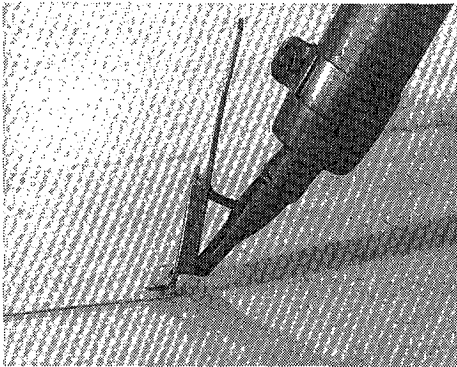
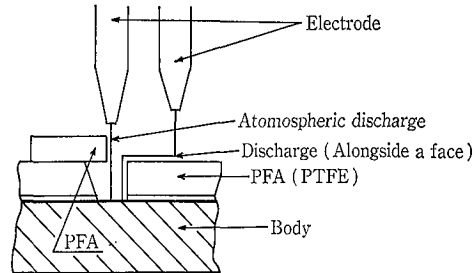


写真2 リボンウェルディング
Photo 2 Ribbon welding



Continuity tests on linings should be made at a voltage potential of 20kv DC.
第12図 放電電流
Fig. 12 Discharge current

には樹脂劣化をさせない溶接条件の把握が大事である。

6. 2 溶接方法

ライニング材にフッ素樹脂PFA, PTFEシートのいずれを用いるにしても基本的な溶接法としては次の2方法が採用されている。

- (1) 丸棒溶接……手動溶接法/半自動溶接法
- (2) 丸棒溶接とリボン溶接の併用……手動溶接法/半自動溶接法。

その他、当社においては特殊突合わせ溶接(自動溶接)を採用している。溶接形状を第11図に示す。溶接手法は一般的には熱風ガンを用いて、所定の温度に調整された熱風を、溶接材と溶接しようとするシート材に加え均等な圧力と、一定した速度で走らせる。この温度、圧力、速度の3条件が満たされた場合、溶接部分の端にもりあがったようなバリができ、安定した品質の目安になる。溶接手法には次の2種類がある。手振り溶接法を写真1に、スピード溶接ノズルを用いた溶接法を写真2に示す。手振り溶接は溶接しようとする溶接材とシート面を、熱風ガンで加熱しながら溶接部開先へと溶接材を押し込んで行く方法である。スピード溶接は溶接用ノズルに工夫がなされており、シート面と溶接材と同時に熱風が加わる構造となっており、溶接のスピードアップ化をはかる。

7. シートライニング面ピンホールテスト

シートライニングにおけるシート面の不具合、溶接部の不具合を容易に発見する手段の1つとして、ピンホールテストが行われている。テストのために種々のピンホールテスターがあるが、一般には乾式の方式が採用されている。乾式というのは、電極とライニング面間に高電圧をかけた場合、欠陥部のほうが、健全部よりも放電がおり易いことを利用している。

7. 1 乾式テスターの種類と放電現象

乾式法は、その電圧の印加方法の違いから分類されている。その代表的な2種類について述べる。

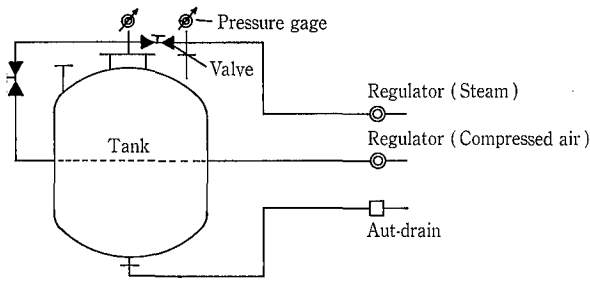
- (1) 直流放電式……テスト後、シート表面に静電気が蓄

6. フッ素樹脂溶接

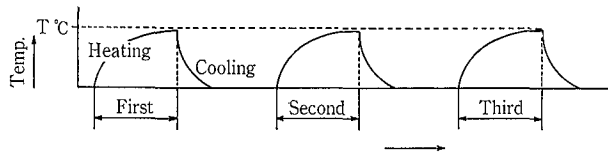
優れた溶接を得るには、溶接される樹脂の凝集力が充分であり、溶接時に溶接面に優秀な合着(Coalescence)がおこることが必要である。溶接面が熱媒体によって軟化溶融した場合、単に接触させるだけでは不十分で、耐久性の接合を得るために、接合しようとする部分や樹脂表面への圧力が必要である。加圧される時間はその材料、または表面状態、性質によって次のように左右される。

6. 1 溶接材料

フッ素樹脂PFA, PTFEシートを溶接する際に用いられる溶接用丸棒や溶接用リボンには、フッ素樹脂PFAが採用されている。溶接箇所の品質管理上、フッ素樹脂PFAのメルトフロレートが重要な指標となりうる。それはメルトフロレート(MFR)またはメルトインデックス(MI)が、どの程度上がるかにより樹脂劣化が判断できるためである。すなわち、過度の温度により成型された、あるいは溶接されたフッ素樹脂PFAは熱劣化し、初期の分子量より小さくなるためにメルトフローが増加する。それが顕著な場合には化学的にも物理的にも性能低下をまねく原因になる。従って一般的にPFA製溶接材はメルトフロレートが2以下(2 gr/10 min)の物が採用される。また溶接時



第13図 標準のキュアリング方法
Fig. 13 Standard Curing method



第14図 ヒートサイクルテスト
Fig. 14 Heat cycle test

積し、検査者に影響を及ぼす場合があるが、検査電圧の調整が容易である。

- (2) 交流放電式……インダクションコイルで通常の電圧を昇圧させている。電圧の調整がしにくいが簡易的に利用できる。

ライニングのテストにおける放電はかなり複雑で、気中放電とともに、ライニング面を伝わる沿面放電をも起こしている。そのモデルを第12図に示す。放電を安定させピンホールの見逃し率をゼロにするために、印加電圧の下限をライニング材の種類により決定。一般に、当シートライニングにおいては AC20 kv, DC20 kv が採用されている。

8. 性能保証と品質保証

シートライニング施工はかなり人的要素があり、まだまだ職人的カンに頼らざるを得ぬ面がある。そこで必然的に、その製品の性能を保証し、安定した品質を得るために、次にあげるテストや検査が行われる。

8.1 キュアリング

ゴム系接着剤において、貼付け後の接着むらをなくし、更に架橋剤が添加される接着剤に対しては加硫を促進させ、また接着不良箇所においてはその不良部の早期発見を目的とする。標準のキュアリング方法を第13図に示す。

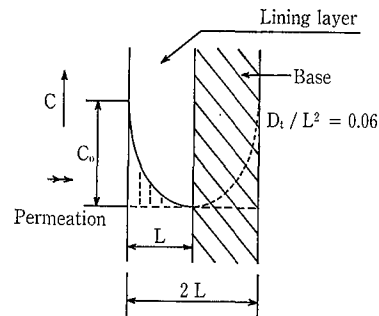
8.2 ヒートサイクルテスト

接着部の検査とともに溶接箇所の欠陥部、溶接強度不足などの見極めをすることを目的として実施する。第14図に示す。テスト温度Tはライニング製品の使用温度により決定する。

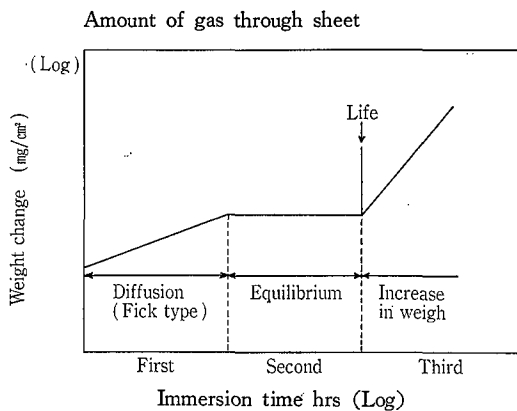
(注：加硫とは可塑性を有している未加硫ゴムを加熱し、ゴム弾性体に変化させることを指し、加硫の方法には、缶内加圧蒸気加硫法、内圧蒸気加硫法、常圧蒸気加硫法自然加圧蒸気加硫法が通常使用されている。これらは缶体の設計、形状などによる。)

8.3 洗浄

ライニング面の汚れ除去洗浄には、一般洗浄と特別洗浄の2種類がある。一般洗浄は製品の各種検査後、終了後ライニング面は市水にて洗浄し、顕著な汚れなどがある部分



第15図 濃度分布
Fig. 15 Density distribution



第16図 理想拡散における収着曲線
Fig. 16 Absorption curve in an ideal diffusion

は溶剤で拭き取りを行う。特別洗浄は電子工業、医薬品工業などにおいてライニング後の洗浄水は、ますますハイグレードなものが要求されるようになってきた。これらのハイテック産業に使用されるライニング製品の洗浄に純水、超純水が使用される。

8.4 ライニング製品検査

製品検査は、一般的にピンホール検査、外観検査、寸法検査、接着検査を行い製品の品質保証を行う。

9. フッ素樹脂ライニングの耐久性評価

フッ素樹脂ライニングの強酸、強アルカリに対する耐食性は半導体工業などにおいて、薬液による樹脂の溶出とともに極めて重要である。ライニングの化学的劣化の主要な要因は、環境剤(薬液、ガス)のライニング層への透過、浸透、拡散である。ライニング層への収着に関しては種々の様式があるが、Fickの理想拡散に近似して計算にかかるとり扱うものとする⁵⁾。

第15図において

C : 透過ガス濃度

t : 時間

D : 平均拡散係数

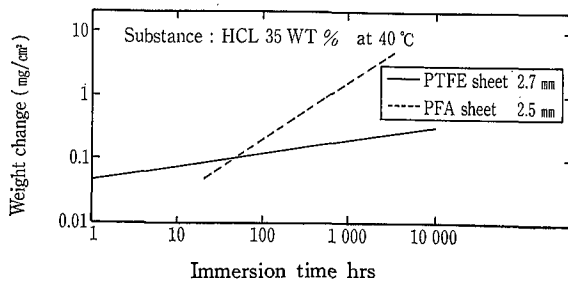
q(t) : 時間

tにおけるLの厚さのライニング層に収着した環境剤による重量変化

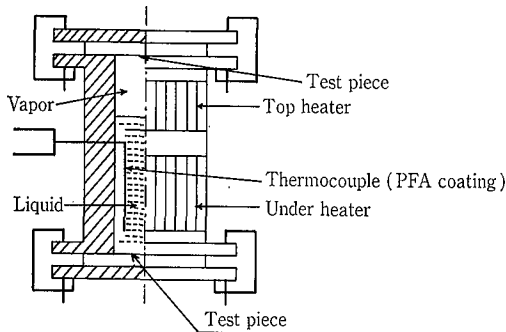
Q : 十分な時間経過後の飽和収着量とする。

$$q(t)/Q = 1 - 8/\pi^2 \sum_{n=0}^{\infty} [1/(2n+1)] \exp\{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/4L^2\}$$

環境剤が下地界面に到達する時間は $Dt/L^2 = 0.06$ の時



第17図 重量変化
Fig. 17 Weight change



第18図 ライニングテスター
Fig. 18 Lining tester (Corrosion test equipment)

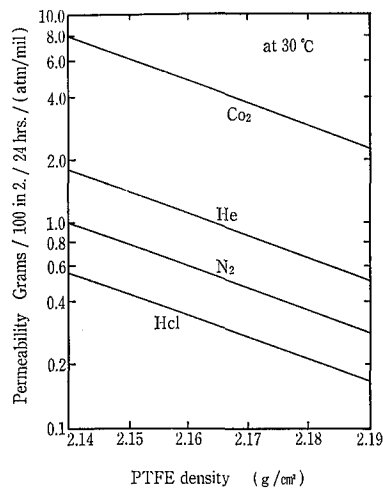
間であるが、ただちに界面の腐食劣化が始まるのではなく、膨れなどの劣化現象が見られるのは、さらに10倍くらいの時間経過の後である。ライニング寿命を延ばすには、第2期の末期の時間をいかに引延ばすかによる。第3期にはいれば下地金属の腐食、ライニング被膜の膨れが起こる。(第16図参照)ライニング材にPFAおよびPTFEシートを用い、環境剤に塩酸35%、温度40°Cの条件下において、ライニング層に収着した環境剤による重量変化を第17図に示す。またそのテストは第18図に示す方法が採用され、一般にはピンホールテスターとは違った意味でのライニングテスターと呼ばれている。当試験装置は気相部と液相部との透過、腐食などの影響をみることができる。

10. 耐薬品性、透過性、浸透性

通常の使用温度範囲ではフッ素樹脂PTFE、PFAが侵される環境剤(薬品)はほとんどない。しかし熔融状態における反応するアルカリ金属、高温でのフッ素ガス、 ClF_3 、 OF_2 と反応する。高温下における高濃度アルカリ(例えば80% KOH at 200°C 近辺)や B_2H_6 のような金属水素化合物、アンモニアなども腐食作用がある⁶⁾。

前述のようにフッ素樹脂PTFE、PFAも他の高分子材と同様にガス透過現象がある。透過は温度、圧力、接触面積に比例して増加し、フィルム(シート)の厚みに反比例する。第19図はPTFEの密度が透過度におよぼす影響を示したものである⁷⁾。

第19図より密度が大きいほど透過量が少ないことが分かる。第19図テスト試料は、ポイドを可能な限りおさえ、結晶化をコントロールしたものであり実際の市場に出ている成型品、シート類などはこれよりは条件が悪いと考えて良い。塩化ビニール、スチレン、ブタジエンなどのモノマーもフッ素樹脂PTFE、PFAに浸透する。浸透したモノマーが樹脂内部で重合し、重合熱の発生で更に促進し、浸透



第19図
密度と透過度の関係
Fig. 19
The Relation of density and permeability

第7表 フッ素樹脂フィルムの透過性⁸⁾

Table 7 Chemical permeability of the fluoro carbon film at 25~30 °C Unit: $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Polymer	Chemical	35 % HCL	50 % HF	60 % HNO ₃
①	PTFE	7.3×10^{-12}	6.2×10^{-12}	5.7×10^{-13}
②	PFA	1.5×10^{-12}	2.6×10^{-12}	1.5×10^{-13}

Sample: Extruded film 80 mm dia. \times 20 μm thickness.....②
Skived tape 100 μm thickness.....①

Method: This value was measured by following system
(Chemical A.Q. /Film /Water) measured the conductivity of water phase.

したモノマーがポリマーとなり、その体積が増加し、ポリマーが樹脂表面に出てくるようになる。このようなケースにおいてフッ素樹脂ライニングは使用できない。第7表はPTFE、PFAのフィルムでのガス透過性を示すもので、PFAがPTFEの1/3~1/4と小さく、成型条件、樹脂性質の違いが大きく出ている。

11. フッ素樹脂ライニングの適用例

フッ素樹脂の中で耐薬品性、耐熱性の点で、優れたPFA樹脂を使用して、当社ではつぎのような多くの分野で最高のライニング製品を使用している。

- (1) 化学プラント、化学薬品向け高耐食条件を要求される反応槽、薬液貯槽タンク、輸送用タンクローリー、タンクコンテナなど。
- (2) 半導体関連機器類、エッチング槽、超高純度薬品タンクなど。

当社がこれらの中で施工した一例を写真3、4に示す。

12. 回転成型ライニング方法

近年、従来のフッ素樹脂コーティング、フッ素樹脂ライニングとは違った独特の製法によるライニング法がでてきている。それはライニングしようとする基材の中に原料粉末をいれ、1軸または2軸で回転させながら電気炉内で加熱熔融させ、均一な厚みの樹脂層を形成させる方法である。古くは、原料粉末にポリエチレン樹脂を用いた方法はあるが、成型用、ライニング用フッ素樹脂が開発され、複雑な形状の物でも短時間に継ぎ目のない厚肉のライニングが可能となった。俗に回転ライニングなどと呼ばれている。ライニング法にはエンゲルプロセス法、ハヤシプロセ

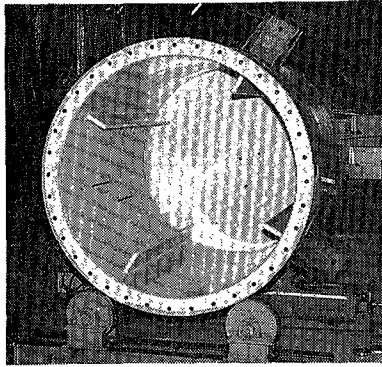


写真 3
2 000 ℓ 反応槽
Photo 3
2 000 ℓ reactor

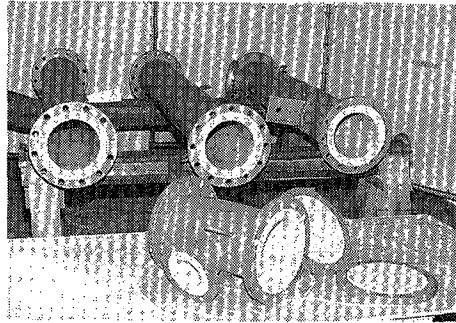


写真 5 ETFE 製回転ライニング
Photo 5 ETFE rotational lining

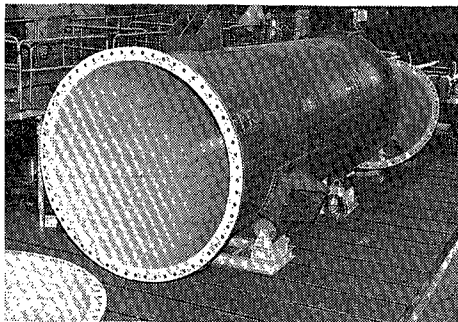
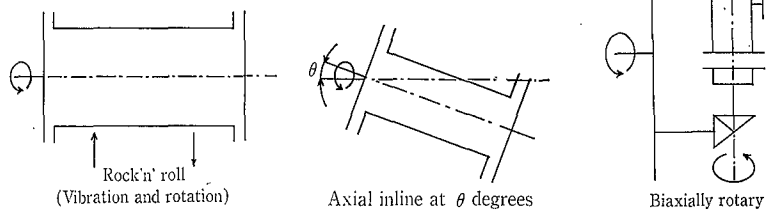


写真 4 30 m³ 重合槽
Photo 4 30 m³ polymerizer



第 20 図 回転ライニング
Fig. 20 Rotational lining

ス法、ロックンロール法、ハイスラー法、2軸回転法などがあり後者3方法が回転ライニング（成型）法である。（第20図）

13. 回転ライニング用フッ素樹脂原料

現在市場に出ているのは ECTFE（クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体）、ETFE（テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体）、PVDF（ポリビニリデンフルオライド）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）であるが、PFAは収縮率が大きく主に回転成型のみに利用されている。今後のPFAを用いた回転ライニングの動向は、生地との密着を向上させるためのプライマーの開発、収縮率の改善と脱泡率の高いPFA樹脂の開発に依存される。ETFE樹脂をもちいた回転ライニング製品例を写真5に示す。詳細技術、製法は別の機会とし、今回は製品紹介にとどめておくこととしたい。

むすび

従来、フッ素樹脂を耐食用材料として採用する最大の理由として、フッ素樹脂でなければもたないということであった。しかしながらフッ素樹脂の種類も増し、その加工法もしいに確立され、フッ素樹脂の性格をよく理解されは

じめてきたが、フッ素樹脂が万能という考えで、それを応用した製品もまた万能だと思われるユーザ各位もかなりおられるのも事実である。今回はシートライニングを主体に、フッ素樹脂の加工応用の一つということで簡単な紹介にとどめておいたが、それらを使用するにあたりトラブルを未然に防ぐうえでも原料、加工および施工メーカーに相談することをお勧めしたい。

〔参考文献〕

- 1) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 30~31
- 2) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 30~31
- 3) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 36
- 4) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 49, p. 51
- 5) 奥田聡 同志社大学工学部化学工学科 教授ケミカル・エンジニアリング誌 (1989. 5月号) p. 41~42
- 6) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 66~67
- 7) パーフルオロカーボン樹脂テフロン実用ハンドブック三井・デュポンフロケミカル(株) (1989. 3) p. 69
- 8) ダイキン工業(株)調査レポート No. NF-620416

社 内 ニ ュ ー ス

TOPICS

ディスク型を開発—

中水道システム向け限外濾過装置

Disc type rotating ultrafilter for wastewater recycling system

神鋼パンテック（神戸市中央区脇浜1-4-78, 川口正社長, 電話078-232-8081）は、ディスクタイプの限外濾過装置を開発した。同装置は中水道システム用に開発したもので、活性汚泥処理装置と組合わせて排水の再利用化を図る。クロスフロータイプで効率良く循環濾過し、特長は膜面を洗浄ブラシでフラッシングする機構を採用したこと。すでに、中水道向けに受注するとともに、産業排水高度処理プロセスに受注内定を決めている。同社ではUF膜分離による排水処理システムで、既存のチューブラタイプと今回のディスクタイプを加えてシリーズの充実を行った。今後、中水道システムを中心に産業排水処理、生産プロセス分野へ売り込みを本格化させる。

同システムは「UFくるくる」（商品名）で、概要はUF膜を貼りつけた円盤をシャフトに固定、容器に入れる。原水を容器に注入、ディスクを回転させながら処理水をシャフト内を経て固液分離する。圧力は最大で4 kg/cm²とし、膜材はポリアクリルニトリル製で、洗浄ブラシで直接表面の懸濁固形物をフラッシングする。同システムを導入することから沈殿池ガスが不要となり、大幅な省スペースを実現できる。

同システムは都内ビルでの中水道システムの受注（日量150トン）を決めたほか、金属表面処理プロセス向け産業排水処理用途で受注内定している。同社では日量50トン、100トンの2機種を標準化し初年度数セットの受注を目指す。

一方、すでに技術確立をしているチューブラタイプのUF膜システムで、嫌気処理装置「ABCシステム」と組合わせた産業排水処理施設を手掛けている。中部地区の天然繊維加工メーカー向けに納入したもので、繊維質の高いBOD廃液を生物処理する。約3億円の受注金額で、来月引き渡しを完了する。同社では相次ぎUF膜システムを手掛けており、効率的な分離処理プロセスとして普及を図る。

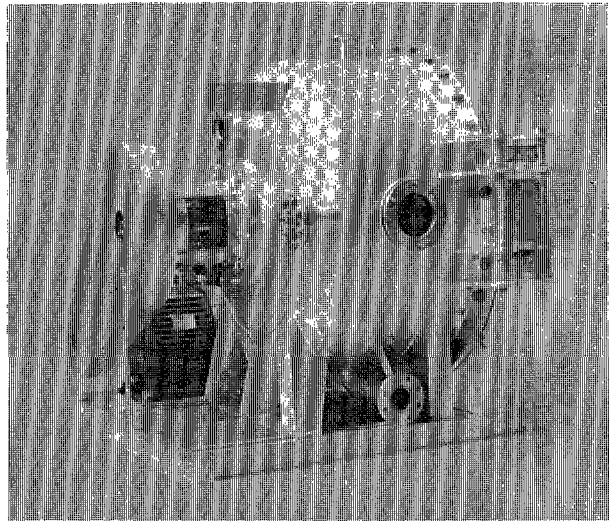
（'90.4.13 化学工業日報）

世界に通用する製品の提供—

中期計画「NEW SP 95」を実行

“New SP 95” for providing products of world wide level

神鋼パンテック（昨年10月に神鋼フアウダーから社名変更）は「基礎固めから新たな創造と展開」をめざし、中期計画「NEW SP 95」を策定、4月からスタートさせた。積極的な技術開発、生産体制の再構築など販売体制の強化に注力、業容拡大を図り、最終年度である95年3月期に売上高500億円をめざす。



UFくるくる
UF KURUKURU

同社は昨年8月、創立35周年を迎え、これを機に社名変更を行い「新生神鋼パンテック」として新たなスタートを切った。21世紀に向け「エクセレントカンパニー」への飛躍を目指し、その第一歩として95年3月期を最終年度とする中期計画「NEW SP 95」を策定、今年度（91年3月期）から実行に移した。

重点施策は

- ① 生産拠点の一本化による生産の向上
- ② 新製品・新技術の開発を進め業容拡大を図る。
- ③ これを支援する技術開発センターの建設
- ④ 株式の公開—の4点

生産体制では、本社工場（神戸市）の製造設備を播磨工場に移設、強化し生産性、品質向上をさらに追求できる体制を整える。昨年までにステンレス部門の集約化を行い、残っているガラスライニング部門なども91年秋までに移設を完了させる。

また業容拡大への対策として、既存事業の強化と90年代後半での主力製品を育成する。このため現有のキーテクノロジーの深耕、バイオ、新素材、分離・精製、メカトロを重点分野とした新製品、新技術開発を進める。さらに全社的な研究開発体制をより強固なものにするため技術開発センターの建設や、メンテナンスなどグループ展開力をつけ、株式の公開を果たす。

最終年度売り上げ目標は、500億円（うち新製品100億円）、経常利益率5%（25億円）。このほかに関係子会社（5社）で100億円を達成、グループ全体で600億円企業をめざす計画だ。また化工機事業部を中心に中国、韓国など環太平洋地域でのマーケティングにも本格的に乗り出し、世界に通用する製品、技術、サービスを構築する。

（'90.4.21 化学工業日報）

展 示 会 Exhibition

第2回ソウル国際化学プラント展 SICHEM '90 The 2nd Seoul Int'l Chemical Plant Exhibition '90

第2回ソウル国際化学プラント展(シケム'90)は、4月25日から29日までの5日間、韓国・ソウル市の韓国展示場(KOEX)で開催された。

この展示会は韓国化学工業会の主催により1988年の第1回に引き続き開催されたもので、韓国国内はもちろんのこと米国、欧州、そして日本のエンジニアリング会社、化学機器関連メーカーの参加により盛大に行われた。

当社は化工機事業部の主力製品を中心に出品をし、前回と同様にその高い技術力と幅広い製品メニューが注目を集め、連日多数の来場者を迎えることができた。

当社の出品物は次のとおり。

- WFE 薄膜蒸留装置 (2-03型による実演とビデオ上映)
- 高粘度液用薄膜蒸発機エクセバ
(パネル展示とビデオ上映)
- 円錐混合機SVミキサー
- 各種グラスチール製品

'90 国際食品工業展 The International Food Machinery Exhibition

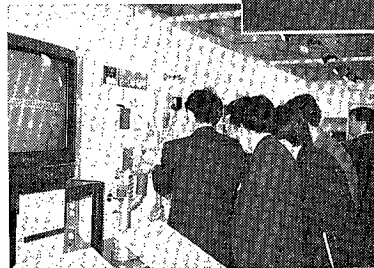
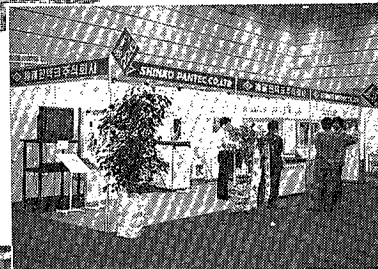
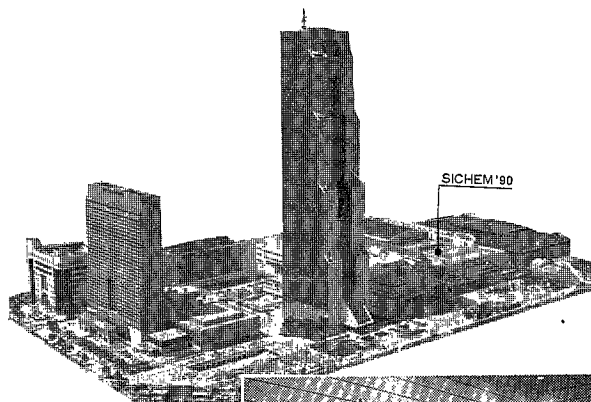
食品の製造・加工機械に関するわが国最大の総合展である「'90国際食品工業展」は5月15日から18日までの4日間、千葉市の幕張メッセ(日本コンベンションセンター)で開催された。

13回目となった今回は国内外から453社が出展、4日間で84,074名の来場者があり過去最大規模のものとなった。

当社はこの展示会には4回目の出展となったが、ユーザ製品の高機能化・多品種化、またプロセスの省力化などを反映して、当社の出品物の中でもとくに高粘性流体用熱交換機「フリサーム」特殊表面処理「ゴールドEP」に対する関心が高かった。

当社の出品物は次のとおり。

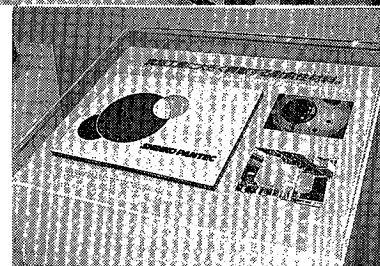
- 湿式破碎機「コロイド・ミル」
- 湿式微粒化機「コランダム・ミル」
- 真空乳化プラント「VME」
- 高粘性流体用熱交換機「フリサーム」
- 円錐型混合機「SVミキサー」
- 生酒用限外濾過装置「スーパーUF」
- グラスチール製品
- フッ素樹脂ライニング製品



当社小間
Shinko Pantec's
exhibition room



当社小間
Shinko Pantec's
exhibition room



グラスチール製の当社コミュニケーションロゴマーク
Glasslined new communication
logomark of Shinko Pantec