目 次

CONTENTS

- ↓ =特別講演会抄録= ガラスの均質度の測定法と光機能性ガラス
- 7 化学装置の加熱システム
- 13 大型グラスライニング製食品タンク製造時の 安全性検討
- **17** 耐酸性5倍のグラスライニング機器の補修技術 (G-Fine RP)
- 19 高温・高圧用溶接形プレート式熱交換器 コンパブロックの概要
- 25 不動態化ステンレス鋼の配管技術
- 30 半導体分野へのオゾン添加超純水の適用
- 36 PANBIC-Gシステムの食品廃水への適用紹介
- 42 嫌気性スラッジのグラニュール化
- 47 新しい冷却塔組立工法の紹介
- 51 社内ニュース

Measurement of Homogeneity of Glass and Opto-Electronic Glasses

Heating System for Chemical Equipment

Safety Examination in Manufacturing a Large Glasslined Reservoir Tank

5-fold Acid Durable Glass "G-Fine RP" for Repairing Glasslined Equipment

Presentation of COMPABLOCK Welded Plate Heat Exchanger

Piping Technology for Passivated Stainless Steel

Application of Ozonized Ultrapure Water for Semiconductor Manufacturing

Application of PANBIC-G System to Food Processing Wastewater

Granulation of Anaerobic Sludge

Introduction of On-Ground Assembling Method of Cooling Tower

TOPICS



〈写真説明〉

当社は1992年7月、弁天町エネルギーセンターにDHC用冷却塔 を納入した。このDHCはORC200(大阪リゾートシティ)に熱供 給を行うものである。

ここでは冷却塔現地組立工事に新たに地上組立吊上げ工法を採用した。 この工法は従来の直接組立工法に比べ揚重回数を減らせるばかりでなく 組立所要日数も短縮することができる。

July 1992 we delivered cooling towers for DHC the Benten-Cho Energy Center for the purpose of supplying the heat to ORC 200 (Osaka Resort City) We have used this time a method of assembling/lifting said cooling towers on the ground "On-Ground Assembling Method" in the Cooling tower assembly work on the site.

By this method, we can decrease not only the number of lifting times but also the number of assembling days for each crane in comparison with a conventional method of direct assembly. ===特別講演会抄録====

ガラスの均質度の測定法と光機能性ガラス

Measurement of Homogeneity of Glass and Opto-Electronic Glasses





技術開発本部 研究開発部 前背戸 智 晴 Tomoharu Maeseto

This is an abridgment of the lecture given by Dr. S. Inoue at our Technical Research Center. Dr. Inoue is a senior researcher of The National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) and a specialist in the glass technology. Contents of his lecture were; Outline of various measurements for homogeneity of glasses and an introductory talk on opto-electronic glasses.

まえがき

総理府科学技術庁無機材質研究所第9研究グループの主 任研究官であられる井上先生をお迎えし、ご講演頂いた。 井上先生はガラスの均質度に関するJIS新規原案調査作 成委員会の委員長、日本セラミックス協会ガラス部会基礎 分科会役員等を務められ、ガラスの研究においてご尽力さ れている。今回は①均質度、②無機材質研究所で先生が進 めておられるテーマの2つの内容で貴重なご講演を頂い た。本稿はそのご講演内容の抄録である。

1. 均質度

ガラスの中の不均質には御三家と呼ばれる,泡・石・脈 理がある。これらは目視で確認される程の大きな欠陥であ る。JISで検討している均質度の測定で扱うのはもっと 小さなオーダーの不均質である。第1表にガラスの均質度 を測定するための代表的な方法を示す。次に個々の測定方 法について説明する。

1.1 干涉法

現在, JISで規定しようとしている測定方法であり, 一番高感度な測定方法である。平行平面の板状試料の光路 長差を干渉計で測定し, 10^{-6} オーダーの屈折率差を検出す ることが可能である。干渉計には色々な種類があるが,マ ッハツェンダー型,フィゾー型と呼ばれるものが一般に使 用される。マッハツェンダー型はビームを2つに分離し, 一方は試料を透過させ,もう一方は何も透過させないで最 後に重ね合わせる。そして,その干渉縞から光路長差を測 定する。第1図(a)が測定した像である。均質度の一般的 な表示方法は,単位厚さ当りの最大光路長差で表される。 例えば1×10⁻⁶ cmの光路差があることを示す。これは,厚 さ 1 cmのガラス板のどの点をとっても,屈折率の違いが 1×10⁻⁶以下であることを意味している。この程度の屈折 率変化は,温度変化によって起こり得る範囲なので,最大 光路長差が10⁻⁶の程度であることは,組成変動のほとんど ない高品質のガラスであることを意味している。光学ガラ スの最高品質のもので1~3×10⁻⁶程度である。

1.2 シュリーレン法

別名ナイフェッジテストとも呼ばれる。試料を透過した 光が集光レンズを通りスクリーン上に像を結ぶ。不均質な 部分を透過した光は光の波面が乱れ(他の大部分の光と経 路が異なり)集光レンズの焦点面の光軸を横切る位置がず れる。したがって,集光レンズの焦点面の光軸点にあるナ イフェッジにより光が遮断されて光がスクリーンまで到達 しない。よって,スクリーン上には不均質な部分の形を反 映した明暗像が映し出される。第1図(b)が測定した像で ある。この方法は高感度で簡便であるが,不均質な部分の 形状が分かるだけで定量的評価は不可能である。

第1表 均質度の測定方法 Table 1 Measurement methods

Table 1 Measurement methods of homogeneity				
Measurement method	Subject of measurement	Shape of sample		
Interferometer	Difference of optical path length	Plate		
Schlieren method	Exsistence of code and their difference of refractive index	Plate		
Shadow method	w method Exsistence of code and their shape			
Specific gravity dispersion method	Distribution of specific gravity of glass particles	Particle		
Shelyubskii's method	Standard deviation of refractive index distribution of glass particles	Particle		

.3 シャドウ法

平板状の試料に点光源から発散光を照射し、ガラス透過 をの光をスクリーンに投影して、あわ、すじ等の有無を調 、る方法である。これらの部分では、他の大部分と屈折率 、異なるために、光の経路が違い、スクリーン上に影を生 、る。簡便であるが、定量的評価は不可能である。

. 4 比重分散法

ガラスの 比重に 近い重液と 呼ばれる液体に ガラス粒子 150-200 または 200-325 mesh)を分散させる。 液体の 1度を上昇させていくと液体の比重が小さくなるため,比 1の大きいガラス粒子から沈降する。これを順次測定して 、くが,時間がかかるために通常遠心分離機を使用して測 1時間を短縮させる。測定装置の模式図を第2図に示す。 11の分離機を定速で回転させながら試料部分の温度を変化 いたる。先に述べた原理によりガラス粒子が沈降する。遠



第1図 すじ状脈理の干渉計像およびシュリーレン像 'ig. 1 Image of code by using interferometer and Schlieren

method

心分離機の回転に同期したストロボカメラを使用して試料 の沈降高さを測定する。第3図に模式的に表した比重分布 曲線の例を示す。(a)は比重が一様で均質なガラスの場合, (b)は一般的なガラスで多少の比重分布をもつ場合,(c)は特 に広い分布をもつ場合,(d)は異なる2種類の比重をもつガ ラスを混合した場合である。この曲線を(c)の a-f の部分を 使用して色々な方法で特長づけることにより均質度を評価 する。この測定方法は,不透明な試料の測定ができるとい う長所があるが,装置が大がかりな上に,温度管理等が大 変であるため,現在ではあまり使用されていない。







第2図 比重分散法測定装置の模式図

Fig. 2 Schematic illustration of equipment of specific gravity dispersion method

1.5 シェリュプスキー法

ガラス粒子を浸液に分散させ単色光(レーザー光線)を 当てる。試料系の温度もしくは圧力を変えることにより、 浸液の屈折率を変化させる。ガラスの屈折率も同時に変化 するが,その変化は浸液よりも1桁以上小さいため,見か け上浸液の屈折率のみが変化したことになる。ガラスと浸 液の屈折率が等しい時、光は透過するが、二つの屈折率が 異なる時、光は粒子の表面で散乱または屈折して、直進光 は失われる。したがって, 試料系の透過率はガラス粒子と 浸液の屈折率の一致の度合により大きく変化する。得られ る分布曲線を模式的に第4図に示す。試料に屈折率分布が 無ければ、(a)の様になり透過率は100%に達する。この場 合ガラスは光の吸収がまったく無いものと仮定する。それ でも理論的に曲線は狭い幅を有する。試料に屈折率分布が ある場合は(b)の様に 透過率曲線の幅が 広がり, 透過率は 100%に達しない。得られた透過率の最大値(Tm)と屈折 率分布の半価幅(h)から屈折率分布の標準偏差(σ)は以下の 式により算出される。

 $\sigma^2 = h^2/16 \, \ell n \, 2 \cdot \ell n (1/Tm)$

この測定方法は私の研究室(東京工業大学時代)でかな り長い間研究した測定方法である。先に述べた様に温度を 変化させた場合,測定に時間がかかる上に,測定セル内に 温度分布が生じるため第5図に示す圧力変化型の装置に改 良した。圧力を変化させることによって液体の屈折率を変 化させるため,測定セル内の浸液に屈折率分布が生じるこ とが無く,また温度を変化させた時の様に待ち時間も必要 が無いため,測定がかなりスムーズに行える。



 \overline{n}_{g} : Mean refractive index of glass particles

- 第4図 屈折率分布と透過率曲線の相関模式図
- Fig. 4 Correlation between distribution of refractive index and transmittance curve



第5図 加圧方式測定装置の模式図

Fig. 5 Schematic diagram of equipment of Shelyubskii's method by using pressure

この装置を使用して種々のタンク窯のガラスの均質性を |定した例をいくつか紹介する。第6回は瓶ガラスメーカ ・のエンドポートでドッグハウスがサイドについている窯 ※測定した結果である。同じ窯から同時刻にサンプリング 、たにもかかわらず、ポートにより均質度がばらついてい)のが分かる。結果から,パッチの投入口に近いポートの **3**質度が悪い傾向が読み取れる。これはバッチの投入口と ^{*}ートの距離が長いほど溶融時間が長くなるためと考えら る。次は瓶ガラスの製造で一般的に使用されているカラ ・ラントフォアハースと呼ばれる窯で測定した結果を示 ~。この窯は炉の中で透明のガラスを溶融し、フィーダー)途中でカラーフリットを投入し、スターラーで撹拌する .とによりフィーダー毎に異なった色のガラスを製造する ┋である。スターラーで撹拌しているため均質度は良いで っろうという予想のもとに実験を行った。結果を第7図に ミす。確かに、スターラーで撹拌を開始(時間0の点)し :直後は良くなっているが、時間と共に悪くなってきてい 、そして、撹拌を停止(時間22の点)することで撹拌前)均質度まで戻っている。これは本来製品自体が持つ長い



- **;6 図** エンドポート型の窯におけるガラスの均質度
- ig. 6 Homogeneity of the glasses manufactured by an end port type furnace

く え 表 作成条	件の均質度に たばす効果
-----------	--------------

able 2 Homogeneity of the glasses prepared by applying some laboratory scale homogenization techniques.

Method	Melting c Temp. (°C)	condition Time (hr)	σ (×10 ⁻⁴)
Stirring, 40 rev.	1 440	3	1.6
Remelting of frit (0.25-0.5 mm)	1 440	0.5	1.9
Melting of the batch prepared from gel NCS-A	1 400	0.5	0.5

スパンでの均質度のうねりが重なっているためと考えられ る。実験としてはそこまで測定出来なかったためこの様な 結果に終わったが、スターラーの撹拌による均質度の向上 効果があることは分かる。次は実験室レベルでどこまで均 質度が向上するかを実験した結果である。1つは溶融中に 撹拌したもの,もう1つは溶解しバッチフリーになった程 度のところで取り出したガラスを粉砕し再溶融したもの, 最後の1つはゾルゲル法で作製したドライゲルを粉砕し溶 融したものである。結果を第2表に示す。ゾルゲル法で作 製したガラスが一番均質度がよいことが分かる。これはゾ ルゲル法で合成したゲルは溶液で反応させるため分子レベ ルで混合した均質なものであるためと考えられる。また、 溶融中に40回撹拌することとリメルトすることで同レベル の均質度の向上効果が得られることが分かる。最後にある メーカーが製品の品質基準を作製するために測定した結果 を第3表に示す。 均質度は 蛍石(単結晶)を基準(100) として比較均質度(Hr)で示してある。光学ガラスと比較 してみると, 瓶ガラスの 均質度が 以外に良いことが 分か る。外国製の瓶ガラスを測定するともっと悪い値を示す。 日本の瓶ガラスは品質過剰と言えるが、国内ではこれぐら いよいガラスでないと競争に勝てないそうである。



Condition : 24 rpm, 1 204°C, pull 67 t/day

第7図 撹拌によるガラスの均質度の変化

Fig. 7 Change of homogeneity by stirring on a colorant forehearth

第3表 各種ガラス試料の比較均質度(Hr)

Table 3Relative	homogeneity	of	various	glasses	(Hr)
-----------------	-------------	----	---------	---------	------

Sample	Tm	Homogeneity (Hr)
Fluorite (Single crystal)	0.943	100.0
Optical glass (II)	0.925	76.4
Optical glass (N)	0.882	45.9
Bottle glass (A1)	0.889	50.4
Bottle glass (A2)	0.867	41.6
Bottle glass (B)	0.413	6.60
TV panel	0.691	16.0
Plate glass (Float) (A)	0.759	21.4
Plate glass (Float) (B)	0.428	6.97
Thermos glass (A)	0.830	53, 5
Thermos glass (B)	0.306	5.00

神鋼パンテツク技報

2. 光機能性ガラス

オプトエレクトロニクスの分野のガラスと無機材研で現 在研究しているガラス(オプトエレクトロニクス)につい て紹介する。

2.1 オプトエレクトロニクスガラス

機能別のガラスの生産高をみると、オプトエレクトロニ クス関係のガラスの伸びが最も大きい。その中で製品とし て成功しているのは, ガラスでなければ発現できない機能 を有する製品ではなく、他の材料と競合しているが、ガラ スの特長を活かしきっている製品が伸びている。第4表に 例を示す。ガラスの特長としては①等方的である②原子レ ベルの 平滑な面が 得られる ③種々のものを 溶かし込める (マトリックスになる) ④透明である⑤成形が容易である ⑥組成を部分的に変化させられる(結晶化,分相,イオン 交換) ⑦組成を連続的に変化させることにより物性を連続 的に変化させられる,が上げられる。これらの特長をほと んど(①④⑤⑥⑦)取り入れている製品としてGRINガ ラス(日本板硝子のセルフォックが有名)がある。GRI Nガラスとは、イオン交換によりガラスロッドの外周から 中心に向かってイオンの濃度に勾配をつけ、屈折率を連続 的に変化させたものである。したがって、ガラスロッドで はあるがレンズとして機能するため、コピー機等に使用さ れている。あとこの分野で現在熱心に研究されているもの に非線形光学 ガラスがある。 ガラス中に 半導体の 微粒子 (CdS等)をコロイドで析出させたガラスで、微粒子がガ ラスマトリックス中に閉じこめられることにより、非線形 光学効果が得られている。具体的な非線形光学効果の例を 第8図に示す。第8図(a) はファブリペローという共振器 (鏡でガラスを挟んだもの)である。この共振器にレーザ ー光を入射し、入射パワーを変化させると第8図(b)の様 なスイッチ効果が確認される。このスイッチング速度はピ コ秒オーダーである。これを利用して速いスイッチング素 子ができるのではないかと期待されている。

2.2 無機材研の研究テーマ

2. 2. 1 アップコンバージョン

無機材研で行っているテーマを紹介する。**写真1**は半導体レーザーの光(赤外光 800 nm)をガラスに当てることにより,緑色の光(590 nm)の発光が得られているところ





第4表 光機能性ガラスで機能として使われているガラスの特徴 Table 4 Opto-electronic glasses and the uniqunesses of glasses utilized effectively

New glasses	Features utilized effectively
Optical fiber	4), 5)
Photomask glass	1), 2), 4)
Graded refractive index glass (GRIN)	1), 4), 5), 6), 7)
Non-linear optic glass	3), 4), 6)
Photochromic glass	3), 4)
Laser glass	3), 4)
Glass for optical disk	2), 5)

The features (uniqunesses) of glass

1) isotropic

2) possible to be finished into flat surface with the accuracy of the order of atomic sizes

3) good inert solid matrices

- transparent
- 5) easy to be transformed into various shapes
- possible to be modified on the microstructure, phase and com position by phase separation, crystallization and ion exchange etc.
- 7) possible to be modified succesively on the properties by chan ging composition continuously.



Fabry-Perot interferometer





第8図 ファブリペロー共振器の模式図と光スイッチング効果Fig. 8 Schematic illustration of Fabry-Perot interferometer and optical switching effect of non-linear optic glass





である。これはアップコンバージョンと呼ばれる蛍光発光 の一種である。赤外光を入射することにより,入射光より 皮長の短い緑色の発光が得られている。つまり入射した光 よりエネルギーの高い光が得られる訳である。エネルギー 上方変換、アップコンバージョンと呼ばれているのはその ためである。このガラスの主目的は青色や緑色の光を出す レーザーをつくることにある。現在実用的な青色あるいは 緑色の半導体レーザーは無い。安定に製造されている赤色 の半導体レーザーを使用し、アップコンバージョンガラス により赤色の光を青色や緑色の光に変換し、より波長の短 いレーザー光を得ようという訳である。なぜ波長の短いレ ーザーが必要かを説明する。光記録(例えばCD)におい て、記録はレーザーの光を絞って記録材料に当てて記録す る。しかし、絞れる径はレーザーの波長までである。した がって,記録密度を大きくするために,より波長の短いレ ーザーが 必要である。 簡単にいえば, レーザーの 波長が 800 nm から 400 nm になることで, 記録面積が¼になる。 つまり、記録密度が4倍になるということである。

2. 2. 2 光記録

我々のグループのメインテーマはテルル酸塩ガラスであ るが、このガラスの応用の一つに光記録を考えている。第 9図が相変化型といわれる記録方式の原理である。記録し ていない状態は結晶状態であり、レーザーで急加熱急冷す



第10 図 仮想温度記録



ることで非晶質状態へ変化させる。2つの状態の反射率の 差を利用して記録する。消去するときは記録時より弱いレ ーザーを長く照射して結晶化させる。ガラスは融液からの 冷却速度が速いほど高い温度で構造が凍結される。凍結さ れる温度(仮想温度)が変化すればガラスの物性値も変化 する(第10図)。したがって冷却速度を変化させることに より、物性値の異なる状態をつくることができる。これを 利用して記録材料への適用を考えている。テルル酸塩ガラ スは低融点であり、構造的にも興味深いガラスであるた め、この物性値の差が他のガラスより大きくなるのではな いかと考え研究を進めている。

あとがき

ガラスの均質度の測定方法と光機能性ガラスについて研 究の一端を紹介した。グラスライニングという鉄とガラス の複合体のガラス部分の均質度を測定するのは困難である と思う。しかし、マクロな均質度を非破壊で測定する(欠 陥の発見)ことは必要なはずであり、琺瑯業界で測定方法 を確立、統一して製品の品質をより向上させていくべきで あると思う。

光機能性ガラスが直接グラスライニングと関係するとは 思えないが,従来の概念にとらわれずに,新しい機能をも ったグラスライニング用ガラスを研究開発されることを切 に願う。

化学装置の加熱システム

Heating System for Chemical Equipment



Utilizing our specialized chemical process equipment such as reactors, wiped film evaporators, and vacuum dryers, we have been engaged in a total plant engineering extensively in various fields of the chemical industry. In a design of these chemical plant, heating method for the equipment is an important factor for obtaining a desirable plant performance.

This report presents design features of a heating system for chemical equipment including a method of assuming heating and cooling time.

まえがき

当社は、反応装置、薄膜蒸発装置、真空乾燥装置等の特 長ある各種化学装置を製作しており、これらを核にファイ ンケミカル及びポリマー分野を中心として数多くのプラン ト建設実績を有している。本稿では、プラント性能を決め る大きな要因の一つである化学装置の加熱用熱源につい て、最近の動向を踏まえて実績データと設計の注意点を紹 介するとともに、昇温冷却時間の推定方法について述べる。

1. 加熱システムの紹介

化学工業用として採用される加熱媒体は,温水,スチーム,熱媒油が一般的であり,その中でもスチームは最も広く用いられている。冷却媒体も合わせて第1図に各種伝熱

媒体の適用温度範囲を示した。これらの中から減圧スチー ム方式,液相熱媒油方式,誘導加熱方式について紹介する。

1.1 減圧スチーム方式

熱敏感性物質の反応,蒸留,乾燥等の各単位操作は,享空下で30°Cから80°Cという比較的低温領域で行われることが多く,従来から第2図,第3図に示す温水循環方式が広く採用されている。第2図は温水タンク循環式であり, 第3図はインラインスチームミキサ使用循環式である。

これらの温水循環方式は、

①温水側の境膜伝熱係数が小さい。
 ②顕熱の利用のため温水出入口で温度差が避け難い。
 ③スチームで加熱,温水で冷却という場合,切替操作



Fig. 1 Working temperature of various heat transfer medium

に時間がかかる。

:の問題点がある。一方,スチームは凝縮伝熱のため境膜 :熱係数が大きいだけでなく,均一な加熱温度を得られる いう利点がある。この利点を生かして,真空用減圧弁を !い真空下からのドレン排出を解決することにより,60~ .0°Cの温度範囲で減圧下のスチームを加熱源として利 !することが多くなっている。減圧スチーム使用のフロー :第4図に,温水使用との昇温データの比較を第5図に示 :。本システムの採用には,次の注意が必要である。

加熱側が減圧系になるため,装置の強度計算及び配管の シール性を十分に検討する。

ドレンのスムースな排出のためポケットが出来ないよう また流れ勾配を考えた配管設計を行う。

1.2 熱媒油加熱方式

一方,耐熱性樹脂の開発等,加熱源の高温ニーズもここ 数年増加している。200°Cを超える高温領域では,高圧 スチームより熱媒油が一般に使用される。熱媒油を使用す る間接加熱には,ボイラで発生させた熱媒蒸気を使用する 気相加熱と加熱された熱媒油をそのまま循環使用する液相 加熱の二方式がある。運転の容易性や加熱冷却操作の併用 が可能であることから小規模の化学プラントでは液相加熱 方式が一般的であり,本稿では液相加熱方式について紹介 する。なお,液相加熱での最高仕様温度は300~350°C である。

M



第4図 減圧スチーム方式 Fig. 4 Vacuum steam system



(2図 温水循環方式(温水タンク循環式)

Water

ig. 2 Hot water circulation system with water tank



Fig. 5 Heating data by vacuum steam and hot water

M

TIC

In line steam heater

Circulation pump

§3図 温水循環方式(インラインヒータ式)

'ig. 3 Hot water circulation system with inline heater

1. 2. 1 自然対流方式

研究開発等の小型反応槽では、外套下部に投込みヒータ を直接取り付け、付属機器として上部に膨張槽を持つとい う熱媒自然対流加熱が用いられることがある(第6図)。 装置としては簡単であるが、自然対流のみに頼っているた め、境膜伝熱係数が非常に悪く、水平方向の温度差が大き いという欠点を持っている。

第7図に実績データを示すように,外套側の境膜伝熱係 数は100 kcal/m² h °C 以下である。 1. 2. 2 強制循環方式

強制循環方式は,ユーザ側で階段状の使用温度が要求される場合,また加熱冷却の繰り返しが要求される場合によく用いられる。本システムは,加熱装置(冷却装置),循環ポンプ,膨張槽から構成される。加熱装置として電気ヒータを使用し冷却器を含めた場合のフローを第8図に,また灯油使用の熱媒ボイラ廻りのフローを第9図に示す。強制循環方式として

①一つの加熱装置と数台のゾーンポンプを用いて、必要温度の異なる多数のユーザに対応する方式

②加熱冷却時間短縮のため、高温熱媒と低温熱媒を各々別 タンクに保有し切替え操作を行う方式等の実績もある。 次に熱媒油強制循環方式の設計施工上の留意 点 を 述 べる。





第6図 熱媒油自然対流方式

Fig. 6 Free convection system by hot oil







第7図 熱媒油自然対流方式の昇温データ例 Fig.7 Heating data by free convection system





1)加熱装置(ボイラ)

- ・法規:大気汚染防止法,各地区の公害防止条例,消防
 法,ボイラ安全規則等への対応
- ・燃料:100 kW 以下の場合は電気ヒータ,それ以上は熱 媒油ボイラが一般的であるが、クリーンという面から 1000 kW の電気ヒータも使用されることがある。ボイ ラの場合は、重油、灯油、各種ガスから燃料を選定す る。
- ・制御:プロセス側の要求精度を加味し決めるが,燃料焚 き小型ボイラの場合は3位置制御で,熱媒温度を一定に 保ちユーザ側の温度制御は流量を変えることが多い。大 型ボイラの場合は,30%能力範囲以下ではON-OFF制 御それ以上では比例制御が可能である。一方,電気ヒー タの場合はSCRによる比例制御を用い流量は一定とす るのが一般的である。
- その他安全装置の検討,煙道煙突の設計や保守点検を含めた配置計画が重要である。
- 2) 冷却装置
- ・水冷の場合は、伝熱係数が大きくコンパクトであるスパ イラル式熱交換器 あるいは 溶接形 プレート 式熱交換器 (コンパブロック)が便利である。空冷の場合は、フィン式が用いられる。
- 3) 膨張槽
- ・系の最上部に設ける。
- ・熱媒油の体膨張率から槽の容量を決定する(約10%/100°Cの体膨張率)。
- ・高温使用の場合は、熱媒劣化防止のためブリザー弁と組
 合せ N₂ パージを検討する。
- 液面計を設置する。(下限リミットスイッチで加熱装置の空焚き防止が望ましい。)
- 4) 熱媒循環ポンプ
- シールが無いこと、熱ロスの面から水冷不要の超耐熱型
 キャンドポンプが有効である。
- ・出入口には伸縮継手をつける。
- 5) 熱媒油配管
- エア抜き及びドレン抜きが完全にできること、運転当初の配管中の水分除去を念頭においた配管設計を行う。
- ・昇温時間短縮のため、ユーザ加熱前に熱媒油を所定温度 まで上げておくバイパス配管を設けておくことは便利で ある。
- ・伸縮継手,曲がり,サポート方法等を充分に考慮し配管 熱応力の検討を行う。
- 一般的に管は STPG370 Sch40 (低温の場合は SGP), フランジは JIS20K, ガスケットは 渦巻ガスケット, バ ルブは FCMB 製熱媒用グローブ弁が用いられることが 多い。
- 3) ユーザ側ジャケット
- ・伝熱係数を大きくするためにスパイラル状の邪魔板を設け、周方向の流速を大きくする形式がよく用いられる。
 小型装置ではコスト的にもアジティティングノズルがより有効である(第10図)。
- ・配管も同様であるが,水分の混入を防ぐ意味で耐圧試験 は気密で行う。

1.3 誘導加熱方式

槽本体の壁面に渦電流を発生させ, 槽壁面が発熱体になる方式で, 常温から 600°C と加熱温度範囲が広いだけでなく, 精度の高い温度制御と操作の容易性は自動化に適した方式である。フローを第11図に, 運転データを第12図に示す。







第11 図 誘導加熱方式

Fig. 11 Induction heated system





昇温冷却時間の推定方法

2.1 加熱媒体温度が一定の場合(スチーム)

加熱媒体温度が一定の場合,内液質量 M,比熱 Cp,内 温Tとし、媒体温度t (=一定)として微小時間 $d\theta$ にお ける熱収支をとると

$$M \cdot Cp \cdot dT = U \cdot A \cdot (t - T) \cdot d\theta$$

(A: 伝熱面積 U: 総括伝熱係数)
$$\frac{dT}{d\theta} = \frac{U \cdot A}{M \cdot Cp} \cdot (t - T)$$
(1)

 $\theta = O \rightarrow T = T_1, \theta = \theta \rightarrow T = T_2$ で (1)式を 積分すると内温を T_1 から T_2 まで昇温するのに要する時間 θ は次式となる。

$$\theta = \frac{\mathbf{M} \cdot \mathbf{C} \mathbf{p}}{\mathbf{U} \cdot \mathbf{A}} \cdot \ln((\mathbf{t} - \mathbf{T}_1) / (\mathbf{t} - \mathbf{T}_2))$$
(2)



第13回 昇温時間の推定と実験データ Fig. 13 Evaluated & measured heating data by steam



第14図 液相循環方式のモデル Fig. 14 Model of liquid circulating system

グラスライニング製2m³反応槽での(2)式による推算例と 実績データを第13図に示す。運転開始時は熱が缶体にのみ 奪われるためずれが大きいが.一定時間後の昇温曲線はほ ぼ一致している。

2.2 加熱媒体温度が変化する場合(熱媒油,温水)

媒体強制循環方式での反応槽の昇温冷却時間の推定方法 について考察する。第14図にモデルフローを示す。小型装 置においては、内液の熱容量より缶体、配管、熱媒の熱容 量の方が大きい場合もあり、内液だけでなく装置全体で検 討する事が肝要である。

2. 2. 1 使用記号の説明

(1)

	重量 (kg)	容量 (m ³)		密度 (kg/m ³)	比熱 (kcal/kg°C)
内 液	Mi =	Vi	*	ρi	Срі
熱媒	Mo =	Vo	*	ρο	Сро
反応槽	Wa				Сра
熱媒配管	Wp				Cpp
		云熱面積 (m ²)		総括 (kcal/r	伝熱係数 n ² h °C)
反応槽		A ₁		I	U1
冷却器		A_2		ו	U ₂
内 液 熱容量 Si (kcal/°C)=Mi*Cpi 反応槽 熱容量 So (kcal/°C)=Wa*Cpa 配 管 熱容量 Sp (kcal/°C)=Wp*Cpp 熱 媒 熱容量 Sj (kcal/°C)=Mo*Cpo 熱媒ポンプ能力 Ho (m ³ /h) 循環熱媒熱容量 Sa (kcal/h°C)=Ho* ρ o*Cpo					
反応權	 内温温初期 内温温初期 内温温初設 内温媒珠 熱螺螺 熱却 赤和 冷却 水力 		度	$T \\ T_{1} \\ T_{2} \\ t_{1} \\ t_{10} \\ t_{2} \\ tw_{1} \\ tw_{2} \\ W$	(°C) (°C) (°C) (°C) (°C) (°C) (°C) (°C)
2. 2. 2 🚽	昇温時間の	推定			

内温をT1からT2まで昇温する時間を推定する。

1) ヒータ能力からの簡易計算方法

熱媒, 缶体, 熱媒配管も T2 まで昇温すると仮定すると 必要熱量 Qr は,

 $Qr(kcal) = (Si+So+Sp+Sj) \cdot (T_2 - T_1)$

従って昇温時間 $\theta(hr) = Qr/Qs$ となる。

ヒータ能力 Qs は、使用条件によりヒータ効率 n を考慮に 入れなければならない (η: ヒータ効率 0.7-0.9程度)。



 ・15図 逐次昇温計算フローチャート
 ig. 15 Flowchart for simulated heating calculation

?)熱媒入口温度一定の場合の昇温時間 反応槽の熱収支より

$$Q_1 = (Si + So + Sp) \cdot \frac{dT}{d\theta}$$
(3)

$$=Sa \cdot (t_1 - t_2)$$

$$=U_1 \cdot A_1 \cdot dT$$
(4)

$$= U_1 \cdot A_1 \cdot \frac{(t_1 - t_2)}{\ln((t_1 - T)/(t_2 - T))}$$
(5)

U(5)式より $exp(U_1 \cdot A_1/Sa) = (t_1 - T)/(t_2 - T)$

=exp(U₁・A₁/Sa)とおくと (3) (4) 式より内温を T₁ から [•]2まで昇温するのに必要な時間θは次式となる。

$$\theta = \frac{\ln((t_1 - T_1)/(t_1 - T_2))}{(Sa/(Si + So + Sp)) \cdot ((\alpha - 1)/\alpha)}$$
(6)

(6)式は熱媒入口温度が一定の場合の昇温時間であるの こ,循環使用の場合はヒータ能力のチェックを行なう必要 ドある。初期における熱媒出口温度 t₂ は,

$$t_2 = T_1 + (t_{10} - T_1)/\alpha \tag{7}$$

終媒入口温度が一定となるための必要ヒータ能力 Qsr は, $ia \cdot (t_1 - t_2)/\eta/860(kcal/h)$ となる。Qsr > Qs ならば, 見状の加熱装置では熱媒入口温度を一定にできないため(6) 気で昇温時間の推定をすることはできない。



第16図 1m³ 反応槽の昇温冷却推定曲線

Fig. 16 Simulated heating & cooling curne for 1 m^3 reactor

3) 簡易逐次計算方法

熱媒の入口温度が変化する場合の昇温時間は数式化しに くいため、簡易的に添付フローチャート(第15図)に従っ て逐次昇温計算を行う方法がある。本プログラムは、熱媒 予熱バイパス配管を加味し、バイパス使用時は配管、配管 系の熱媒はすでに所定温度になっており、またジャケット 熱媒は内液温度と同一という仮定のもとにその加重平均で 熱媒初期温度を設定するという形をとっている。逐次計算 による昇温時間の推定曲線例を第16図(a)に示すが、実際に はこれに放熱の検討を加えて昇温時間を推定する。

 $Q_2 = W \cdot Cw \cdot (tw_2 - tw_1)$ $= U_2 \cdot A_2 \cdot \mathcal{A}_T$ (8)

$$= U_2 \cdot A_2 \cdot \frac{(t_2 - tw_2) - (t_1 - tw_1)}{\ln((t_2 - tw_2)/(t_1 - tw_1))}$$
(9)

(3)(4)(5)(8)(9)式より,内温 T₁から T₂ までの冷却時間θは 次式となる。

$$\theta = \ln((T_1 - tw_1)/(T_2 - tw_1))/\gamma$$
(10)

ここで

$$\begin{aligned} &\alpha = \exp(\mathbf{U_1} \cdot \mathbf{A_1} / \mathbf{Sa}) \\ &\beta = \exp(\mathbf{U_2} \cdot \mathbf{A_2} / (1 / \mathbf{Sa}) - (1 / (\mathbf{W} \cdot \mathbf{Cw}))) \\ &\gamma = \frac{\frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{Sa}}{(\mathbf{Si} + \mathbf{So} + \mathbf{Sp})} \cdot (1 - \beta)}{\frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{Sa}}{\mathbf{W} \cdot \mathbf{Cw}} + \frac{1}{\alpha} - \beta} \end{aligned}$$

(10)式による冷却時間の推定曲線例を第16図(b)に示す。

むすび

設備や運転実績の詳細はメーカ及びユーザのノウハウで あり,また紙面の都合上概念的な記述に留まらざるを得な かったが,何らかのお役にたてば幸いである。当社は化学 プラントの心臓部に位置する特徴ある化学機器,装置を設 計製作しており,この機器,装置がより活躍できるよう周 辺技術のエンジニアリングサービスを充実し,プラント建 設を通じてユーザ各位のご要望に応えていきたい。

〔参考文献〕

1)尾花英朗:熱交換器設計ハンドブック、(1982),工学図書
 2)橋本健治:工業反応装置、(1984),培風館

Vol. 37 No. 2 (1993/7)



Safety Examination in Manufacturing a Large Glasslined Reservoir Tank



Large glasslined reservoir tanks have been manufactured which are used for the purpose of brewng beer, SAKE, or wine, and distilling SHOCHU or whisky, and are used generally under atmospheric pressure. Although these reservoir tanks are designed in accordance with the formulas and rules, the wall thickness of the tank is thinner than that of pressure vessels, and deformation due to dead load or local stress caused during manufacture has to be examined for preventing glass fracture.

This paper describes the results of the above examination in manufacturing a large glass lined reservoir tank whose inner diameter is $3\,600$ mm, length is $13\,350$ mm, and the capacity is 120 kLt.

まえがき

ビール・清酒・ワイン・焼酎・ウィスキーなど醸造を目 的としたグラスライニング製食品タンク(以下GL缶とい う)は $120 \sim 150 \, k\ell$ の超大型が製造されている。この様 な食品タンクは使用圧力が大気圧であることが多いため, 通常の圧力容器に比べると板厚は薄く設計されている。そ のため,缶体自重を無視できなくなり,設計圧力による検 討以外に自重による支持反力を考慮したGLの安全性を検 討する必要が生じる。特に製造時の様々なハンドリングに 起因して発生する局部応力に対する缶内面のGLの安全性 を考慮する必要がある。当社ではFEM解析をはじめ,最 善の検討を実施し、製造を行っている。

本稿では 120 k / 酒タンクの薄肉のGL缶を例にとり, 製造から現地据え付けまでの間のGLの安全性に対する検 討結果について報告する。

1. GL缶製造時のハンドリング

GL缶は製缶加工された鋼製上鏡・胴・下鏡・ノズル等 を溶接し、缶内面にGLを施釉し、高温の電気炉で焼成し た後、外套取り付け・各部品の組立・塗装作業を行い、検 査・出荷・現地据え付けを行う。各製造工程では、常にG L缶を横置きにして作業台車(ターニングロール)上で作 業が行われる。また、各工程間の移動・回転のハンドリン グが必要となる。その場合、支持方法によっては缶体の重 量により局部変形が起こり、GL破損の危険性が考えられ る。

今回, GLの安全性に対する検討が必要と思われるハン ドリングは次の三点である。

- (1) ターニングロール上での検討
- (2) ワイヤロープで吊り上げ時の検討
- (3) R台(木製サドル)上での検討

また, ユーザ現地に 据え付け完了後は 縦置きで 使用さ れ, 外荷重が負荷されることはなく, GL缶の局部変形は 考えられないため, 検討の必要はない。

2. 缶体仕様

今回取り上げた例の酒タンクの概略図を第1図に示す。 本GL缶は外套付き構造となっており,外套は焼成完了後 に溶接する。そのため,完成時には焼成時に比べて重量が 増加する。缶体重量は次に示す通りである。

焼成重量:16300 kg 完成重量:22500 kg

本GL缶は,超大型であるため缶体重量に比べ缶体胴の 板厚が薄く,ハンドリングの仕方によっては自重による変 形により胴GL面母材の応力が降伏応力を超え,塑性変形 を起こす可能性が考えられる。脆性材料であるグラスの破 損は一般的に母材の降伏と共に起こるため缶体GL面母材 に発生する応力が降伏応力を超えない事がガラス破損の安 全基準となる。ここでは,母材SS400の降伏応力を 245 MPaとして,各製造過程時に缶体GL面に発生する応力 をFEM解析または応力測定により求めた。



Fig. 1 Glasslined SAKE tank



真 1 ターニングロー hoto. 1 Turning role

ターニングロール上での検討

ターニングロール(写真1)は4カ所のローラーにより 体を支持し,モータにより缶体を回転させるための治具 ,GL缶製造上必要不可欠である。通常,GL缶は補強 果の高い鏡近傍位置で支持をするが,本GL缶の場合は の位置にマンホール・ノズルを有するため胴部での支持 余儀なくされ,鏡の補強効果が低いため安全性の検討が 要となる。

本GL缶は施釉と焼成を数回繰り返し、缶体内面にガラ を ライニング する際に ターニングロール を使用するた ,まず,焼成重量で缶体内面に発生する応力を求める。 た,ターニングロールはGL缶を静置状態のままで使用 るだけではないため、ターニングロール上に設置する場 や,ローラー回転を起動するときは動的荷重がさらに加 ることになる。しかし、動的荷重を解析により算出する とは困難で不確実であるため、実缶を用いて応力測定を った。その結果,3.1~3.3節に示すようにいずれの場合 母材の応力は降伏応力を越えることはない。

1 静置時

焼成重量の酒タンクをターニングロールで支持し,1G 重力加速度を負荷するFEMモデルを作成し,応力解析 行った。また,ターニングロールローラー表面のゴムは ネと接触要素でモデル化を行った。解析結果(第2図) り,ターニングロール 接触部以外は 発生応力は 充分低 ,応力が最も高くなるのは下鏡側のターニングロール接 部分において周方向応力で約 182 MPa となる。

応力解析により求められた応力値を確認するため,FE モデルと同条件で実缶にて応力測定を行った。GL缶内 にひずみゲージを貼付け,ターニングロールを回転させ とき,ターニングロール接触位置通過時のひずみを測定 た結果を**第3図**に示す。測定されたひずみと応力の関係 次式で表される。

 $\sigma_{x} = \frac{E}{1 - \nu^{2}} (\varepsilon_{x} + \nu \varepsilon_{y})$ $\sigma_{y} = \frac{E}{1 - \nu^{2}} (\varepsilon_{y} + \nu \varepsilon_{x})$

測定されたひずみより算出した周方向応力で177 MPaが 定され, これは, 応力解析値の182 MPa とほぼ同等の で,解析結果の有用性を裏付けるものといえる。



第2図 応力強さコンター(ターニングロールで支持) Fig. 2 Stress intensity contour (on turning role)



第3図 ひずみ実測結果(タンク回転)

Fig. 3 Result of measured strain (rolling tank)



第4図 ひずみ実測結果(設置時) Fig. 4 Result of measured strain (Setting down)

3.2 設置時

GL缶をクレーンで吊り上げ,ターニングロール上に設置するときは,内面にGLをライニングしているため細心の注意を払って行われるが,設置による衝撃荷重が発生する。この場合の衝撃荷重はクレーンのオペレータにより個人差があるが,現場で実際作業を行うオペレータに現実的でしかも最も過激な設置を行わせ,発生するひずみを測定した結果を第4図に示す。測定ひずみより求められた応力は静置時の1.23倍の219 MPa となる。

第 1 表 応力比較(焼成重量) Table 1 Comparison of stress (Glassing weight) Unit: MPa

	Analyzed stress	Measured stress	Yield s	trength
Laying on turning role	182	177	-<0K	
Setting down on turning role	-	219	<ок	
Starting role	-	234	<0K	245
Hanging by wire	27.6		<0к	
Transfer on R base	(143)	—	.<0к	

3.3 ローラ起動

ターニングロールはGL缶を約1R/M で回転させるため、ローラー起動時には一時的に衝撃がGL缶に加わり、 静置時に比べ、大きなひずみが測定される。このときの動 的ひずみ測定結果を第5図に示す。測定ひずみより求めら れた応力は静置時の1.32倍の234MPaとなる。この値は 降伏応力の245MPaに近い値だが、最も過激なハンドリ ングを行った場合であり、実際の作業中にはこの様なハン ドリングは考えられない。

4. ワイヤーローブ吊り上げ時の検討

GL缶を各作業場への移動の際のワイヤーロープで吊り 下げるモデルを作成し,解析を行った結果を第6図に示 す。解析結果より応力が最も高くなるのはワイヤー接触部 分において長手方向応力で約27.6 MPa となり,十分低い 応力であることが確認された。これは,ワイヤーロープに より長い線接触をしているため,局部的変形が起こらない ことに起因している。また,クレーン巻き上げ起動時の動 的荷重に関しては静的荷重が十分小さいため,問題はない。

第1表に焼成重量での各ハンドリングを検討した結果を 示す。表より何れのハンドリングに於いてもGL缶の母材 に発生する応力は降伏応力は超えることなく,GL破損の 危険性はない。

5. 完成重量での検討

5.1 発生応力の推定

本GL缶は外套付構造となっているが,前述は外套取り 付け前の重量での検討である。よって,焼成が完了したG L缶に外套を取付け,部品組立てた完成重量での検討が別 途必要となってくる。

GL面母材応力は缶体の自重反力により発生するため, 完成重量時に発生する応力は焼成重量と完成重量の比により推定した。

第2表に完成重量での応力の一覧を示す。表よりターニングロール上で作業を行う場合にはGL面母材応力は降伏応力を超えるため,GL安全上問題があり,対策が必要となってくる。

5.2 GL安全対策

GL面母材応力は缶体の重量・剛性・支持方法が発生因 子となるが、本GL缶では特に缶壁の板厚が薄いため、タ ーニングロール近傍で局部的な変形が起こり、わずかな領 域で降伏点を超える現象がみられる。

そこで、缶体の板の薄さを補い、局部的な変形を防止す るためにターニングロール支持位置に強め輪(第7図)を 巻くことにより局部変形を起こす近傍の剛性を高め、GL 面に発生する応力を緩和することにした。強め輪は、缶体

第2表 応力比較(完成重量, 強め輪なし)

 Table 2
 Comparison of stress (Shipping weight, w/o Reinforced ring)

 Unit : MPa

	Analyzed stress	Measured stress	Yield s	trength
Laying on turning role	_	(245)	≧NG	
Setting down on turning role	-	(302)	>NG	
Stating role		(323)	>NG	245
Hanging by wire	(38.1)	_	<ок	
Transfer on R base	198		<ок	







第7図 強め輪 Fig.7 Reinforced ring



Fig. 9 Hoop stress contour (with reinforced ring)

と同板厚とし、缶体と強め輪の間には天然ゴムをライニン グしている。

第8回,第9回に強め輪がない場合と強め輪を有する場合の缶体内面に発生する応力をFEM解析の平面モデルにて比較を行った。その結果,強め輪を有する場合のGL面に発生する応力はそれが無い場合に比べて約½倍になる。

第3表に強め輪を有する場合の各ハンドリング時の応力 比較を示す。表より,強め輪を有する場合は何れのケース も降伏点を超えないことを確認した。よって,強め輪を施 工する事によって,GL破損を予防しつつ安全に作業を行 うことが可能となる。

6. R台上での検討

工場内で製造を終え、出荷する際、木製のR台上に固定 しトラック輸送を行う。解析に際し、各条件は最も厳しい ものとし、R台の製作誤差等による片当たりを考慮して タンクはR台の50%の面が接触しているものとした。ま た、重力加速度は自重の1Gに運搬中の上下動による2G の加速度が加算されるとして合計3Gを負荷した(IMDG

第3表	応力比較(完成重量,	強め輪付き)
Table 3	Comparison of stress	

(Shipping weight, w/ Reinforced ring) Unit : MPa

	Estimated stress (W/ Reinforced ring)	Yield s	trength
Laying on turning role	116	<ок	
Setting down on turning role	142	<ок	245
Starting role	152	<ок	



第10図 周方向応力コンター(木製R台) Fig. 10 Hoop stress contour (on wooden R base)

CODE では動荷重は下向きで2Gとされているが、安全をみて3Gとした)。

完成重量で解析した結果を**第10**図に示す。解析結果より 応力が最も高い部位において周方向応力で約198 MPa と なり,降伏応力は超えないが,仮定条件を超えない支持条 件で輸送を行う必要がある。本GL缶の場合はR台とGL 缶の隙間に発泡ウレタンを注入したゴムチューブを挿入 し,片当たりを防止することによりGLの安全性を確保し ている。

むすび

薄肉GL缶の場合,圧力容器に比べて板厚が薄いため, 使用条件による設計のみで板厚を決定すると製造時にトラ ブルが発生することが予測される。特にGL缶はガラスが 破損すると再焼成を余儀なくされるため,ハンドリングに は細心の注意が必要である。しかし,製造時点のトラブル を防止するだけの目的で板厚を上げることはオーバーデザ インとなり,コストアップにつながる。

本稿では,120 k 個 酒タンクの薄肉 GL 缶を例にとって 製造から現地据え付けまでのGL安全性の検討を応力解析 ・応力測定によって行った結果,製造時のターニングロー ル上での作業時にGLの破損が予測された。そこで,GL 破損防止策の手段を講じることによって,製造から据え付 けまでの間のGLの安全性を確認した。また,ユーザにて 使用する際には内溶液を充填するのみであるため,GL破 損に至るような荷重は負荷されない。

耐酸性5倍のグラスライニング機器 の補修技術 (G-Fine RP) 5-fold Acid Durable Glass "G-Fine RP"

for Repairing Glasslined Equipment



For repairing a damaged portion of glasslined equipment, the photo-assisted sol-gel process "G-Fine RP" has newly been developed. It has a good performance in avoiding excessive thermal stress in the glass layer during repairing process and provides five-fold acid durability than that obtained by a coventional sol-gel repairing process.

まえがき

ゾル・ゲル法によるグラスライニング機器のグラス層の 現地局部補修技術 G-Fine RS の耐食性能向上を目的とし て,研究開発を進めてきたが,このたび光励起法により耐 酸性を従来より約5倍に改良した『G-Fine RP』を開発し たので紹介する。

1. 『G-Fine RP』とは?

『G-Fine RP』は、グラスの破損箇所に露出した鉄生地 へ特殊な光励起型触媒を含有したゾル・ゲル補修剤を充填 し、紫外線を照射してゲル化ガラスにする方法で、新しい 光エネルギーで生まれたガラスといえる。この技術により 補修ガラス層の耐酸性を従来の G-Fine RS より5倍向上 させることが出来た。また同時に、ゾル・ゲルプロセスに おける反応条件の最適化により補修ガラスの施工も今まで より容易になった。

写真1はその補修部断面のSEM像で,鉄生地と接合した複合ガラス層の様子がわかる。

写真2は G-Fine RP の外観写真である。

第1図は断面をEDSにより線分析した図で, 左から補 修層, ライニンググラス層, 鉄生地で, 白線部を Si 元素 で分析して濃度変化を波形で表している。補修部のSiの量 はライニンググラス層とあまり変わらないガラスになって いて, 耐酸性に強いことがわかる。







Vol. 37 No. 2 (1993/7)

写 真 1 『G-Fine RP』の電子顕微鏡 (SEM)の観察結果 Photo. 1 SEM image of the cross section of "G-Fine RP"





育 1 表 『G-Fine RP』の各種性能試験結果 [able 1 Test Results of "G-Fine RP"

Items	Specimens	Procedure and condition	Results	Notes
Corrosion resistance test	Substrate : SS400 $\phi 8 \times 60$ Lmm Thickness of glass layer : ~0.5 ^t	Water vapor (b. p.) 20 %-HCl solution (b. p.) 1N-NaOH solution (353K) Toluene (b. p.) Ethyl alcohol (b. p.) Mixed solution (b. p.) $(C_2H_5OH/H_2O=3/7, wt)$	Average corrosion rate : = 0.7 = 0.8 = 6.3 = $\langle 0.02$ = $\langle 0.02$ = $\langle 0.02$ (mm/y)	G-Fine RS: = 0.1 = 4.2 = 8.5 = $\langle 0.02$ = $\langle 0.02$ = $\langle 0.02$ = $\langle 0.02$ (mm/y)
Thermal cycle test	Substrate : SS400 $3^t \times 100 \square$ mm Thickness of glass layer : $\sim 1.5^t$	Interval corrosion test of toluene vapor (383K) at intervals of 8 hrs.	No exfoliation was observed for half year.	The apparatus was used by JIS R 4201. There were some exfoliations on organic resin for 1 week.
Abrasion resistance test	Substrate : SS400 $3^t \times \phi 110 \text{ mm}$ Thickness of glass layer : $\sim 1.2^t$	Abrasive medium; Acryl bease Operation time; 3hr (ASTM C 448)	Weight loss ratio; "G-Fine RP" = 5 Lining glass layer = 1	Using by PEI Abrasion Tester.
Penetration test	Substrate : SS400 $3^t \times 100^{\Box}mm$ Thickness of glass layer : $\sim 1.5^t$	Detecting of Fe-ion from SS400 soaked in HCl solution. (353K, pH=2)	Fe-ion was not detected for half year.	The apparatus was used by JIS R 4201.
Adhesion test	Substrate : SS400 $6^t \times 80^{\Box}$ mm Thickness of glass layer : ~1.5 ^t	Dropping a steel-ball vertically. Ball weight; ~200 gr Ball size; \$\varphi 36.51 mm (JIS R 4201)	H; Height of dropping (m) H=0.45; no exfoliation (pass of JIS R 4201) H=1.0; no exfoliation (upper limit)	Fe-ion was not detected by the Ferro-oxyl method (JIS H 8617) before and after test.
Thermal shock test	Substrate : SS400 $6^t \times 80 \square$ mm Thickness of glass layer : ~1.5 ^t	Quenching of specimens from high temperature oven into cold water. (JIS R 4201)	$ \begin{array}{l} \varDelta T {=} 373 K \rightarrow \text{no exfoliation} \\ (\text{pass of JIS R 4201}) \\ \varDelta T {=} 573 K \rightarrow \text{no exfoliation} \\ (\text{upper limit}) \end{array} $	Fe-ion was not detected by the Ferro-oxyl method (JIS H 8617) before and after test.

、 特長

主な特長を次に示す。

- (1) 現地で補修出来るため、機器の解体や輸送が不要 で、工場のシャットダウン期間が短縮される。
- (2) 従来のタンタル製のキャップで損傷箇所を覆う方法 と異なり、ノズルネック部分やフランジのアール部 など曲がった複雑箇所の補修が可能となり、また補 修部の突起がないため内容物の付着が少ない。
- (3) 光励起型補修剤により、従来の G-Fine RS より耐酸性が5倍向上した。
- (4) 紫外線ランプを使用するため施工しやすく G-Fine RS より工程が3割短縮した。
- (5) ガラス質であるため、補修部周辺の正常なライニン ググラス層と同程度の耐熱性がある。
- (6) 従来のエポキシ樹脂製の補修剤の様に有機溶剤によって劣化しない。

なお、ゾル・ゲル法とは有機薬品の原料からガラスを作 5方法で、室温はもとより各合成温度でガラスが出来ると 、う新しい製法である。しかし前回報告した通り¹⁾、 ライ ニンググラス層は、再度加熱した際、350°C付近を越える 温度になると鉄生地から引張り応力を受ける。補修する際 ニ局部的な加熱を行うと、クラックが生じる可能性がある こめ、補修施工温度は低い程安全である。従って、低温で 含成したガラスの耐薬品性をより向上させるためには熱以 トのエネルギーを探索してきた。

」 G-Fine RP の性能試験結果

第1表に各種性能試験の条件と結果をまとめた。耐酸性 式験では、従来より10倍高濃度の塩酸を使用し、平均腐食 速度は、G-Fine RS と比較して、約5倍向上している。 耐アルカリ性では、従来より約1.5倍の改良であるが、グ ラスライニング機器の規格 JIS R 4201 と同じ 1N の水酸 化ナトリウム溶液(80°C)の試験を行うレベルに達してい る。熱サイクル試験は実缶体の運転・休止を模擬したもの で、実際の応急的補修作業に使われる有機系の樹脂との比 較を行うことをポイントとして沸騰トルエン(110°C)を 用いている。その結果樹脂は1週間程度で剥離するサンプ ルが見られるが、G-Fine RP は半年間剥離はなかった。 また JIS R4201 の熱衝撃試験では、300°Cという結果が 得られ、これは従来の G-Fine RS と同等である。

一方, ASTM C 448 に準じた摩耗テストは, 固体粉と 水などをガラス面に接触した状態で機械的に振動させる試 験である。実際のグラスライニング機器の使用環境に近い プラスチックを固体粉として使用した。

むすび

ゾル・ゲル法によるグラスライニング機器の補修方法で ある G-Fine RS は、現在まで相当数の顧客のニーズに対 応することが出来たが、この度、作業性と耐食性を一段と 改善した G-Fine RP の開発に成功することが出来た。グ ラスライニング層と比べ、性能的には未だ改善の余地が多 いので、今後も改良すべく研究開発に努めていきたい。

今後,過去当社が納入してきたグラスライニング製機器 の現地サービス強化の一環として,従来のタンタル製キャップの使えない局面箇所や付着の激しい箇所の補修, 樹脂 では耐えない高温環境及び弱酸性環境等の用途での適用を 図っていきたい。

〔参考文献〕

1) 原ら, 神鋼パンテツク技報, Vol. 35, No. 2 (1991) p. 8.

高温・高圧用溶接形プレート式熱交換器 コンパブロックの概要 Presentation of COMPABLOC[®]

Welded Plate Heat Exchanger



COMPABLOC welded plate heat exchanger provides efficient heat transfer (similar to gasketed plate heat exchanger) and extends the applicability of plate heat exchangers by removing the problems associated with gasket compatibility.

The design offers access to both process and service for cleaning, and can be used at pressures up to 3.1 MPa and temperatures up to 300 °C.

まえがき

従来のガスケットを用いたプレート式熱交換器(以下 P H E と称す)と通常の多管式熱交換器の適用分野は, P H E の構造的な制約から異なるものとされてきた。

すなわち,PHEは多数のゴム系プレート間ガスケット を使用しなければならない必要から温度,プロセス液物性 に制約がありまた耐圧力も比較的低いのに対し,多管式熱 交換器はPHEより伝熱能力は低いが温度,圧力に制約が 少なく高温,高圧の分野に用いられてきた。

ところが数年前にフランスのビカーブ社が開発した溶接 形プレート式熱交換器のコンパブロックにより, PHEの 性能と長所はそのままで温度・圧力限界及びガスケットに 関する諸問題が解決され, コンパブロックはPHEと多管 式熱交換器の 両者の 分野に 適用できるように なったので ある。 コンパブロックは、耐熱 ・耐圧 ・ガスケットの問題で PHEの高性能を発揮できなかった分野や用途に、また柴 殊金属製の多管式熱交換器、炭素鋼製の大形多管式熱交換 器、あるいはスパイラル式熱交換器も含めた他の多くの柴 殊形式熱交換器の代替に用いられ、その実績はこの5年間 で3000 基以上の多数にのぼっている。

1. コンパブロックの構造

第1図に示すように外板パネルを取り外すと溶接構造の 伝熱プレートパックが現れる。それぞれの伝熱面は点検可 能であり、特に液一液用途の場合は図のように入口・出に ノズルを片側の外板パネルに集中することにより、配管を 取り外すことなく点検・洗浄可能である。

第2図にその伝熱部である伝熱プレートパック及び断面 を示す。流路Aと流路Bは交互に直交して熱交換し全体の パスとしては向流を形成している。第2図の断面図は3/





ig. 2 Construction details of COMPABLOC

;の例である。

伝熱プレートパックは通常 0.8 mm~1.0 mm の板をプ バスしたプレートを互いに90度ずつずらせて、プレート間 第5 mm としてプレートの折曲げた端辺同士を必要枚数だ 自動突き合わせ溶接したもの(第3図)に支柱ライナー び天板・底板ライナーを溶接で取り付けたものである。 (第4図)

第2図は支柱・天板・底板の機械加工したものを互いに ドルト止めした状態を示す。(DETAIL-X, DETAIL-Y 同様)伝熱プレートパックは支柱ライナー部を支柱に滑 込ませて取り付けているのみであり支柱・天板・底板と に切溶接を行わず,その材質は全て同材質例えば SUS, i,ハステロイ等である。(第1図,第2図)

必要なパス数に応じて 調節可能な バッフルを 取り付け ٤, 接続ノズル付きの外板パネルをボルト止めしている。 ^{*}スケットは外板パネルのみに使用されており配管のフラ ^{*}ジガスケットと同じ材質のものが使用される。(**第1図**, **52**図)

コンパブロックの特長

いままでに無い,全く新しい溶接形プレート式熱交換器)特長として,次に示す点が挙げられる。

(1) 伝熱性能

PHEとほぼ同等の性能であり,多管式熱交換器の 3~5倍の高いU値が得られる。例えば水一水系の場 合概略の値として約6000 W/m²・K である。(約5160 kcal/m²・h・℃)

(2) 温度差

個々のプレート間の流れは直交流,流路全体として は対向流となっている。このため被冷却側と冷却側の 温度差を最小とすることが可能である。(熱回収に最 適)

(3) プレート間ガスケット

プレート間は溶接構造によりガスケットが無いので PHE では不可能である高い圧力 (3.1 MPa)・高温 度(300 °C)あるいはPHEに使用されているゴム系



第3図 プレート同士の溶接 Fig. 3 Welding of plates at mating edges



Fig. 4 Welding plates to girder liner

- ガスケットが使用できない液体(溶剤等)に適用可能 である。
- (4) 片側流体を保持しての点検 一方の流路の内容液を保持したまま他方の流路の点 検が可能である。
- (5) メンテナンス

両方の流路の外板パネルを取り外せば、伝熱プレートにアクセス可能となるので洗浄が非常に容易である。

(6) 設置面積

設置面積は多管式熱交換器に比較して約1/10~1/3 と非常にコンパクトであり、またPHEに比較しても 約1/1.7と最小である。

- (7) バッフルの調整 取り外し及び調整可能なバッフルにより,流路のパ ス数が変更可能であり仕様変更に対応しやすい。
- (8) 各種耐食金属対応 材質はステンレス,高合金鋼,Ti,ハステロイ,Ni 等ほとんどの金属で製作可能である。

第1表 コンパブロックPHEと多管式熱交換器との比較 Table 1 COMPABLOC, PHE vs. shell & tube exchanger

Item	COMPABLOC welded plate exchanger	Gasketed plate exchanger (PHE)	Shell & tube exchanger
Space	Requires 1/10 to 1/3 the space	Requires 1/10 to 1/2 the space	Twice the space required for removal of tube bundle
Heat transfer efficency	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-secion and channeling
Servicing/Repairs	Easy-plug plate(s)	Easy-change plate and/or gasket	Plug tube(s) or replace tubes
Inspection	Remove panels and inspect	Disassemble and inspection	Difficult-Normally remove tube bundle
Expansion	No-but can change passes	Add plates	No ·
Maximum press.	3.1 MPa	2 MPa	>3.1 MPa
Maximum temp.	300 °C	150 °C normal elastomers	>300 °C
Maximum flow	2 000 m ³ /h	4 000 m ³ /h	Unlimited
Temp appraoch	3 °C	2 °C	10 °C
Temp cross	Possible	Possible	Not possible
Holdup volume	Low	Low	High
Multiple duty	Not possible	Possible on same frame	Not possible

第2表 コンパブロック型式表

Table 2	tole 2 Size range of COMPABLOC model CP								
C D 15	N	30	50	70	90				
C P 15	S (m ²)	0.69	1.15	1.61	2.07				
C D 20	N	40	60	80	100*				
C P 20	<u>S (m²)</u>	2.44	3.66	4.88	6.10				
0.0.00	N	60	80	100	130	160	200*	240*	
C F 30	$S(m^2)$	6.48	8.64	10.8	14	17.2	21.5	25.8	<u> </u>
C D 40	N	120	160	200					
C F 40	$S(m^2)$	19.7	26.3	32.8					
C P 50	N	100	150	200	250	300			
	<u>S(m²)</u>	27	40.5	54	67.5	81			
C P 75	N	150	200	250	300	350	400	450	500
	$S(m^2)$	95.9	127.8	159.8	191.7	223.7	255.6	287.6	319.5

1 3 (m-) 95.9 (127.8 (155.8 (15)

N=Number of plates S=Exchange surface

S ---Exchange surface

* = Optional (no series manufacturing)

(9) 圧力容器規格対応

ASME U スタンプに対応 (3.1 MPa, 300 °C 迄こ れより高圧, 高温も可能)

第1表にコンパブロック,PHEと多管式熱交換器の比較を示す。

3. コンパブロックの型式(伝熱面積の範囲)

コンパブロックはモデルとしてCP15, CP20, CP30, CP40, CP50, CP75の6種類があり, 伝熱面積は最小 0.69 m² のCP15-30から最大319.5 m² のCP75-500が 標準仕様となっている。

その一覧表を第2表に示す。

尚, モデル名の数字は, 正方形プレートの一辺のおよそ の大きさを意味している。

例: C P 40はプレート1枚がおよそ40 cm×40 cmの 大きさ

第3表 プロセス用コンパブロックの販売実績 (~92年9月) Table 3 Summary for process application of

ıble 3	Summary t	or process	application	(
	COMPAB	LOČ (~Se	ept.1992)	

Applications	'87	'88	'89	'90	'91	'92	Tota
Oil & gas	-	7	16	24	18	10	75
Process application		<u> </u>			· 35	10	45
Condensers		17	5	8	21	16	88
Thermal oil	2	13	5	11	12.	6	49
Edible oil & fatty acids				3	16	23	42
Caustic soda			10	4	5		19
H ₂ SO ₄	-		-	1	9	2	12
Brine/NaCl					1		1
Total	23	37	36	51	117	67	331

4. 実績

コンパブロックは既に日本を除く世界中で,3000基以上の実績があるが特にその中でプロセス用としての実績の主要な集計を第3表に示す。

5. コンパブロックの用途

- コンパブロックは次のような用途に適している。
- (1) 低粘度液一低粘度液(0.01 Pa・s 以下) (10 CP 以下) 高温・高圧の用途やゴム系ガスケットが不適の場合 コンパブロックが最適である。一方PHEは非常に何 外的な場合を除いて伝熱面積が最小であり,温度・日 力が限界内にあればPHEが選択される。
- (2) 中粘度液 (0.01 Pa・s~0.1 Pa・s) (10 C P~100 C P)
 この粘度領域では多管式熱交換器のような直管の済



第5図 平面上の流れ断面 Fig. 5 Flow profile on a flat surface



第6図 プレートの凸凹による境界層の剝離 Fig. 6 Boundary-layer separation on a currugated plate

路における流れは層流になりがちである。

これに対しコンパブロックやPHEではプレートの 波型の効果により,通常の熱交換器内部流速の場合は 粘度が 0.07 Pa・s~0.1 Pa・s (70 C P~100 C P) 程度 まで流れが乱流となっているので,熱交換効率が高く 温度・圧力・ガスケットの耐食性よりどちらかを選択 する。第5 図,第6 図に上記に関連した流れの模式的 な図を示す。

(3) 高粘度液 (0.1 Pa·s 以上) (100 C P 以上)

高粘度液は、どのようなタイプの熱交換器であって も流れが層流になりやすく、また液分配が良好でない と伝熱性能だけでなく他に種々の問題を生じるが、特 に冷却の場合は良好な液分配が得られ難い。コンパブ ロック、PHEはこの要求に適合しており且つ非常に 高粘度ではコンパブロックを並列ではない単一の流路 構成とすることにより、他の熱交換器では不可能であ る良好な液分配が可能となる。

(4) 蒸気と低粘度液

高耐食性が必要な場合やサニタリー用途/頻繁な分 解洗浄が必要な場合は、高圧蒸気の場合にコンパブロ ックが適している。低圧蒸気の場合はPHEが適して いる。非腐食性の液の場合は、炭素鋼製多管式熱交換 器が適している。

(5) 汚れ度の大きな流体 一般的に汚れ度が大きいことは熱交換器にとって深 刻な問題であるが、懸濁粒子による汚れ度が大きい場 合は流れの良好な分配性が必要であり コンパブロッ



第7図 非凝縮ガスを含む場合の凝縮器 Fig. 7 COMPABLOC applied as condenser with inerts

ク, PHEが他の形式の熱交換器より有利である。

溶質が熱的分解により(すなわち,重炭酸カルシウム,炭酸カルシウム),または温度の上昇による溶解度の低下(硫酸カルシウム)により,伝熱面にスケールが付着する場合は,伝熱面にアクセスできるコンパブロック,PHEが優れているのは明かである。

(6) 熱影響性流体

よく知られているように熱の影響を受けて変質しや すい流体を取り扱うに際して大事なことは、滞留量と 滞留時間並びに表面温度に限界があることである。こ れらの要求に対しては、良好な液分配性能と高い伝熱 係数と小さな滞留量を持つコンパブロック、 PHE が、優れていることを示している。またその流路内の 流れの乱れの多さにより、高い伝熱係数が得られるだ けでなく(それにより最終の温度差がより少なくな る。)表面に形成される境界層が成長しないことによ り、焼き付き等の生じにくいコンパブロックが優れて いるといえる。

(7) 蒸気凝縮

非腐食性の場合は炭素鋼製多管式熱交換器(胴側に 蒸気)でもよいが、より高耐食性が必要な場合にはサ ブ・クールの度合いを任意に設計できるコンパブロッ クが特に適している。

非凝縮ガスを含む場合は、コンパブロックにより計 算どおりの凝縮液のサブ・クーリングが得られるので 最高の凝縮性能が得られる。

第7図,第8図に凝縮器の適用例を示す。コンパブ ロックは流路が短く圧力損失が少ないので特に凝縮器 には最適である。

(8) 液蒸発

非腐食性の場合は通常は炭素鋼製多管式熱交換器が 標準的と考えられているかも知れないが高耐食金属が 必要な場合コンパブロックは充分なメリットがある。 なお,フラッシュ蒸発の場合を除きサーモサイホン 式の場合は熱交圧損と液ヘッド差に注意が必要であ る。

6. コンパブロックの適用分野

- コンパブロックは次に示す分野に特に適している。
- (1) 蒸留プラント(第9図にそのフローの一例を示す) オーバーヘッド型凝縮の場合,一般的にいって蒸気 の凝縮液はサブ・クールをできるだけ少なくして蒸留 塔へ戻すことが必要である。最も一般的にこの用途に 使われているタイプの熱交換器は多管式熱交換器であ るがそのような用途に対しては,通常大口径の蒸気の 配管が必要でありまた大多数の場合には(特にコンデ ンサーが塔の底に配置された場合は)凝縮液の戻りラ インのポンプアップが必要である。

コンパブロックとスパイラル式熱交換器の特別用途



第8図 1次凝縮器及び2次凝縮器

Fig. 8 Primary condenser and vent condenser

としてのいわゆるトップコンデンサーは上記のような 配管を行う必要はなく,コンデンサーは塔の頂部に直 接フランジ止めされるだけである。

フィード 液予熱/底部抜き出しの 蒸留プラントの運転の場合は,フィード液が蒸留もしくはそれに近い温度まで加熱されていると,より経済的である。

そこで底部から出ていく液でフィード液を予熱する ことにより熱回収を行うために熱交換器が使われる。 大多数のケースでは,2つの低粘度流体の間の熱交換 であり,ガスケットの耐溶剤性が問題になる用途では コンパブロックが高効率な熱回収を行うためには特に 有用である。ガスケットの耐溶剤性が問題にならなけ ればPHEが使用可能である。

凝縮液のサブ・クーリングの場合コンデンサーから 取り出す凝縮液をサブ・クール することが 必要であ る。これは"ビルト・イン"タイプのサブ・クーリン グかまたは別途サブ・クーラーを取り付けることのど ちらかにより可能である。

(2) ガス回収と脱ガスプラント

ガスを液に吸収させることと,吸収したガスを回収 することはたいていの場合並行して行われ,このため に特殊な液が吸収塔と脱ガス塔の間を循環している。 通常の場合,吸収塔は低温で運転されるが脱ガス塔 は基本的には沸点温度で運転される。このように温度 差があるため,脱ガス塔から出ていく高温の液体と吸 収塔を出ていく低温の液体との間で熱交換をするため にコンパブロックが設置される。この場合は標準的な 低粘度液体同士の熱交換の適用例である。吸収塔へ行 く液体は,より低温の方が望ましく,反対に脱ガス塔 へ行く液体は,より高温の方が望ましいのでコンパフ ロックのような高効率の熱交換器が適しているのでま る。



Fig. 9 Example of distillation plant



€10図 ガス回収と脱ガスプラントのフロー例



脱ガス塔から排出される蒸気は吸収塔で吸収したガ スと吸収液の蒸発した蒸気の混合物である。その蒸気 を凝縮させる凝縮器は、ガスを含んだ混合物の部分凝 縮(非凝縮性ガスのある凝縮)であり、部分凝縮に適 したコンパブロックが使われる。

蒸気直吹き込みにより脱ガス塔への入熱を行う場合 は,リボイラーは不要である。

第10図にそのフローの例を示す。

(3) 排ガス処理プラント 大抵の場合,有害な成分(例えば亜硫酸ガス等)は 大気中へ放出する前に排ガスあるいは煙道ガスから取 り除かなければならない。湿式処理法による場合排ガ スは,再生可能な薬液を循環して処理される。もしそ の成分が再利用される場合にはプロセスはガス吸収/ 脱ガスプロセスとなる。

ガス処理液体に吸収させる場合は、通常発熱/吸熱 (あるいは排ガスが湿っているならば凝縮)を伴うの で、ガス処理液体は冷却/加熱されなければならない。 亜硫酸ガスのガス処理では、インコロイ825、チタン/ チタン Pd 合金または高耐食ステンレス鋼製のコンパ ブロック、PHEが最適でありその機器配置、運転等 は多くの点で中央集中冷却と類似している。

(4) 燃料電池プラント

現在実用化に近づいているリン酸形燃料電池の熱回 収用として,その圧力,温度,コンパクト性からコン パブロックは最適であり他の熱交換器の追随を許さな いものである。



第11図 高温水用途の場合のレイアウト例

Fig. 11 Basic layouts for superheated water

(5) 地域冷暖房プラント

蒸気, 高温水, 普通温水あるいは冷水等の熱媒/冷 媒を供給する熱源プラント, サブステーションまたは 需要家側の熱交換設備として, コンパブロックは最適 であり, 特に高温水用途や蒸気熱利用にはプレート間 のガスケットの無い利点がフルに発揮される。

第11図に高温水用途の場合のレイアウト例を示す。 (6) 船舶の補機

コンパブロックはそのコンパクト性と,特殊ステン レスや Ti のような高耐食金属が必要な場合でも比較 的コストアップが少ないことから舶用の補機としても 優れている。

むすび

なお最後に日本特許も最近公告されたことを付記する。 以上にて溶接形プレート式熱交換器コンパブロックの概 要を紹介した。

そのユニークな構造と特長,用途について理解していた だきユーザ各位にての伝熱操作・熱回収の改善・改良のき っかけとなれば幸いである。

〔参考文献〕

1) Robert H. Perry and Don Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook"

2) 特公平5-14196

不動態化ステンレス鋼の配管技術

Piping Technology for Passivated Stainless Steel



(環)技術部 製品開発課
 梶 山 吉 則
 Yoshinori Kajiyama
 佐 藤 栄 祐
 Eisuke Sato

Cr dominant passivated stainless steel GOLDEP WHITE is becoming a major concern as a constituent material for ultrapure water systems for its minimum leachability, mechanical strength, and heat-resistant and ozone-resistant characteristics.

In connecting GOLDEP WHITE pipings, however, pre-fablicated mechanical connection is required instead of in-situ welding. At such connecting portions of ultrapure water piping system, particle depositing recess should be avoided, and also leaching out and particle generation at the connecting portion should be minimized as much as possible.

This paper introduces novel fitting structure for use in the GOLDEP WHITE piping system, describing results of leach out test and particle release test in ultrapure water.

まえがき

オーステナイト系ステンレス鋼を酸化不動態化処理 (GOLDEP)し、この表面を酸でピックリング処理するこ とにより酸化クロム主体の膜を露出させた GOLDEP WHITE 材は、材料からの溶出性が少ないこと、また機械 的強度、耐熱性、耐オゾン性等に優れ、超純水装置を構成 する材料として注目を集めつつある。

超純水製造装置からユースポイントまでの超純水配管ラ インでは、種々の要因により超純水の純度が低下するが、 この純度低下の要因として、配管継手部よりの材料からの 溶出、微生物の発生などが考えられる。これらの影響を出 来るだけ少なくするため、極力継手の使用を少なくすると ともに、継手部に使用するガスケット材として溶出の少な い材料を選定すること、また滞留部の無い構造の継手を使 用することが必要とされる。

本報告は、GOLDEP WHITE 材を使用した配管の継手 接続において、プレハブ方式により機械的に接続する新し い方式の継手方式を紹介するとともに、使用されるOリン グ材の溶出試験の結果、及び継手部の発塵性について報告 する。



第1図 配管継手の種類と構造

Fig. 1 Type and structure of fittings

1. GOLDEP WHITE の配管技術

1.1 配管継手への要求

最近の超純水配管においては,水質の維持のほかオゾン の注入,加熱超純水の使用等多様な要求がある。超純水配 管継手に対して要求される主な項目は,次の通りである。

- ① 各種イオン, **TOC**などの不純物の溶出がないこと。
- ② 耐熱性(80~100°C)に優れること。
- ③ オゾン,過酸化水素水,紫外線等の殺菌用酸化物に耐 性があること。
- ④ 内表面が平滑であり、接続部に滞留がない構造である こと。
- ⑤ 機械的強度が充分に保たれること。

1.2 新しい方式の配管継手

第1図に現状のフランジ、フェルール継手と新しい方式 のフェルール継手の構造を示す。現状のフランジ、フェル ール継手においては、平パッキン部の接液面積が広く、水 の滞留する部分がある。また平パッキンと金属平面との面 接触のため、隙間が生じ粒子が滞留すること、機械的な振 動に対し、平パッキンで強度を保持するためパッキンその ものが伸縮し、発塵の原因となっている。

新しい方式のフェルール継手は,これらの問題点を考慮 し,継手部の機械的強度は,金属面同士の接触で受ける構 造としている。また合わせ面にリングを挿入し,左右の形 状を同一とし方向性を無くした形状としている。管最内面 にOリングをセットし,この部分に突起を設けた形状とし, 接液面積を小さくすると同時に,負圧によるOリングの脱 落を防ぐ構造としている。

2. **Oリングの溶出試験**

2.1 Oリングの種類, 寸法

溶出試験に使用したOリングの種類を第1表に示す。 今回使用したOリングは,新しい方式の継手の1/2イン チ配管用であり,内径17.8 mm,線径2.4 mm,表面積0.478 ×10⁻³m² である。

2.2 試験装置

溶出試験に使用した試験装置を第2図に示す。

Oリングを封入する容器は、TOC 測定用として GOLDEP WHITE 製を、金属測定用として PVDF 製を 使用した。容器の寸法は、それぞれ1 + 2 + 2 + 0.5 m であ る。また容器上部は、同材質の蓋を置き容器中にサンプル Oリングを封入し、超純水を満たし、 80° C の超純水を入 れた恒温槽内に静置して溶出試験を行った。恒温槽の上部 は、外部からの汚染を防止するため N₂ ガスパージをして いる。

2.3 サンプリング方法

TOC測定用容器内の超純水のサンプルは、1日目、7 日目、14日目、21日目、28日目に取り出し、その都度新し い超純水と入れ替えを行い、次にそなえるようにした。こ の時Oリングを入れない容器に超純水を満たし、同様に恒 温槽に静置しブランクとして各分析値の差をとり溶出量を 測定した。

金属測定用容器内の超純水のサンプリングは,1日目, 7日目,14日目,28日目に取り出し,TOC測定用と同じ 要領で各種金属の溶出量を測定した。

2.4 分析項目及び方法

Oリング溶出試験の分析項目は, Na, Cr. Mn, Fe, Ni, Cu 及びTOCである。

1 Na, Fe

フレームレス原子吸光光度法(FL-AA) 装置:AA-830 Mark II 型, 日本ジャーレルアッシュ

- 製
- ② Mn, Cr, Ni, Cu

誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)

- 装置:VG Plasma Quard PQ2型, VG Elemental Ltd.
- Э ТОС
- EPA規格

装置: MODEL 700 O・I CORPORATION

2.5 溶出試験結果

2. 5. 1 TOC溶出試験結果

各種OリングのTOC溶出試験結果を第3図に示す。

PTFE は、1日目で 4.1 mg/m²・d の溶出があったが、 以後7日目、14日目の溶出は認められなかった。15日目か ら28日目で0.02 mg/m²・d となり、非常に低い溶出量であ った。

Pure rubber, PF, PFA は, 1, 7, 14, 21日目と順 次減少する 溶出特性を示し, 28日目でそれぞれ 0.3, 0.5, 0.6 mg/m²·d であった。

VITON についても、1、7、14、21日目と順次減少し、 28日目で、4.9 mg/m²・d であった。

Nitril rubber は, 非常に 溶出量が 多く, 28 日 目 で 46.5 mg/m²・d であった。

第1表 試験に使用したOリングの種類 Table 1 Material and structure of O-rings

Material	Structure	Remarks
PTFE	$\begin{array}{cccc} F & F & F \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ - \begin{array}{c} C \\ - \end{array} \\ = \\ - \end{array} \\ = \\ - \bigg \\ = \\ - \bigg \\ = \\ \\ - \bigg \\ - \bigg \\ = \\ \\ - \bigg \\ = \\ - \bigg \\ = \\ - \bigg \\ = \\ \\ = \\ \\ - \bigg \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ \\ = \\ \\ = \\ \\ \\ \\ = \\ \\ \\ \\ = \\ \\ \\ \\ \\ = \\$	NAFLON PTFE O-ring
Pure rubber	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	NAFLON pure rubber
PF	$\begin{array}{c} F & F & F & F & F \\ \bullet & - & - & - & - & - & - & - \\ F & F & - & - & - & - & - & - \\ F & F & O & F & F \\ F & F & O & F & F \end{array}$	Fluoroelastomer O-ring-pf
PFA	$\begin{vmatrix} F & F & F & F \\ -C & -C & -C & -C & -C \\ F & F & F & F \\ F & F & O & F & F \\ F & F & O & F & F \\ F & F & O & F & F \\ F & F & F & F \\ F & F & F & F$	Naflon PFA covered rubber O-ring
VITON	$\begin{array}{c} F & H & F \\ -F & -C - C - C - C - \\ F & H & F \\ F & F \end{array}$	Rubber O-ring-FA
Nitrile rubber	$-(CH_2CH = CHCH_2)_{\overline{11}}(CH_2CH)_{\overline{11}}$	Rubber O-ring-NBR









l



第4図 Oリングの Na 溶出試験結果 Fig. 4 Na leach-out in O-ring release test



第5図 OリングのCr 溶出試験結果 Fig. 5 Cr leach-out in O-ring release test



第6図 Oリングの Mn 溶出試験結果 Fig. 6 Mn leach-out in O-rings release test

1

2.5.2 各種金属の溶出試験結果

第4図~第9図に Na, Cr, Mn, Fe, Ni, Cuの溶出量を示す。

Na については、PTFE が7日目で、PFAが14日目で、 PF, Silicon が28日目で溶出が認められなくなった。Nitril rubber については、28日目で $53.5 \,\mu g/m^2 \cdot d$ と高い溶出 量を示した。 VITON, Pure rubber については、28日目 で2.9, 0.9 $\mu g/m^2 \cdot d$ の溶出量であった。

Cr については、 各Oリングとも順次、溶出は減少し28 日目で $0.1 \, \mu g/m^2 \cdot d$ 以下となった。

Mn については, PTFE, Pure rubber, PF, PFA が14 日目で溶出が認められなくなり, VITON, Silicon, Nitril



第7図 OリングのFe 溶出試験結果 Fig. 7 Fe leach-out in O-ring release test



第8図 OリングのNi 溶出試験結果 Fig. 8 Ni leach-out in O-ring release test



第9図 OリングのCu 溶出試験結果 Fig. 9 Cu leach-out in O-ring release test

rubber の 28 日目の溶出量は、 それぞれ 0.78, 0.05, 0.01 $\mu g/m^2 \cdot d$ となった。

Fe については, PFAが14日目で溶出が認められなく なった。その他については28日目においても他の金属の溶 出量に比べて多くの溶出があった。

Ni については、PTFE, PF, PFA, Silicon, については 14日目には、溶出がなくなったが、Pure rubber, VITON, Nitril rubber はそれぞれ、 0.29, 0.20, 6.07 μ g/m²・d で あった。

Cu については, 各Oリングとも順次減少するが, 28日 目においても溶出が見られる。

第2表 モデル配管仕様 Table 2 Specification of point-of-u

 Table 2
 Specification of point-of-use piping

Item	Value
Area of clean room :	1 000 m ²
Surface area of pipe:	79.4 m ²
Surface area of O-ring:	0.1 m ²
Surface of area of diaphragm :	$0.5 \mathrm{m^2}$
Retention time:	0.028 hr
Flow rate for circulation:	25 m³/h
Volume of piping:	0.7 m ³
Nominal size of piping:	1/2-2 1/2 inch

第3表 超純水水質(全金属)と溶出限界1)

Table 3	Quality of ultrapure water and leach-out	limit
	Total heavy metal	

Quality of ultrapure water (ng/ℓ)	Allowable leach-out per circulation (ng/l)	Calculated leach-out limit (µg/m ² •d)	Remarks
100	10	75.1	Standard for 4 Mbit DRAM
50	5	37.6	Standard for 16 Mbit DRAM
10	1	7.5	Standard for 64 Mbit DRAM
1	0.1	0.75	
0, 1	0.01	0.075	Suggested by Dr. Ohmi
0.01	0.001	0.0075	

Note: 1) Leach-out per circulation

=Quality of ultrapure water $\times 1/10$

第4表 超純水水質(TOC)と溶出限界¹⁾ Table 4 Quality of ultrapure water and leach-out limit TOC

Quality of ultrapure water ²⁾ (ng/ℓ)	Allowable leach-out per circulation (ng/l)	Calculated leach-out limit (µg/m ² •d)	Remarks
10 000	1 000	1 000 000	Standard for 4 Mbit DRAM
5 000	500	500 000	Standard for 16 Mbit DRAM
1 000	100	100 000	Standard for 64 Mbit DRAM

Note: 1) Leach-out per circulation

=Quality of ultrapure water $\times 1/10$

3. 超純水水質と溶出基準

超純水系に用いられる配管材料において,超純水水質基準と溶出量との関係についてモデルユースポイント配管を 例にとり今回の溶出試験結果を考察する。

第10図にクリーンルーム面積約1000m²,超純水循環量 25m³/h のモデルユースポイント配管の例を示す。ここ での条件を**第2表**に示す。

超純水装置を出てからユースポイントを経て超純水装置 にリターンする1循環当たり超純水水質の1/10のレベルま で溶出による全重金属の増加が許されると仮定して,溶出 量を 算定すると 第3表 のようになる。これは、64 Mbit DRAM 用超純水の全重金属量の基準を10 ppt とし、1 循 環当たり 1 ppt の増加を認めるとすると溶出量は 7.5 μ g/m²·d となることを示している。

TOCについても,超純水装置を出てからユースポイン トを経て超純水装置にリターンする1循環当たり超純水水 質の1/10のレベルまで溶出によるTOCの増加が許される と仮定して,溶出量を算定すると第4表のようになる。た



Fig. 10 Distribution piping system



(leach-out from 15th to 28th day)



(15日目から28日目までの溶出量) Fig. 12 TOC leach-out in O-ring release test (leach-out from 15th to 28th day)

だし、ここで配管材の GOLDEP WHITE よりの溶出はな く、パッキン、バルブのダイヤフラムより溶出するものと して 算出している。これは 64 Mbit DRAM 用超純水の TOCの基準を 1000 ppt とし、1循環当たり 100 ppt の 増加を認めるとすると 溶出量は 100 000 μ g/m²·d となる ことを示している。

今回の溶出試験の結果より,15日目から28日目の間に各 Oリングから溶出する金属(Fe+Cr)の合計, および TOCの溶出量を第11図,第12図に示す。

この結果より, 第2表に示す, モデルユースポイント配 管において配管材料を GOLDEP WHITE, バルブのダイ ヤフラムを PTFE, Oリングを PFA あるいは, VITON と した場合の1循環当たりの金属とTOCの増加を試算する

		Metal (Fe+Cr)	TOC		
Materials	pipings O-ring s Diaphragms	GOLDEP WHITE PFA PTFE	GOLDEP WHITE VITON PTFE	GOLDEP WHITE PFA PIFE	GOLDEP WHITE VITON PTFE	
Leach-out(µg/m²•d)					
	pipings ³⁾	0.02	0.02	0	0	
	O-rings	1.03	11.92	640	5 440	
	Diaphragms	2.55	2.55	10	10	
Leach-out	per circulation(ng,	(8)	1			
	pipings	0.003	0.003	0	0	
	O-rings	0.0002	0.002	0.1067	0. 9067	
	Diaphragms	0.002	0.002	0.0083	0.0083	
Quality of	l ultrapure water					
per circula	ation (ng/ℓ)	0.0052	0.007	0.1150	0.9150	

第5表 超純水循環ラインにおける金属とTOCの増加量の試算 Table 5 Calculated release for ultrapure water in circulation



Fig. 13 Test flow diagram

と**第5表**となる。PFA のOリングを使用した場合,1循 環当たり金属で,0.0052 ng/ℓ, TOCで0.12 ng/ℓの上昇と なる。VITON のOリングを使用した場合,1循環当たり 金属で,0.007 ng/ℓ, TOCで 0.92 ng/ℓの上昇となる。

4. 新しい継手方式の発塵性確認試験

4.1 試験方法

第13図に試験フローを示す。クリーンルームへ供給する 超純水循環ラインより分岐し、テスト配管へ通水しドレン するテスト配管ラインを組み、テスト配管を通過した超純 水をパーテイクルカウンターにて微粒子を測定しその挙動 を比較して各継ぎ手の性能を評価した。

ラインにテスト配管を設置した後、微粒子が供給超純水 レベル (0~1個/cc) になるまで通水した。この後テス ト配管内に微粒子を添加し約1時間静置し、再度通水を開 始し微粒子をカウントし、その個数が数個となった時点で ハンマーによるショックを配管に与え 微粒子の挙動をみ た。

テストに使用した配管は,継手部を設けない直管と,**第** 1図に示す継手をそれぞれ4カ所設けたストレート配管と した。

テスト条件:配管サイズ 1/2インチ
 通水量 4.5 ℓ/min(0.3 m/sec)
 微粒子カウンター: NANOLYZER PC30
 添加微粒子:ポリスチレン標準微粒子 0.2 μm

4.2 試験結果

第14図に各配管継手の微粒子の挙動を示す。

通水開始当初, 直管, フランジ, フェルール, 新しいタ イプのフェルールともほぼ同じように微粒子数は, 流出減







写真 1 GOLDEP WHITE 製超純水装置 Photo. 1 Ultrapure water treatment system fabricated with GOLDEP WHITE components

少していった。各配管とも微粒子数が約5個/cc となった 時点で、ハンマーによるショックを配管に与えると、フラ ンジ、フェルール配管の微粒子数が増加するのにたいし、 直管、新しいタイプのフェルール継手配管は、ほとんど増 加しなかった。以後、直管、新しいタイプのフェルール継 手配管は、再度のショックに対しても、微粒子の増加はほ とんどなかった。しかし、フランジ、フェルール配管は、 再度のショックにより増加した。このことから、新しいタ イプの継手は、フランジ、フェルール継手に比較して、 微粒子の滞留部が少なく、効果的な配管継手であることが わかる。

むすび

今後,集積回路の高密度化に伴い超純水系に対して,使 用する材料からの溶出がないこと,また加熱超純水,オゾ ンに対して劣化しないことなど,要求項目がますますきび しくなると予測される。

本稿で言及出来なかったが、今回紹介した、新しい継手 方式を使用した GOLDEP WHITE 製超純水製造装置が当 社技術研究所で稼働中(写真1)であり、供給している超 純水水質も 64 Mbit DRAM に充分対応出来るものとなっ ており、別の機会に報告したい。

〔参考文献〕

- 1) 牛越健一: Break Through, (1992/4) p. 51-55
- 2) 知福博行:新鋼パンテツク技報 Vol. 36 No. 3 (1992/12)
 p. 28-31
- 3) 杉澤政宣, 牛越健一:新鋼パンテツク技報 Vol. 36 No. 2 (1992/8) p. 30-33

半導体分野へのオゾン添加超純水の適用

Application of Ozonized Ultrapure Water for Semiconductor Manufacturing







 東北大学工学部
 電子工学科教授

 大
 見
 忠

 L
 L
 L

 Tadahiro
 Ohmi

The ozone injected ultrapure water has very strong oxidation power to remove organic materials such as bacteria in ultrapure water system, residual oil on stainless steel and residual surfactant on wafer surface. We have developed the ultrapure water system having the continuous ozone sterilization capability. The ozone concentration for sterilization is less than 50 ppt. The ozone injected ultrapure water for cleaning process is confirmed to be able to remove organic contaminations from some materials surface very effectively at a room temperature in case ozone concentration is less than 2 ppm.

Ozone injected ultrapure water can not only suppress the breed of bacteria in the ultrapure water system but also remove the organic contaminants adsorbed on the some materials surface.

まえがき

半導体集積度の向上に伴って、ウェハ表面の清浄度は言うまでもなく、各種材料の清浄性への要求はますます増大している。これらのニーズに対し、これまで超純水や種々のケミカルなどによる洗浄法が一般的であった。

超純水中から不純物をほぼ完璧に除去する技術ができあ がっている現在¹⁾,不純物の除去された超純水にオゾンを 微量添加する操作により,その強力な酸化力によって超純 水の洗浄能力を格段に高める技術が開発されてきている²⁾ ³⁾。オゾン添加超純水の半導体産業への利用は,廃液処理 の必要な薬品の使用量を低減させるだけでなく,脱フロン 及び地球環境保護の面からもその有効利用に対する期待は 大きいと考えられる。

1. オゾンの性質

1.1 オゾンの一般的性質

第1表⁴⁾ にオゾンの一般物理特性を示す。オゾンは酸素の同意体であって、その構造は酸素原子が「く」の字に結合した分子構造である。この不安定な酸素原子の結合状態のため、オゾンは非常に短時間で分解し、酸素になる。また、特有の刺激臭があり、 0.05 ppm 程度の濃度でも感知が可能と言われている。

オゾンの化学特性のうち,重要な性質の一つとして「強酸化性」が挙げられる。これは,オゾンが分解時に強力な酸化剤を生成しながら酸素へと分解していくためである。 この強力な酸化力は,殺菌・脱臭・脱色・消毒に広く利用 されている。第2表⁵⁾ に各種物質の水中における酸化還元 電位を示す。オゾンの酸化力は,フッ素に次いで強いこと がわかる。

第1表 オゾンの物理特性⁴⁾ Table 1 Physical properties of ozone

Physical property	Value
Molecular weight	48.0
Boiling point (°C)	-111.9
Melting point (°C)	-251.0
Gas density, 0 °C, gram/liter	2.144
Critical temperature (°C)	-12.1
Critical pressure, atm.	54.6
Critical volume cm ³ /mol	111

第	2	表	酸化還元電位5)	
		-		

Table 2	Oxidation-reduction	potential
---------	---------------------	-----------

F_2	:	E°=-2.87 [V]
O_3	:	$E^\circ = -2.07 [V]$
H_2O_2	:	$E^\circ = -1.77 [V]$
Cl_2	:	$E^\circ = -1.36 [V]$
O_2	:	$E^\circ = -1.23$ [V]

1.2 オゾン添加超純水の性質

強力な酸化力を有するオゾンを,超純水に溶解させた時 の性質を検討した。特に,オゾンの強力な酸化力は自己分 解を起こすと共に起こる。従って,ここでは超純水中にお ける自己分解特性を検討した。

一般に水中におけるオゾンの自己分解は、半減期が数十時間を要する気相中に比べて非常に速く進む。第3表⁶に水中におけるオゾンの自己分解メカニズムの一例を示す。 本メカニズムよりオゾンは、まったく不純物を含まない超純水中で OH^- や H_2O と反応しラジカルやイオンを生成し、自己分解を起こすと考えられる。そして、自己分解によって汚染を引き起こすような副生成物の発生を伴わずに最終的には酸素へと分解することから、クリーンな酸化剤として非常に有望であると考えられる。

そこで本報では, 強力な酸化力を有するオゾン添加超純 水を用い次の研究を行った。

・超純水システムの連続殺菌

・ステンレス表面の精密洗浄

・シリコンウエハ表面の有機物除去

次にその詳細を報告する。

オゾン添加超純水による超純水システムの連 続殺菌

これまでの超純水装置の殺菌方法は、従来から行われている、数%の過酸化水素を配管内に通水する方法や超純水を80°C 近くまでヒータによって加熱し配管内を通水する方法が一般的であった。しかし、この方法では超純水装置の殺菌による停止が避けられなかった。

オゾンによる超純水装置の殺菌方法は,超純水装置を停止することなく同時に殺菌を行うことを可能にしている。

本実験には当社のゴールドEP製超純水装置を用いている。耐オゾン性及び不純物の溶出を極限まで低減させた配管材料として、ステンレス 316Lの Cr_2O_3 を表面保護膜とする酸化不動態処理配管が有望であることがわかってきた⁷⁾。そこで本配管系を使用した超純水装置による連続オゾン殺菌を実施した。

第1図に実験に使用したゴールドEP製超純水装置8)の

Point of use SUS316L Cr₂O₃ Passivated UV Oxidation - for O₃ decomposition and TOC reduction Ozonizer N_2 Make up water [Pure water] UF Catalytic Polishing Sub-tank \dot{H}_2 ion exchanger ion exchanger for D.O. removal

第1図 ゴールドEP 製超純水装置

Fig. 1 The block diagram of ultrapure water system made of passivated stainless steel (GOLDEP)

フロー図を示す。オゾンを含有した超純水は、ユースポイ ント直後でサークル配管系に注入され、超純水タンクに至 り、タンク内を常時オゾンによって殺菌状態にする。オゾ ン添加超純水は、超純水タンクより紫外線酸化ユニットに 入り、ここで残留オゾンは分解除去される。この理由とし ては、オゾンを含んだ超純水がイオン交換樹脂や最終限外 沪過膜ユニットに流れ込むと、それを劣化させるからであ る。第2図に連続オゾン注入による殺菌効果を示す。第2 図より、オゾン注入直後から生菌の数は激減し2日後以降 にはまったく検出されなくなった。また注入オゾン濃度は タンク入口で 50 ppb でも十分に効果が見られ、オゾンの 強力な殺菌力が明かとなり、連続殺菌超純水システムが可 能なことが明きらかとなった。

3. ステンレス鋼表面の精密洗浄

3.1 精密洗浄の重要性³⁾

半導体分野において,各種ドライプロセス装置からの汚 染が大きければ大きいほどウエハ表面の清浄度の維持は難 しくなってくる。従って,各種チャンバー及び各種コンポ ーネントなどの内表面の清浄化は,微量コンタミネーショ ンが問題となる超LSI製造において,欠くことの出来な い重要課題である。

近年,ステンレス鋼表面の不動態化処理が重要視されて きている。ステンレス鋼の不動態化処理は、ドライ、ウェ ットプロセスで重要な役割を担っており、各種チャンバー

第3表 水中におけるオゾンの自己分解メカニズム⁶⁾ Table 3 Mechanism of ozone self-decomposition in water

O ₃ + OH	⇔	$O_2^- + HO_2^*$	
$O_3 + HO_2*$	⇔	$2O_2 + OH^*$	
$O_3 + OH^*$	⇔	$O_2 \ + \ HO_2 *$	
2HO2*	⇔	$O_3 + H_2O$	
$HO_2 * + OH^3$	* ⇔	$O_2 \ + \ H_2O$	after L Weiss





の他に, ガス⁹⁾ や超純水のデリバリー配管系として使用さ れてきている。そして均一な不動態膜の形成に欠かせない のが,酸化処理前に行われる精密洗浄である。精密洗浄が 不十分だと,酸化処理によって成長する不動態膜が不均質 になり,変色がおこる。結果として,ガスや超純水への不 純物の溶け込みが生じることとなる。

このように,いくら優れた表面処理技術が開発されて も,精密洗浄が不十分であるとその特性を生かせなくなっ てしまうのである。

3.2 高温高圧超純水洗浄+オゾン添加超純水

高温高圧超純水スプレー洗浄と,その後に常温のオゾン 添加超純水洗浄を組み合わせたステンレス鋼表面の精密洗 浄は,表面の高清浄化を得るために有効な方法である。

高温高圧超純水スプレー洗浄は,超純水の本来持ってい る溶解力を水温を70°Cに上げることによって向上させ, これに 30 kgf/cm²の高圧を加えることでさらに物理的な 力も加えている。その結果として,洗浄能力を飛躍的に向 上させたものである。

第4表に実験方法を示す。SUS316L に複合電解研磨 処理を行った試験片($35\phi \times 0.5t$)にオイルを塗布し,洗 浄後の各条件での接触角(超純水滴下)を測定した。スプ レー洗浄は70°C, 30 kgf/cm^2 で行った。また、オゾン 添加超純水洗浄は、常温常圧の超純水(オゾン水濃度約2 ppm)のオーバーフロー洗浄とした。

第	4	表	高温高圧超純水およびオゾン添加超純水の組み合わ
			せ洗浄の実験方法

Table 4	Experimental procedure cleaning and ozonized	e of combination with spray ultrapure water cleaning.	
★Spray	y cleaning+Dipping O ₃ -I	H ₂ O	
1. Init	ial cleaning for test piec	e	
NH	₄ OH-H ₂ O ₂ -H ₂ O	\cdots 10 min at 80 $^{\circ}$	С
Ove	er flow rinse	··· 10 min	
0.5	% HF	••• 1 min	
Ove	r flow rinse	··· 10 min	
2. Oil	coating on SUS 316L te	est pieces surface	
3. Spra	ay cleaning at high temp	perature and high pressure	
Ten	perature	••• 70 °C	
Pres	ssure	\cdots 30 kg/cm ²	
4. Fina	al cleaning using O ₃ -H ₂ (C	
Con	centration	··· 2 ppm	
Ove	r flow rinse	··· 10 or 20 min	
5. Fina	al rinse		
0.5	% HF	··· 1 min	
Ove	r flow rinse	··· 10 min	
6. Mea	surement of contact ang	le	

第3図に、高温高圧超純水スプレー洗浄及び、高温高圧 超純水スプレー洗浄とオゾン添加超純水洗浄の組み合わせ によるステンレス表面からの油分除去効果を示す。評価に は超純水を滴下させる接触角測定法を用いた。この方法で は残留油分が多いほど、ステンレス鋼表面と超純水との接 触角はその値が大きい。第4図に接触角測定法を図示す る。高温高圧超純水スプレー洗浄のみでも、表面の油分が 除去され、処理時間と共に接触角は小さくなってくる。ま た、高温高圧超純水スプレー洗浄後にオゾン添加超純水洗 浄を行うと洗浄効果はさらに向上する。特にオゾン添加超 純水洗浄処理時間が長いほどその効果は大きいことが明ら かとなった。







- 第4図 超純水との接触角測定法
- Fig. 4 Technique for measuring surface contact angle with ultrapure water

第5図に高温高圧超純水スプレー洗浄を3分間行った後 にオゾン超純水に浸漬させた時の C_{1s}のXPSプロファイ ルを示す。オイルを表面に塗布した時は,非常に高いピー クの C_{1s} が検出されている(太実線)が,高温高圧超純水 スプレー洗浄を3分間行うことによって,ピーク高さは低 下している(1点鎖線)。さらにオゾン添加超純水の浸漬 を行うことで,一層の効果が確認できた。しかし,20分間 のオゾン超純水浸漬にも関わらず,初期のレベル(アンモ ニア過酸化水素洗浄直後)までのピーク高さの減少は見ら れない。次に,第6図に高温高圧スプレー洗浄を20分行っ た例を示す。この場合,20分間のスプレー洗浄でオイルは かなりのレベルまでステンレス鋼表面から除去されている が,まだ完全ではない。しかし,オゾン添加超純水洗浄を 組み合わせることで,ほぼ完全に表面のオイルは除去され ており,初期のレベルに達している。

以上のことから, 70°C, 30 kgf/cm² の高温高圧超純 水スプレーと 2 ppm オゾン添加超純水洗浄20分の組み合 わせは, I P A等の有機溶媒による超音波洗浄と同等以上 の洗浄効果があることが明らかとなった。



第5図 XPSによるステンレス鋼表面からの油分除去効果 (3分間の高温高圧超純水洗浄及び,オゾン添加超 純水の組み合わせによる除去)

Fig. 5 The effect of oil elimination from stainless surface evaluated with XPS (C_{1S} profile). Combination of 3 minutes spray cleaning and ozonized ultrapure water cleaning

4. シリコンウエハ表面の有機物除去

4.1 RCA洗浄

今日のシリコンウェハ洗浄技術は1970年に W. Kern ら によって確立された過酸化水素を基本とした R C A洗浄法 と言われる洗浄が現在もなお基本となっている¹⁰⁾。第5表 に R C A洗浄の一般的な洗浄プロセスを示す。この洗浄方 法は、ウェハ表面の金属、有機物、パーティクルなどの各 種汚染物を 薬液によって洗浄して 除去を行う。その内容 は、金属汚染を除去するための、高温(80°C)における 塩酸・過酸化水素混合液による洗浄、有機物を除去するた めに、120°C における 硫酸・過酸化水素混合液による洗 浄、パーティクル除去のための、高温(80°C)における アンモニア・過酸化水素混合液による洗浄等を繰り返し行 い、ウェハ表面の超高清浄化を目指す洗浄法である。

しかし,集積度の向上や洗浄技術への要求事項の明確化 に伴って,薬品の混合比や洗浄工程にも大きな修正が行わ れてきている^{11,12}。





Fig. 6 The effect of oil elimination from stainless steel surface evaluated with XPS (C_{1s} profile). Combination of 20 minutes spray cleaning and ozonized ultrapure water cleaning

No.	Cleaning procedure	Time	No.	Cleaning procedure	Time
(1)	$\begin{array}{c} H_2 SO_4 - H_2 O_2 \\ (4:1) \end{array}$	5 min	(13)	$NH_4OH-H_2O_2-H_2O$ (0.05 : 1 : 5) 90 deg	10 min
(2)	UPW rinse	5 min	(14)	UPW rinse	5 min
(3)	$\begin{array}{c} H_2SO_4\text{-}H_2O_2\\ (4:1) \end{array}$	5 min	(15)	Hot UPW dip. 90 deg.	10 min
(4)	UPW rinse	5 min	(16)	UPW rinse	10 min
(5)	H_2SO_4 - H_2O_2	5 min	(17)	$HF-H_2O_2-H_2O$	1 min
	(4:1)		(18)	UPW rinse	10 min
(6)	UPW rinse	10 min	(19)	HCl-H ₂ O ₂ -H ₂ O	10 min
(7)	HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O	1 min	1	(1:1:6) 90 deg	
	(0.03:1:2)		(20)	Hot UPW dip.	10 min
(8)	UPW rinse	10 min		90 deg.	
(9)	$H_2SO_4-H_2O_2$	5 min	(21)	UPW rinse	10 min
	(4:1)		(22)	$HF-H_2O_2-H_2O$	1 min
(10)	UPW rinse	10 min	(23)	UPW rinse	10 min
(11)	$HF-H_2O_2-H_2O$	1 min	(24)	Drving	
(12)	UPW rinse	10 min	i		

第5表 最新のRCA洗浄工程 Table 5 Advanced RCA cleaning process.

Vol. 37 No. 2 (1993/7)

4.2 オゾン添加超純水によるウエハ表面の洗浄

オゾン添加超純水によるウエハ洗浄は、その強力な酸化 力によってウエハ表面に残留している有機物成分を除去し ようとするものである。従来、RCA洗浄の工程で主にウ エハ表面の有機物を除去するために用いられてきた硫酸過 酸化水素洗浄は、120°Cの高温処理であり、また洗浄後 の廃液処理が不可欠であった。しかし、オゾン添加超純水 を用いることで洗浄工程の低温化が可能となり、さらには 廃液処理の必要もなくなるのである。

4. 2. 1 残留有機物のウェハへの影響

半導体製造工程において,不純物の除去の必要性はいう までもなく最も重要な項目である。基盤表面に吸着してい る有機物成分の除去はさらに重要である。RCA洗浄工程 において有機物除去は洗浄工程の中で最優先に行わなけれ ばならないということがいわれている。そこで,まず有機 物として界面活性剤添加の現像液を用いて,残留有機物の 洗浄性に対する影響を評価した。

実験は、2枚のCz-n型(100)Siウェハに対して、初期 洗浄としてRCA洗浄を行う。つぎに界面活性剤入りの現 像液に70秒浸漬させた後、超純水で60秒洗浄する。ここ で、界面活性剤はウェハ表面に吸着し、一般に超純水洗浄 だけでは十分に除去できない。そして、次に1枚のウェハ は約2ppmのオゾン添加超純水に60秒浸漬を行い、もう 1枚はオゾン洗浄なしとする。2枚のウェハはクリーンル ームエアーに暴露されることにより、その表面に自然酸化 膜を成長させた後、0.5%希フッ酸処理によって自然酸化 膜の除去を行っている。

第7図にXPS (X線光電子分光) 測定による Si2p の プロファイルを示す。図中の実線からは SiO2 のピークが 少ないながらも認められる。これは、シリコン表面上に自 然酸化膜の存在を示すものである。また、破線からはその ピークが 認められない。一度表面に 吸着した 界面活性剤 は、超純水洗浄では十分に除去しきれず、界面活性剤がウ エハ表面に残留した状態でウエハ基盤表面と界面活性剤分 子の間に自然酸化膜が成長しているため、次の希フッ酸洗 浄では 酸化膜が 完全には 除去しきれていないことを示し ている。すなわち、界面活性剤が表面に残留しているため に、ウエハ表面が界面活性剤分子によって覆われ希フッ酸 が十分機能しなくなっている。一方、破線で示すようにオ ゾン添加超純水によって洗浄を行ったウエハ表面には、酸



化膜の存在は認められない。これは、オゾンの酸化力によ って界面活性剤が完全に分解・除去されたことを示してい る。従って、ウェハ洗浄時には、まず表面に吸着している 有機物成分を完全に除去しなければならない。ここで洗浄 が不十分であると、ウェハ表面は残留した有機成分によっ て覆われるため、酸化膜除去などのプロセスの妨げとなっ てくるのである。

4.2.2 ウェハ表面の界面活性剤除去性能

現在リソグラフィプロセスで現像液に界面活性剤を添加 することで濡れ性を向上させて、微細レジストパターンを 正確にかつ均一にし、シリコン表面の平坦性を保持すると いった効果が明らかとなっている。しかし、一方で現像液 に界面活性剤を添加した時の問題点として、現像液中で機 能する界面活性剤は、現像工程後でも下地のシリコン表面 に残留していることがわかっている。この問題を解決する 方法として、一つには、ウエハ表面に直接吸着させないた めに少量の過酸化水素水を界面活性剤入りの現像液に加え る方法がある。また、吸着した界面活性剤を除去する方法 としては、白金触媒下において過酸化水素を強制的に分解 し酸素ラジカルを発生させ界面活性剤を分解除去する方法 等¹³⁾がある。そしてここでは、もう一つの方法としてオゾ ン添加超純水によって界面活性剤を分解,除去する方法の 検討を行った。

第8図はRCA洗浄を行いシリコン表面を清浄化したウ エハに界面活性剤を浸漬法により吸着させた後に,オゾン 添加超純水に浸漬し表面に吸着した界面活性剤の除去効果 を接触角で評価した図である。横軸には,任意の濃度のオ ゾン添加超純水に浸漬した時間,縦軸にはその時変化した 接触角を示している。ここで,本界面活性剤は分子量が比 較的大分子量のもので,ウエハ表面に吸着することによっ て濡れ性を良くする効果を持つ。すなわち,ウエハ表面に 界面活性剤が吸着することにより接触角は低い値を示すわ けである。

初期条件で,界面活性剤が表面に吸着している時の接触 角は 56.6°であった。そして,超純水の10分間オーバーフ ローリンスだけでは,接触角はほとんど回復していない。



第8図 接触角法によるシリコンウエハ上の界面活性剤除去効果 Fig. 8 Removal efficiency of surfactant on Si wafer surface measured with contact angle

すなわち,超純水洗浄だけでは十分な除去が出来ていない ことを示している。また約1.5 ppm のオゾン添加超純水で 洗浄した場合は,1分以内で接触角は初期のレベルまで回 復する。さらには,0.28 ppm といった低濃度においても, 10分間の洗浄で接触角はほぼ初期のレベルまで回復する。 オゾン水濃度が低くなるにつれて接触角の回復時間は遅く なるが,約0.3 ppm 以上の濃度において10分以内で界面活 性剤は除去が可能であることがわかった。すなわち,接触 角から評価を行った場合,超純水にオゾンを小量添加した だけで,表面に吸着している界面活性剤は完全に除去が可 能であることがわかった。

次に、XPSによって表面の界面活性剤の除去性能の確 認を行った。 第9図 にXPSの Cis のプロファイルを示 す。横軸に結合エネルギーを示し、縦軸にはエネルギー強 度をパーセント表示で示している。図の実線は界面活性剤 がウエハ表面に 吸着した 状態の XPS プロファイルを示 す。ここで2つの大きなピークが認められる。これは低結 合エネルギーの方が Cis のピークを示し, 高結合エネルギ - 側が、今回用いた界面活性剤の存在を示す特有のピーク を表している。次に、本ウエハを約 2 ppm のオゾン添加 超純水で1分間洗浄した後に測定したXPSプロファイル を破線で示す。1分間のオゾン添加超純水リンスにより界 面活性剤特有のピークは完全に認められなくなっている。 すなわち、オゾンの強力な酸化力によって表面に吸着して いた界面活性剤が分解・除去されたことを示している。な お、メインピークはオゾン処理後でも確認できるが、これ はXPS測定時に大気中からウエハ表面に吸着するコニタ ミ成分と推測される。

ウエハ表面の濡れ性改善のために現像液に加えられる界 面活性剤は、ウエハ表面に吸着するとその除去が非常に困 難である。窒素中で230°C30分間のベーキングにおいてさ えも、清浄なウエハ表面で得られる接触角の値より極端に 低い値を示し、界面活性剤が除去出来ていないことがわか っている¹⁴⁾。今回の実験により、約 2 ppm のオゾン添加 超純水に60秒浸漬させるだけで、容易に除去が可能である ことがわかった。この手法は、常温処理であることと薬品 を使用していないことから、操作性が良く廃液処理が不要 であるため非常に有効で簡単な方法と考えられる。

むすび

オゾンの水処理への利用は,水道の消毒操作として19世 紀末にフランスで始まっている。わが国では浄水施設への 適用が数例にとどまっているだけであるが,工場排水処理 やし尿処理工程での適用が増加している。これらは主とし て脱色や消毒を目的としたものである。オゾンのエレクト ロニクス分野への適用は,オゾンの酸化力を利用したホト レジスト灰化(アッシング), CVD法による酸化膜の形 成,オゾン水による ウエハのクリーニング 等が あげられ る。

オゾンには, 強力な酸化力があるため, 濃度が高くなる とその毒性がしばしば問題となってくる。しかし, 半導体



第9図 XPSによる界面活性剤除去評価 Fig. 9 The evaluation of removal efficiency of surfactant measured with XPS

分野において殺菌やウエハ上の洗浄を行う際,極微量の汚 染を対象とするため,オゾン超純水は非常に低濃度で有効 に機能することが明かとなった。さらに,室温で使用でき ることや短時間で自己分解することによって,酸素へと変 化してしまうことから,クリーンルーム内での作業にも十 分対応出来ると考えられる。

オゾン添加超純水は,その効果がやっと明かとなってき たところであり,これからの用途拡大に期待が持たれる。

本研究は,東北大学工学部大見研究室の協力のもとに, 工学部ミニスーパークリーンルーム実験施設及び東北大学 電気通信研究所付属超微細電子回路実験施設スーパークリ ーンルーム棟において実施された。

〔参考文献〕

- 1) T. Ohmi: SPWC, (1991), p. 251.
- 2) T. Isagawa et al.: SPWCC, (1992), p. 224.
- 3) 八木ほか:ウルトラクリーンテクノロジー, Vol. 2, No. 2 (1990), p. 17.
- 4) N. Khoudary et al.: Pharmaceutical Engineering, MARCH-APRIL30 (1985).
- 5) 安楽ほか:用水と廃水, Vol. 28, No. 5 (1986).
- 6) J. Weiss: Trans. Fara. Soc., Vol. 31 (1935), p. 668.
- 7) T. Ohmi et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 11 (1992), p. 3336.
- 8) 杉澤ほか:神鋼パンテツク技報, Vol. 36, No. 2 (1992), p. 30.
- 9)川田ほか:Na.7回UCTワークショッププロシーディング
- (1991), p. 37. 10) W. Kern et al.: RCA Review 31 (1970), p. 187.
- 11) T. Ohmi et al.: IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 39, No. 3 (1992), p. 537.
- 12) T. Imaoka et al.: Proceeding of IES 38th Annual Technical Meeting, Vol. 1 (1992), p. 466.
- 13) H. Shimada et al.: Extended Abstract, 179th Electrochemical Soc., No. 445 (1991), p. 680.
- 14) H. Shimada et al.: J. Electro. Soc., Vol 139, No. 6 (1992), p. 1721.

PANBIC-G システムの食品廃水への 適用紹介

Application of PANBIC-G System to Food Processing Wastewater



PANBIC-G, widely known as UASB system, has been delivered to a food processing company producing boiled beans, and its pre-commissioning was completed satisfactorily. The introduction of PANBIC-G as pretreatment to the activated sludge treatment system allowed reduction of organic load to one third, allowing the system's stable operation. It also contributed to the reduction of running cost including sludge disposal.

まえがき

嫌気性処理システムには、'82年当社がヘキスト・セラニ ーズ社 (Hoechest Celanese Corporation)から技術導入 し30件近くの実績を有する PANBIC-F システム (固定床 方式)と、グラニュール汚泥を利用した PANBIC-G シス テム (一般的な名称は UASB 方式)がある。PANBIC-G システムは幅広い顧客のニーズに応えるために当社が独自 に開発した嫌気性処理システムである。

嫌気性処理システムは食品工業を中心とした高濃度有機 物廃水を対象にしていたが,近年比較的低濃度有機物廃水 に対しても高効率で処理可能な UASB 方式がクローズア ップされ,一部の食品業界においては主流になりつつある。

当社は PANBIC-G システムの実績第1号をゆで小豆廃 水に適用し,その処理性能の優秀さを確認したのでここに 紹介する。

1) Before installing PANBIC-G system.

1. 嫌気性処理設備導入の背景

今回, PANBIC-G システムを納入したT社は, 主にゆ で小豆の缶詰を製造し,他にレトルト食品等を製造してい る。製造品目は季節により変動し,また製造品目の種類に より排水量,廃水性状が異なる。T社は廃水処理設備とし て活性汚泥処理設備,凝集加圧浮上処理設備及び脱水処理 設備を保有しているが,製造量の増加等で現状の処理設備 では,上記廃水流入条件を含めて対応しきれなくなってい た。特に,ゆで小豆廃水は高濃度の有機物を含むため活性 汚泥処理設備を増設しないで既設の活性汚泥処理設備で安 定した運転を行なうためには,嫌気性処理設備を導入して 前処理する必要があった。

PANBIC-G システム導入前及び 導入後の処理フローの ブロックダイヤグラムを 第1図に示す。 導入前の 活性汚 泥処理では前述の濃度変動や高濃度廃水のため,安定した



第 1 表 設計条件 Table 1 Design conditions

Item			Treated water		
		Wastewater	AB Reactor	Coagulation/Floatation	
Temp.	(°C)	30~35	35		
pН	(-)	4	6.5~7.5	5.8~8.6	
SS (n	ng/ℓ)	300	600	25	
BOD (n	\log/ℓ	2 500	750	10	



第2図 UASBリアクター概念図 Fig. 2 Scheme of UASB Reactor

Flow rate 200 m³/d

処理運転が困難で,発生する汚泥の処分にも高い経費を要 し,処理の安定化と運転費の低減等が大きな課題であっ た。

第1表に廃水の設計条件を示す。当廃水はBOD濃度に 比較してSS濃度が比較的低いため、処理方式として UASB 方式が最適と判断し納入した。(UASB 方式にお いては、SS濃度が一定以上となるとグラニュール造粒化 に阻害を起こすと言われている。)

2. 設備概要

2.1 UASB 法の原理及び特長¹⁾

UASB 法(当社商品名は PANBIC-G システム)は,正 式名を Upflow Anaerobic Sludge Blanket Process(上 昇流嫌気性汚泥床法)と一般に称されている。嫌気性処理 方法には他に固定床法,流動床法等があるが,本法は他方 式と違ってリアクター内に微生物を付着させる充填材,担 体を使用せず嫌気性汚泥自体の凝集・集塊化作用によって 形成されたグラニュール汚泥を保持していることが大きな 特長である。また UASB 法は産業廃水,特に食品工場か らの有機性廃水を,高濃度に保持された嫌気性微生物によ って分解除去させる高効率なシステムとして知られてい る。

UASB リアクター (以後ABリアクターと称する)の概 念図は第2図に示すが,ディストリビューター部 (廃水流 入部), グラニュール 汚泥が保持されている スラッジベッ ド部,汚泥膨張部としてのブランケット部及び気固液分離 を行うGSS部 (Gas Solid Separator) の3つの部分か ら構成されている。

ディストリビューター部は流入水をリアクター底部で均 等に分散させる構造になっており,流入する廃水をスラッ ジベッド層に均一に行き渡らせ,汚泥の分解能力を十分発 揮させるための重要な部分である。リアクターは主にリア クター内で発生するガスで撹拌されるが,流入水がリアク ター底面で均等に分散されていないと短絡流が生じ易くな るため,流入水が均等分散出来るよう,設計に注意が必要 である。

スラッジベッド 部において 保持される グラニュール 汚 泥は,一般に食品系廃水ではおよそ粒径 1~2 mm 程度, MLSS 濃度 5~10%と言われている。しかし,グラニュ ール汚泥の性状は運転条件(負荷,ガス上昇流速,液上昇 流速等)や環境条件(廃水の性状,グラニュールを構成し ている微生物の種類,形態等)によって異なる。

GSS部はリアクター内で発生したガス及びプランケッ ト部上方へ浮上したグラニュール汚泥を効率的に分離でき る構造となっており、清澄な処理水を得、かつ汚泥の流出 を最小限に抑える役目をもち、リアクター内の高濃度汚泥 の保持に役立つ。したがって、このGSS部の構造はリア クター全体としての性能を大きく左右し、リアクターの装 置上最も重要な部分である。



Fig. 3 Schematic diagram of the wastewater treatment

第2表 設備仕様 Table 2 Specification for the plant

Item	Specification	Unit
AB reactor	3 500 ∲mm × 6 700mm ^{w D} × 7 200mm ^H	1
Desulfurizing tower	600 ¢mm×2 600 ^H	2
Boiler	200 kg_steam/h	1
Feed pump	9.6 m ³ /h×18 mAq×3.7 kW	1
Recycle pump	$9.6\mathrm{m}^3/\mathrm{h}{ imes}6\mathrm{mAq}{ imes}1.5\mathrm{kW}$	1
NaOH pump	$18 \ \ell/h imes 10^{K} imes 0.2 \ kW$	1

2.2 設備仕様

処理フローシートを第3図に,設備の仕様を第2表に示 す。またABリアクターの外観を写真1に示す。

- (1) 廃水量 200 m³/d
- (2) 廃水水質

SS 300 mg/*l*

- BOD $2500 \text{ mg/}\ell$
- (3) ABリアクター 水温 37°C 処理能力 BOD 500 kg/d BOD除去率 70% (2 500 mg/ℓ→750 mg/ℓ)



写真1 ABリアクターの外観 Photo.1 Outside view of AB reactor

- (4) 発生ガス量 331 Nm³/d (CH₄ 55% (v/v)において)(脱硫後,大気放散)
- 3. 運転結果

3.1 廃水の性状

PANBIC-G システムの対象廃水は、ゆで小豆製造工程 からの排出水であり、高い有機物濃度の蒸煮廃水と比較的 低濃度の晒廃水(蒸煮した小豆を水道水で冷却、晒した廃 水)が含まれている。第1表に廃水の性状を示している



第4図 初期運転結果

Fig. 4 Start-up operation data

が、当廃水は非常に腐敗しやすく(換言すれば生物分解性 が良い)、調整槽で酸敗が起こり、pH4~5 となるためカ 性ソーダを注入して pH を中性にしABリアクターに投入 される。

嫌気処理水は既設の活性汚泥処理設備と凝集加圧浮上処 理設備で後処理され, SS 25 mg/ℓ 以下, BOD 10 mg/ℓ 以下で河川に放流される。

3.2 運転方法

設備の工事完了ならびに水運転終了後、リアクターに種 汚泥としてグラニュール汚泥を投入した。種汚泥投入後、 リサイクルラインに 蒸気を 注入し リアクター内水温を 37 °C まで昇温した後、廃水量を一定量ずつ増加させて実運 転を開始した。通常の UASB 方式の運転立ち上げは、大 量のグラニュール汚泥を投入し立ち上げ期間の短縮を図る が、今回の運転は基礎データ(グラニュール汚泥の増殖収 率など)の採取を主目的としたため、あえて低い濃度(リ アクター平均汚泥濃度4 200 mgVSS/ℓ)から開始した。運 転開始時のBOD容積負荷は0.5 kgBOD/m³·dとしBOD 除去率80%以上を目安に段階的に負荷を増加させた。

3.3 処理性能

第4図に試運転当初からの運転結果を示す。原水量,B OD 濃度,BOD 除去率及びBOD 容積負荷の経時変化を









Fig. 6 Operation date of MLVSS in AB reactor

示している。

原水BOD濃度は運転開始時 500 mg/ℓ 程度と低かった が、運転2カ月目で約 1700 mg/ℓ と増加し、BOD容積 負荷は運転開始の約8倍にまで増加した。BOD-VSS 負荷 はグラニュールの馴化を図るために比較的低く 0.4 kg BOD/kg VSS・d 程度に維持させた。この期間の処理水は BOD濃度 100 mg/ℓ 以下 (BOD除去率 90 %以上)、V FA (揮発性脂肪酸) 濃度30 mg/ℓ 以下の極めて良好な水 質であった。

運転60~80日目においてBOD除去率が70%以下に低下 している。これはリアクター流入部における pH 調整(原 水 pH が 5.2 と低いため)のカ性ソーダ注入量が流入BO D量に対して不足していたことによるものと判明し,その 後注入量を増加させると処理水質が向上した。

運転3ヵ月目以降, 原水BOD濃度は1200~2400mg/ と大きく変動したにも関わらず, 処理水のBODは 300 mg/e以下(BOD除去率80%以上), VFAは100 mg/ 以下の良好な処理性能を安定して維持することができた。

第5図にBOD容積負荷とガス発生量の関係を示す。ガス発生量はBOD容積負荷と良く相関しており、ガス化率は60~80%であった。ガス化率とは流入水中の有機性炭素 (TOCとして測定される)がガス中の炭素に変換された 割合である。 ガス組成は検知管により測定し、 CO_2 約10 %, H₂S約1000 ppm(v/v)であり、発生ガス中の CH_4 の含有率は約90%と推定された。

3.4 グラニュール汚泥の造粒化

第6図にリアクター内汚泥濃度の経時変化を示す。グラ ニュール汚泥は運転開始時1316 mgVSS/ ℓ (グラニュール 化率30%)であったのに対し, 試運転完了時には約 6000 mgVSS/ ℓ (グラニュール化率70%)にまで 順調に 増加し



第7図 リアクター内グラニュールの粒径分布 Fig. 7 Particle size distribution of granular sludge in AB reactor



写真 2 リアクター底部25 cm のグラニュールの経時変化 Photo. 2 Transformation of granular sludge in the bottom of AB reactor

た。グラニュール化率とは 全汚泥 MLVSS 濃度当りのグ ラニュール汚泥 MLVSS 濃度の割合である。 グラニュー ル汚泥の増殖収率(除去BOD量[kg BOD] 当りのグラ ニュール汚泥増加量[kg VSS])は 3.9~4.6%であった。 (BODの負荷条件により変動)

第7図にリアクター高さ方向におけるグラニュール汚泥 の粒径分布の経時変化を示す。また写真2にリアクター底 部より採取したグラニュールの経時変化の写真,写真3に 試運転完了時のグラニュール菌体の写真を示す。

次に得られた結果からグラニュール汚泥の造粒過程を推



写真3 グラニュール菌体 (倍率×100、1 目盛10 µm) Photo.3 Microphotograph of granular sludge (magnification: ×100, graduated in 10 µm)

察する。

- ① 運転開始から次第に増殖菌が種グラニュールを核としてグラニュール表面に繁殖し、その結果リアクター底部でグラニュールが肥大化し1~2 mm⁹ 粒径のグラニュールが増加した。
- ② 試運転期間の中期,発生ガス上昇流速によるせん 断力の増大あるいはグラニュールを形成する菌相の 遷移等が原因となり,次第にグラニュールは細分化 されリアクター高さ方向で粒径が均一化し,次第に グラニュールは安定状態となった。
- ③ 試運転期間の後期のグラニュール菌体は鞘が長く 絡み合った methanothrix 属と思われる菌が優先 種となっていた。

4. PANBIC-G システム導入によるメリット

当ゆで小豆廃水に PANBIC-G システムを適用した場合 のメリットを次に検証する。

- メリットを項目別に列挙すると次の通りとなる。
- (1) 活性汚泥処理の安定化
- (2) 余剰汚泥の減量化
- (3) ランニングコストの低減
- 4.1 活性汚泥処理の安定化

活性汚泥処理に関して導入前後の曝気槽へのBOD負荷 量,BOD容積負荷を次に示す。

(1) 導入前

・BOD負荷量 500 kg BOD/d

- ・BOD容積負荷 2.56 kg BOD/m³・d (曝気槽容量 194 m³)
- (2) 導入後
 - ・BOD負荷量 150 kg BOD/d
 - ・BOD容積負荷 0.77 kg BOD/m³・d

となる。曝気槽への負荷量が%となり既設曝気槽の増強 なしに安定処理運転が可能となる。

4.2 余剰汚泥量の減量化

従来の活性汚泥処理での余剰汚泥発生率は除去BOD量 あたり約40%である。また嫌気方式での余剰汚泥発生率を 除去BOD量あたり5%,嫌気処理後の活性汚泥処理(前 述の負荷)での発生率を30%(除去BOD量あたり)とす ると余剰汚泥量は,

- (1) 導入前 200 m³/d×(2500-20)mg/ℓ×0.4×10⁻³ =198.4 kg SS/d (1.00)
- (2) 導入後
 200 m³/d× {(2500-750)mg/ℓ×0.05+
 (750-20)mg/ℓ×0.3} × 10⁻³
 - =61.3 kg SS/d (0.31)
- となり、約30%に減少する。

4.3 ランニングコストの低減

従来の活性汚泥処理設備を増強して好気性処理する場合 のランニングコストと今回の(嫌気+好気)方式のランニ ングコストを比較したのが**第3表**ランニングコストの比較 である。

第3表 ランニングコストの比較

 Table 3
 Comparison of operating cost between activated sludge process and PANBIC-G, activated sludge combined process

Item		Activated slu	dge process	PANBIC-G, activated sludge combined process	
Electric power consumption	¥18/kWh	1 280 kWh/d	¥23 040/d	670 kWh/d	¥12 060/d
NaOH	¥ 100∕kg		—	40 kg/d	¥4 000/d
Coagulant aid	¥1 500/kg	0.2 kg/d	¥ 300/d	0.2 kg/d	¥ 300/d
38 % FeCl 3	¥ 26/kg	26 kg/d	¥ 676/d	8 kg/d	¥ 208/d
Steam	¥ 3∕kg	-	_	2 360 kg/d	¥7 080/d
Desulfurizing agent	¥ 130,′kg	-		4 kg/d	¥ 520/d
Dewatered cake disposal	¥10 000/ton	1.32 ton/d	¥13 200/d	0.409 ton/d	¥4 090/d
Total			¥37 216/d		¥28.258/d

これから PANBIC-G システムによりランニングコスト が低減できることが判る。現在発生ガスは大気放散してい るが、これを有効利用するとさらにランニングコストは低 減できる。(A重油換算で5400円/d のメリットがある)

むすび

当社における UASB 法の運転実績の一例を紹介した。 当社は嫌気性処理設備に関し,固定床方式と UASB 方式 の技術をもちあわせている数少ないメーカーである。固定 床方式には食品業界を中心に化学や石油化学の分野にも数 多くの実績をもっている。UASB 方式については食品業 界を中心にその適用分野を広げるとともに,UASB方式の 課題といわれているSSのグラニュール化への阻害等につ いても鋭意研究を進めている。今後は固定床方式とUASB 方式のそれぞれの長所,特質を明確にして,顧客のニーズ に最適な嫌気性処理システムを提供する所存である。

〔参考文献〕

1)原田秀樹:"嫌気性汚泥床法",造水技術, vol. 18, No. 2, (1992)

嫌気性スラッジのグラニュール化

Granulation of Anaerobic Sludge



技術開発本部 研究開発部 堀 口 真 Makoto Horiguchi

The effects of substrate, metal ion, liquid upflow velocity and others on granulation of anaerobic sludge were studied by using laboratory-scale UASB reactors. Granulation was accelerated by lactate, whose loading rate was 0.03 kg/kg dry sludge·d when granules were observed in the whole sludge bed. Granulation was accelerated by calcium at the first stage of granule formation. But after that granulation proceeded independent of the calcium content. Also it was made clear that shearing stress caused by produced gas to the sludge bed deeply affected the granulation.

はじめに

10数年前にオランダの Lettinga 教授らによって開発された上向流嫌気性スラッジブランケット法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket 法,略してUASB法)とは、 メタン生成細菌である 糸状性の Methanothrix sp. を主 体としたグラニュール状のスラッジを、微生物を付着させ る砂や活性炭等の担体を使用せずに自己造粒現象を利用し て形成させてリアクター内に保持し、リアクターの下部よ り上向流で供給された有機性廃水を高効率でメタン発酵処 理する方法である。

このグラニュール化した嫌気性スラッジは優れた沈降性 を持つために、廃水のリアクター内滞留時間をメタン生成 細菌の世代時間の約10日間以下としても、メタン生成細菌 を含むグラニュールのウオッシュアウト現象を生じない。 また同時に高密度性も持つため、リアクター内のスラッジ ベッド部では 30~100g dry sludge/ℓ という高濃度の嫌 気性スラッジ が保持され、高有機物負荷処理を可能とす る。

優れた特長を持つ嫌気性グラニュールではあるが、その

形成機構は基質,塩類,流体力学等の他に多くの因子が関 与した複雑なものであり,またその形成には2,3カ月か ら半年を要するといわれている。UASBリアクターの安 定な運転を行うにはこの複雑な形成機構を明らかにする必 要があるが,本報では基質となる有機物の種類,有機物の 負荷,無機塩類の種類,リアクター内の液の上昇流速,発 生したガスの上昇流速等がグラニュール化に与える影響の 検討結果を報告する。

1. 実験方法

1.1 実験装置

実験には有効容量が約5.7 ℓ 容量のUASBリアクター を3基使用したが、その概略の仕様を**第1表**に、またその フローを**第1図**に示した。リアクターは、その上部にガス と懸濁物質(SSと略す)を分離するGSS(Gas-solid separator)を有する円筒型リアクターである。リアクタ ー内の液温はジャケットに恒温水を供給することにより37 ±1°C に維持した。またリアクター内のpH は合成原水 中に含まれるアルカリ及びリアクターに添加する水酸化ナ トリウムにより約7に制御した。

Item	Specification		
Туре	UASB type		
Material	Transparent PVC		
Shape	Cylindrical		
Dimension	$100^{\phi} imes 1100^{\mathrm{TH}}$		
Reactor volume (except settling part volume)	5.7 <i>l</i>		
Water temp. of reactor	Controlled at 37 ± 1 °C with tempcontrolled water		
Recycling of eff. water	Recycled for keeping of LV; 0-0.3m/h		

第1表	UASB式リアクターの仕様			
Table 1	Specification of laboratory-scale	UASB	type	reactor



1.2 合成原水

実験に使用した合成原水の組成を第2表に示した(水質 は後述する)。この合成原水を基本原水(原水-1)とし て、必要に応じて組成を変化させて実験に供した。

1.3 種汚泥

実験に使用した種汚泥には、当社が長田産業(株)殿(兵 庫県宍粟郡山崎町)に納入した固定床式嫌気性リアクター 「PANBIC-F」からの余剰汚泥を使用し、リアクターの有 効容量(リアクターの沈澱部を除いた容量)当り、約5g/ となるように 投入 した。 種汚泥 の 光学顕微鏡観察 で は *Methanothrix* sp. と思われる 糸状性細菌 が 優占 であっ た。 またSS 濃度は $35 g/\ell$ であり、 VS(揮発性懸濁物 質) 濃度は86 %であった。

1. 4 分析方法

pH, TOC, Ca, P 等は JIS K0102 に準拠して分析した。 グラニュールの形成時期はリアクター外からの目視観察に より決定した。 グラニュールの 粒径は直径 10 cm の篩を 用いて湿式にて測定した。また 0.25 mm 以上の粒径のス ラッジをグラニュールと定義し,全スラッジに対するグラ ニュールの比率をグラニュール化率とした。

2. 実験結果及び考察

2.1 基質のグラニュール化に与える影響

基本原水を用いて行った グラニュール 化実験 (Run-1) の結果を**第2図**に示した。TOC負荷は約 0.1 kg/kg dry sludge・d (容量負荷では約 0.5 kg/m³ リアクター容量・d)

第2表 合成原水の組成(基本原水-1) Table 2 Composition of synthetic wastewater (Raw water-1)

(1000 0000	-/
Substance	Content (mg/l)
CH3COONa•3H2O	5 950
CH3CH2COOH	2 120
CSL	1260
NH3CONH2	173
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	3
NaOH	79
Ca(OH) ₂	110

で開始し、TOC 除去率が90%以下とならないように徐 々に負荷を増大させた。TOC 負荷が約0.4 kg/kg・d に達 した運転開始後18日目に、スラッジベッド部の大部分のス ラッジがグラニュール化しているのが目視観察によって確 認された。通常いわれているグラニュール形成時間より大 幅に短い期間でグラニュール形成を実現した。このときの グラニュール径はおおよそ2~5 mm 程度と観察された。 形成されたグラニュールの走査型電子顕微鏡写真を**写真1** に示したが, Methanothrix sp. と思われる糸状性細菌が 絡み合っているのが明瞭に確認できる(グラニュールの状 態:湿潤状態,真空度:20 Pa)。

グラニュール化に関与しているといわれている細胞外高 分子物質(Extracellular Polymeric Substances, EPS と略す)の近辺に,乳酸分解菌が存在するという報告¹⁾が あるが,乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化に深く関 わっているようである。本実験に用いた基本原水は酢酸, プロピオン酸を主体として調整されているが,これらの他 に1000 mg/ℓを越えるコーンスティープリカー(CSL と略す)が添加されている。このCSLには約11%の乳酸 が含まれており,基本原水中には約140 mg/ℓ存在してい ることになる。この乳酸を基質とする乳酸分解菌がEPS を生産し,グラニュール化を促進していることが考えられ る。

そこで乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化に与える 影響を検討するために,基本原水からCSLを除いた原水 (原水-2),及び基本原水からCSLを除き乳酸を添加 した原水(原水-3)をそれぞれ調整し実験に供した。

原水-2を供給した Run-2, 及び 原水-3を供給した Run-3 のグラニュール化実験の 有機物負荷, 有機物除去 率等の経時変化は Run-1 とほぼ同様であった。第3表に Run-1 から3における グラニュール形成時での 原水及び 処理水の水質, またリアクターの操作条件さらにはグラニ ュール形成時間等を示した。

Run-2 では Run-1 でのグラニュール形成時間の18日に ほぼ等しい21日間でグラニュールが形成されたが, Run-3 ではグラニュール形成に55日間を要した。グラニュール形 成時の Run-1 及び 2 での乳酸負荷はともに 0.03 kg/kg・d





であった。

本実験によって乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化 を促進する基質であることが明らかとなったが,乳酸が乳 酸分解菌の基質となり,この乳酸分解菌がEPSを生産し グラニュール化を促進するというところまでは把握できな かった。乳酸は嫌気性分解経路での炭水化物,タンパク質 等の中間分解物質であり,通常のメタン発酵系にも存在し ており,グラニュール化の促進物質となっていることは十 分に考えられる。しかし Run-1 と2におけるグラニュー ル形成時間の差異(4日間)を有意差とみるならば、グラ ニュール化を促進する物質は乳酸以外にも存在し,これが CSLに含まれていたともいえる。

2.2 CSLの添加濃度の検討

乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化を促進すること が明らかとなったが,乳酸の供給源としては乳酸を約11% 含むCSLのほうが純品の乳酸よりも経済的であり,また

第	3	表	基質のグラニュール化に与える影響
			(グラニュール形成時の処理状況)
Та	hle	. 3	Effect of substance on granulation

 	or substance	0 B	
	(Treating c	ondition a	at granulation)

		Run-1	Run-2	Run-3	
Kun No.		(CSL added)	(Lact. added)	(Blank)	
A 11	, Lactate	(mg/ℓ)		140	
Adde	CSL	(//)	$1\ 260$	—	—
	Feeding rate	(ℓ /d)	4.4	4.0	4.2
	pН	(-)	5.0	5.0	5.0
	SS	(mg/ℓ)	0	0	30
	TOC	(//)	$2\ 000$	2 150	$2\ 050$
ц.	BOD	(//)	4 070	5 780	4250
ıen	Lactate	(//)	140	140	_
υIJι	T-N	(//)	97	75	75
Ţ	C/N	(//)	21	29	27
	Ca	(//)	60	64	60
	Mg	(//)	3	3	3
	Fe	(//)	0.8	<0.5	<0.5
	Р	(//)	10	<0.2	<0.2
	Water temp.	(°C)	37	37	37
_	pH	(-)	7.3	7.1	7.1
ior	HRT	(h)	31	34	33
idit	TOC loading (kg/m³•d)	1.5	1.5	1.5
co	11 ((kg/kg•d)	0,4	0.5	0.4
gu	Lact. loading ((//)	0.03	0.03	—
ati	SS _{Bed}	(mg/ℓ)	7 940	8 500	9 750
pei	$SS_{Blanket}$	(//)	2 260	1 140	1 420
5	SSTotal	(//)	3 800	3 200	3 700
cto	Recycle water	(ℓ /h)	1.4	1.2	1.6
Rea	LV_{LQD}	(m/h)	0.18	0.15	0.2
	Gas product.	(N l /d)	7.4	6.1	6.0
	LVGas	(m/h)	0.04	0.03	0.03
Ę	pH	(—)	8.1	8.1	8.2
uer	SS	(mg/ℓ)	82	70	60
Ή	TOC	(∥)	23	159	262
	IC	(//)	563	523	495
cy	Gasific. rate	(%)	73	62	62
ien	TOC removal	(%)	99	93	87
fic	Granulation tin	ne (day)	18	22	55
Ef	Granule size	(mm ^ø)	0.3~5	←	←

乳酸以外のグラニュール化促進物質も利用できるために, これ以降は乳酸の供給源としてCSLを使用することとした。

CSLの濃度がグラニュール化に与える影響を検討する ために,CSL濃度として630,1260,2520 mg/ℓ(乳酸 として70,140,280 mg/ℓ)の3水準となるようにCSL をそれぞれ添加した原水を調整し、実験に供した。CSL 以外の組成は**第2表**に示した通りである。各リアクター (Run-4~6)でのグラニュール化率の経時変化を**第3**図に 示した。

この Run-4~6においても約20日間でグラニュールは形 成されたが、その中でもCSLとして 2520 mg/ ℓ を含む 原水を供給した Run-6 でのグラニュール形成速度が他よ りも約1.2倍大きく、すくなくともCSLの濃度が約2500 mg/ ℓ (乳酸で約 300 mg/ ℓ) までは グラニュール 形成は CSL (または乳酸)の濃度に依存していることが明らか となった。

2.3 金属イオンのグラニュール化促進効果の検討

カルシウム (Ca) イオン等の 2 価の金属イオンが嫌気性 スラッジの沈降性を増大させ、またグラニュール化を促進 する^{2),3)} といわれており、またリン (P) イオンはリン酸 カルシウム塩としてグラニュール化に深く関与している⁴⁾ との報告もある。これらの塩類が本研究において形成され たグラニュール中でどのような挙動をしているかを検討す るために、Run-4~6 の実験において形成されたグラニュ ールに含まれる Ca と P を分析した。





Run-4~6 の実験の35日目のグラニュール中の Ca の含 有率(乾燥グラニュール当りの重量比率)をグラニュール の粒径毎に示したのが第4図である。原水中のCSL(ま たは乳酸)の濃度に関わりなく, グラニュール化していな いスラッジよりもグラニュールの方が Ca 含有率が高く, さらにグラニュールの中でも粒径の大きいものの方が Ca の含有率が高いという傾向がみられた。スラッジのグラニ ュール化には Ca が深く関与していることが推察さた。

そこで Ca のグラニュール化促進効果をさらに高められ るか含かを検討するために、上記の Run-4~6 の実験の 46日目に原水中のCa濃度をそれまでの 60 mg/ ℓ から 120 mg/ ℓ に増大させてリアクターに供給した。なお Ca 濃度 の増加は Ca (OH)₂ を原水に添加する方法により行った。 第5 図には Run-4~6 の実験開始から94日間のグラニュ ール化率の経日変化を示した。

原水中のCSL濃度が高い Run-5,6では Ca 濃度の増加後約20日間は、グラニュール化率は現状維持かあるいはやや減少している。これは一時的に発生した Ca の阻害に

よるものではないかと推定される。一方他よりはCSL濃 度が低い Run-4 では Ca 濃度の増大の影響は受けてはい るが,他の場合よりも少なかった。いずれの場合において も Ca 濃度の増加20日以後は、Ca 濃度の増加以前のグラ ニュール化速度にほぼ回復してはいるが、Ca のグラニュ ール化促進効果を確認するには至らなかった。60 mg/ ℓ の Ca を含む原水を供給したときのスラッジ当りの Ca 負荷 は約 0.01 kg/kg・d であり、グラニュール化を促進するに 必要な Ca 量はこの値を越えることはないと考えられる。

次に Ca と P との関係を検討する。第6図に, Run-4 でのグラニュールに含まれる Ca 含有率を 粒径毎に 示し た。すべての粒径の Ca の含有率がメタン発酵の経過とと もに低下しはじめ,実験開始当初の約0.03が実験開始後80 日前後では約0.01に収束するのが認められる。この傾向は Run-5, 6 にもみられた。一方 Run-4 のPの含有率の経 時変化を示したのが第7図であるが, Pの含有率はおおよ そ0.006から0.012の範囲内での変動で推移した。Ca と P の含有率の比 (Ca/P)で上記のデータを整理したものが第



第4図 グラニュール中のCa (35日目) Fig. 4 Ca content in granule (35th day)



第6図 グラニュール中のCa含有率 (R-4) Fig. 6 Ca content in granule (R-4)



8 図である。Ca/P 比は実験開始当初の 3.5 から80日経過 後ではほぼ1 に低下した。

以上のことより, Ca のグラニュール 化促進効果はグラ ニュール 形成初期には 大きいが, グラニュール 形成後は Ca に依存せずにグラニュール形成が進行し, その結果 Ca の含有率が低下するといえる。また Ca/P 比の経時変化か ら, 実験開始当初は Ca₃(PO₄)₂·nH₂O (Ca/P=1.9) のよ うな Ca/P 比の大きい第三リン酸塩やあるいは Pを含まな い Ca 塩が主に形成されていたが, 80日経過後は CaHPO₄· nH₂O (Ca/P=1.3) のような第一リン酸塩に変化したので はないかと推定される。しかし P はこの他に MgNH₄PO₄ のような塩を形成することがあるため, Ca, P の比率だけ では塩の形態を決定することはできない。グラニュール化 を促進するに最適な Ca, P 量の把握が今後の重要な検討 課題である。

2.4 液,ガスの上昇流速

グラニュールスラッジを形成させるにはリアクター内の 液の上昇流速は0.2 m/h 以下とし,約10~30 g/ℓの高濃度 の嫌気性スラッジからなるスラッジベッドを保持する必要 があることが一連の実験から把握できた。また発生したガ スが上昇する"ガス上昇路"の周辺からグラニュールが形 成されるのが目視により観察されたことにより,ガスの上 昇による剪断応力がグラニュール化を促進することがうか がえた。ガスの上昇流速は,Run-1~3 におけるリアクタ ーの平断面当りでは 0.03 m/h であるが,目視観察により 求めたスラッジベッド部のガス上昇路でのガス流速はおお よそ 30~100 m/h であった。最適なガスの上昇流速の把 握も今後の重要な課題である。

むすび

酢酸,プロピオン酸を主成分とする合成原水を用い,基 質,液及びガスの上昇流速等が嫌気性スラッジのグラニュ ール化に与える影響を検討した。実験によって得られたグ ラニュール化を促進すると思われる条件を次に列挙する。

1)乳酸または乳酸を含む物質をUASBリアクターに 供給する。

乳酸負荷は 0.03 kg/kg・d 程度とし, 他の有機炭 素源とともにUASBリアクターに供給する。

Ca を添加する。
 Ca はグラニュール 形成初期にはグラニュール化





を促進するために, 0.01 kg/kg・d 前後の 負荷とな るようにリアクターに添加する。

- 3) 高濃度スラッジのベッドを保持する。 MLSSで約 10~30g/ℓの高濃度スラッジから なるスラッジベッドを保持する。
- 4)液の上昇流速は低めに調整する。 グラニュールが形成されるまでは上記のベッドを 保持するために可能な限り液の上昇流速は抑える。 大きくても 0.2 m/h を越えない。
- 5)発生ガス による 剪断応力を スラッジベッド にかけ る。

スラッジのグラニュール化には発生したガスの上 昇流による剪断応力が関与しており、リアクターの 平断面当り 0.03 m/h 前後の上昇流速のガスを発生 させるような有機物負荷をかける。

〔参考文献〕

- Satoshi Fukuzaki et al.: J. Ferment. Bioeng., Vol. 71, No. 6 (1991), p. 472
- 2) G. Lettinga et al.: Biotechnol. Bioeng., Vol. 22 (1980), p. 699
- 3) E. M. Mahoney et al.: Wat. Sci. Tech., Vol. 19 (1987),p. 249
- 4) 種市尚仁ほか:土木学会第40回年次学術講演会講演概要集 (1985), p. 993

新しい冷却塔組立工法の紹介

Introduction of On-Ground Assembling Method of Cooling Tower



In July 1992 we delivered cooling towers for DHC (District Cooling and Heating) to the Benten-Cho Energy Center for the purpose of supplying the heat to ORC 200 (Osaka Resort City) entrusted to four banks as part of the Public Land Trust Project, the largest scale of its kind in Japan.

The cooling towers for DHC were dealt with several times in the previous issues of this Technical Report and therefore, this paper presents a method of assembling/lifting said cooling towers on the ground, (hereinafter referred to as "On-Ground Assembling Method"), which we have used this time in the cooling tower assembly work on the site.

まえがき

当社は1992年7月, 弁天町エネルギーセンターにDHC (地域冷暖房)用冷却塔を納入した。本稿で紹介するDH Cは,わが国最大規模の公有地土地信託事業として,4銀 行が受託した ORC200(大阪リゾートシティ)に 熱供給 を行っている。DHC用冷却塔については,本技報におい て幾度となく紹介しているので,本稿では冷却塔現地組立 工事に新たに採用した地上組立吊上げ工法(以下地上組立 工法とよぶ)について紹介する。

1. 地上組立工法とは

冷却塔の組立には直接設置場所で組立てる方法(直接組 立工法)と,別の場所(地上)で組立てて設置場所に移動 させる方法(地上組立工法)とがある。後者の地上組立工 法は,地上で別置の重機で完成体または半完成体を組立て, 揚重機で設置階に吊上げ設置する。今回採用したのは,揚 重機の重量制限のため半完成体(鉄骨部分のみ完成体)を 揚重機(タワークレーン)で11階ビルの屋上に吊上げ設置 した。

2. 地上組立工法の利点

DHC用冷却塔は規模が大きいため、大型冷却塔が要求 される。また設置場所の大半がビルの屋上であり,美観お よび騒音防止のためには防音壁の取付が必要である。建築 の防音壁,スラブ防水工事,設備業者の配管工事と冷却塔 の組立が同一階で行われるため、一社の工程の遅れは全体 の工程に影響を及ぼす。また、直接組立工法では設置階に 部材置き場、組立用重機の設置が必要になる。更に、都心 の高層ビルの場合は揚重機にビル建設用のタワークレーン を使用し、部材の吊上げ、組立用としても使用する場合が あり、タワークレーンへの依存度が高くなる。しかしなが ら,このタワークレーンはビル建築工事及び関連工事の資 材吊上げ用に利用されるもので, 冷却塔の組立工事の専用 機としては使用できない。地上組立工法では設置階に部材 置場、組立用重機は不要である。更に、タワークレーンへ の依存度を最小限に抑えることができ、建設工事全体の工 期短縮の一役を担うものである。

3. 地上組立工法採用の条件

このように地上組立工法は工期短縮をはかるものである が,建設場所に様々な制限があるため,工事計画を早めに 立案し,建設工事工程立案者と入念な打合せが必要となる。 その主なものについて列記する。

- 1)地上に組立,部材置場および組立重機のスペースを 一定期間確保すること。
- 2)地上組立位置から設置場所への揚重機を確保すること。
- 3)設置場所への吊込みが可能であること。防音壁等の 梁、ブレースがある場合は一箇所に吊込み水平移動させるか、建築工程との調整で防音壁組立前に設置すること。
- 4. 冷却塔仕様と重量

冷却塔仕様と重量を第1表に示す。

第1表 冷却塔仕様と重量

fable 1	Specification	and	weight	of	cooling	tower	
---------	---------------	-----	--------	----	---------	-------	--

Water flow rate	m³/h	500×8
Inlet temperature	°C	37.7
Outlet temperature	°C	32.0
Wet bulb temperature	°C	27.5
Length	m	3.4×8
Width	m	7.85
Height	m	6.7
Number of units		8
Operating weight	ton	160/8 unit
Dry weight	ton	80/8 unit
Lifted weight	ton	8/1 unit
Load limit for crane	ton	9/1 unit



第1図 地上組立・重機・資材置場スペース

Fig. 1 Space for on-ground assembly yard, crane operating yard and materials yard

第2表 地上組立範囲と吊上げ重量

Table 2 Scope of on-ground assembly and lifted weight

Scope of assembly	(8 000 kg)
Cold water basin	2 000
Framework	2 950
Fan deck	2 000
Handrail	50
Piping	500
Speed reducer	250
Electric motor	250

...



第2図 吊り沿具計細図 Fig. 2 Detail of lifting device

5. 地上組立スペースと重機配置

第1図に地上組立スペースと組立用重機配置を示す。重 機は20 t クローラクレーン,2台分の組立スペースと部材 置場を併せて150 m²。組立スペースは吊上げ用タワーク レーンの作業半径内に確保する。

6. 地上組立範囲と吊上げ重量

吊上げ重機はその作業半径で重量が決定するため現地調 査による立地条件の把握と入念な打合せが必要である。今 回は作業半径が22mのため,最大吊上げ荷重は9tとなっ た。最大吊上げ荷重をもとに第2表に示す組立範囲を決定 し、以降に述べる吊り治具を設計する。

7. 吊り治具の設計

吊り治具は冷却塔の全荷重と風圧等を受けるので、設計

には充分注意するとともに、4点吊りとし水平に吊上げが できる第2図に示す構造の吊り治具とした。吊ビームをI -300×150×8×13、ワイヤロープを4号22mmとし、吊 り治具はクレーン構造規格、鋼構造設計規準、道路橋示方 書に準じて設計を行った。

8. 冷却塔の構造

多セル構造の冷却塔の場合,一般にはセルの境界は共通 骨組構造となっているが,地上組立の場合は1セル毎に独 立した構造にする必要がある。また,アンカー部のズレを 考慮してセル間には 50 mm 程度の調整代を設け,全体の 長さを吸収させることが大切である。設置階でのアンカー 取りを容易にするため,冷却塔の上部梁に取付けるのが良 い。荷重は設置時にはアンカー部が最大になるが,吊上げ



写 真 1 地上組立用基礎架台 Photo. 1 Foundation bed for on-ground assembly



写真 2 FRP冷水槽組立 Photo. 2 Assembly of FRP cold water basin



写真 4 地上組立完了時 Photo. 4 On-ground assembly completed



写真5 吊り治具 Photo.5 Lifting device



写真3 骨組組立 Photo.3 Assembly of framework

の場合は最上部の吊りピース部が最大となるため,梁に掛 かる曲げモーメントとボルト部のせん断力には充分な強度 が必要である。また,安全の確認のため仮吊りを行い,骨 組梁のたわみ測定,接続部の歪み検査を行い万全の配慮を 行った。

9. 地上組立手順

1) 写真1は組立用仮設材の300×300山留材を交叉状に 配置し, ライナーで水平レベルを調整後,上下をボル トで結合した架台を示す。



写真 6 タワークレーンによる吊り上げ Photo. 6 Lifting by tower crane

- 2) **写真2**は下部水槽フレームとFRP水槽の組立を示 す。
- 3)写真3は重機による骨組の組立を示す。
- 4)写真4は地上組立完了時(2台分)を示す。
- 5)写真5は吊り治具の取付けを示す。
- 6)写真6はタワークレーンによる吊上げを示す。
- 7) **写真7**はタワークレーンによる設置場所への移動を 示す。



: 真 7 タワークレーンによる設置場所への移動 hoto. 7 Transferring by tower crane to place of installation

D. 揚重機の使用時間

冷却塔8台,組立総日数40日,搬入車両11t車30台 組立重機(20tクローラー)……15日/延べ120時間 タワークレーン ……14回/延べ 10時間

吊り治具取付に関する注意事項

吊り治具と冷却塔とは水平な関係を保つことが最も重要 ある。当初の計画では、ワイヤーロープ 22 mm 4 点吊 を考えていたが、平行度の調整ができないため、5 t 吊 のチェーンブロックに変更した。これは設置階での吊降 しに効果があった。即ち、タワークレーンでじかに吊降 しながらではアンカー取りのための微調整が出来ない。 こで約30 cm 程度手前からは 4 本のチェーンブロックで 1整しながらアンカー取りを行った。

2. 地上組立工法と直接組立工法との揚重回数比 較(揚重機:タワークレーン)

第3表は、地上組立工法と直接組立工法との揚重機の使 回数の比較を%で示したものである。地上組立工法で 、」直接組立工法に比べ約60%の揚重機の利用回数で工事 第3表 地上組立工法と直接組立工法の揚重回数比較

 Table 3 Comparison of number of lifting times between methods of on-ground assembly and direct assembly

										[%]
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Method of on-ground assembly										
Method of direct assembly										77772

第4表 地上組立工法と直接組立工法の組立所要日数比較 Table 4 Comparison of number of assembling days for each crane

										[%]
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Method of on-ground assembly										
Method of direct assembly										

が完了する。

13. 地上組立工法と直接組立工法との組立所要日 数比較

第4表は地上組立工法と直接組立工法との組立所要日数 の比較を%で示したものである。地上組立工法では直接組 立工法に比べ約70%の所要日数で工事が完了する。

むすび

本稿では、地上組立工法について紹介したが、一般的に は都心の建設現場では現実に地上での組立スペースの確保 が困難である。しかしながら、揚重機への依存度が削減で きること、設置階での部材置場、組立重機がいらないこ と、更に工期短縮が出来ることなど多くの利点があり、地 上組立工法において更に工期短縮が出来れば、都心であっ ても地上組立工法の採用が高まるため、今後工期短縮の可 能性の検討を行っていきたい。

最後に本工事にあたり,建築工事共同企業体,高砂熱学 工業株式会社,大阪ガス株式会社のご協力に深く敬意を表 します。



多段流動床式活性炭吸着装置

神鋼パンテック 産業排水分野向けに

Multi-stage fluidized bed activated carbon adsorption equipment for use in industrial waste water treatment

神鋼パンテツクは,先に千代田化工建設より多段流動床 式活性炭吸着装置「サラブレッドCT-242」の実施権を 得,同装置の実証試験を行ってきたが,このほど実用化の ための実験を終了し,この4月から販売を開始する。

活性炭吸着装置は,排水中のCOD成分を吸着除去する 際に用いられ,排水の高度処理には不可欠な施設。従来は 固定床式が普通に使用されてきたが,今回販売される多段 流動床式には,固定床式にない多くの特長があり,今後の 普及が期待されている。流動床式の特長は以下のとおり。

①固定床方式に比べて小粒径の活性炭を使用するため, 吸着速度および吸着量が大きくなり,活性炭の利用効率が 上がる。③流動床方式は多段にすることにより,固定床方 式に比べて必要面積が½から¼になるうえ,活性炭の初期 充填量が少なくなる。③原水中の懸物による沪層の目詰ま りがなく,逆洗が不要。④活性炭の供給量を調整すること によって処理水質を調整することが可能。⑤運転管理を自 動化できるので処理費を低減できる。

また,同活性炭吸着装置は段床に角ロート型トレーを使 用しており,活性炭の段間移送がスムーズに行われ,活性 炭の閉塞がおきにくい構造となっている。

同社では、今後第3次水質総量規制によるCOD削減及 び排水処理の高度化の要求に対応して、同装置を産業排水 処理分野を中心に営業展開していく予定。なお、受注目標 としては年間5~10億円を目指している。

('93.3.29 水道産業新聞)

溶接型プレート式熱交換器 神鋼パンテツク が販売

「コンパブロック」高温・高圧で使用可能

Shinko Pantec starts marketing activities on welded type heat exchanger "COMPABLOC" introduced from VICARB S. A. (France).

神鋼パンテツクは、フランスのメーカーと提携し、溶接 型プレート式熱交換器「コンパブロック」=写真=の輸入 販売を開始する。プレート同士を溶接構造とすることで、 高温,高圧での使用を可能としたもので、同社では原油、 天然ガス,石油の精製,食品工業、ファインケミカル、ユ ーティリティー等の分野へ販売の拡大を図り、初年度1億 円、近い将来に3億円から5億円の売り上げを目指す。

今回同社が提携したのは、フランスの熱交換器専門メー カーであるビカーブ社(本社=サン・マルタン・デール市)。

コンパブロックは、凸凹形にプレス成形された伝熱板を 重ねて交互にそれぞれの流体が流れる、プレート構造と呼 ばれる形式。2種類の液体または気体が交互にプレート内 で直交して熱交換するもので、高い熱伝導性を持ち、パス 数の変更も容易にできる。

また従来のプレート式熱交換器は高温,高圧に適さなかったが,同装置はプレート同士が溶接構造になっているためにガスケットがなく,より高温,高圧での使用が可能である。また,従来,高温,高圧分野に採用されていた多管式熱交換器に比べ,設置スペースを縮小できる。

('93.5.28 日刊金属特報)



多段流動床式活性炭吸着装置 Multistage fluidized bed activated carbon adsorption equipment



(コンパブロックの詳細構造につきましては本誌第19頁の 紹介記事をご参照ください。)

溶接型プレート式熱交換器

Welded type plate heat exchanger

コンパブロック

COMPABLOC

地域冷暖房用冷却塔 神鋼パンテツク 西日本最大級を納入 神戸ハーバーランド地区 都市環境に配慮 Cooling towers for district heating and cooling

installed at Kobe Harborland Energy Center, Largest scale in Western Japan and specially designed to fit urban environment

神鋼パンテツクは、大阪ガス・神戸ハーパーランドエネ ルギーセンターに西日本最大規模の地域冷暖房用冷却塔を 納入した。長さ29 m,幅12 m,高さ12 mの冷却塔2基 で、1時間の冷却水量は合計14700 m³、これにより神戸 ハーバーランド地区の商業施設、オフィスビルほか10数棟 のビル群、延べ床面積575000 m² に冷・温熱が供給され る。

今回納入された冷却塔は、一般の空調用冷却塔に比べ40%の省スペースとなっているため、高地価の都心部のエネ ルギーセンターに適し、また騒音が少なく白煙も出ないな ど、都市環境も配慮されている。

同社は国内最初の地域冷暖房用冷却塔を70年に納入以 来,納入実績が35ヶ所に上るトップメーカー。今回納入し た都市型の冷却塔は,地域再開発計画,ウォーターフロン ト計画向けに引き合いが多く寄せられており,同社では積 極的に受注拡大を目指す。 ('92.11.2 日刊金属特報)



神戸ハーバーランドエネルギーセンターに設置された 西日本最大の地域冷暖房用冷却塔(合計水量 14700 m³/h) Cooling tower installed at Kobe Harborland Energy Center

神鋼パンテツク,タイ電力庁より世界最大級の 冷却塔設備を受注

SHINKO PANTEC again received order of world largest cooling towers for electric power station in Thailand

神鋼パンテツクは、丸紅と共同でタイ電力庁から発電所 用の大型冷却塔設備2基を受注した。受注額は約15億円。 契約内容は冷却塔,冷却水循環ポンプならびに、同配管一 式の納入と現地での据付工事の指導で、機器納期は94年7 月を予定している。

受注した冷却塔設備の1基当たりの冷却水量は、33120 m^3/h で、世界でも最大級のもの、これをタイ北部チェンマイ南東約100 km のランバン近郊にある、マエモ火力発電所(石炭火力発電所としては世界最大規模)のタービンコンデンサー用に設置する。

マエモ発電所は,240万kW(4~13号機)もの発電を行

い、タイ全土の電力需要の25%をカバーしている。同国電力庁は、国内の電力需要の増加に応じてこのマエモ発電所の増設に着手。同社も、82年から91年にかけて8基の大型冷却塔設備を納入、これまで順調に運転を続けており、こうした過去の実績が今回の受注につながった。

同社は、1962年(昭和37年)に産業用冷却塔の販売を開始して以来、工業用冷却塔のトップメーカーとして国内・海外へ総計5000基の各種冷却塔を納入してきた。 今後もこうした豊富な実績をもとに、タイ、インドネシアを始めとする東南アジアおよび中近東へ受注拡大を目指していく方針。 ('93.2.3 重化学工業新報)



タイ電力庁マエモ発電所に前回納入した冷却塔 Previously delivered cooling towers at Mae Moh power station in Thailand

展 示 会 EXHIBITION

第3回ウルトラクリーン・テクノロジーショウ開催 Ultraclean Technology Show

去る4月12と13日の2日間,埼玉県大宮市のソニックシ ティーホールで第3回ウルトラクリーンテクノロジー(U CT)ショウが,半導体基盤技術研究会の主催で開催され, 半導体産業に適用される高清浄化用の部品や薬品のメーカ ー約30社の展示参加があった。

当社は素材からのコンタミネーションの問題を解決する ことを目指している GOLDEP ホワイト製品を 紹介した。 高純度薬品容器の展示や超純水装置並びに超純水加熱装置 をパネルで紹介し、VTRにより技術内容の説明を行った。 約 150 名の来場者の強い興味を引きつけ、多くの問い合わ せがあった。また同時に開催されたセミナーでは、 GOL-DEP ホワイトの 技術全般と適用実例について 講演し好評 をはくした。



ヨセムハ间 Shinko Pantec's exhibition room