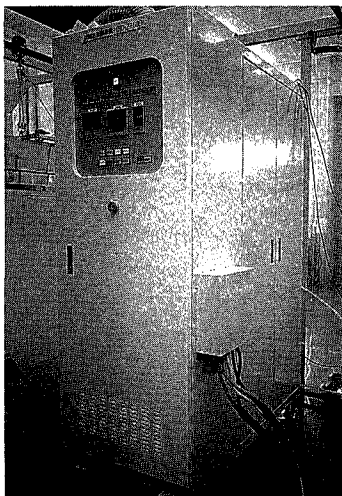


目 次

CONTENTS

- | | | |
|----|--|---|
| 1 | フルゾーン翼を用いた白米粒液化装置 | New Liquefying Equipment with a FULLZONE Impeller for "Polished Rice Grains" |
| 6 | 上水スラッジの有効利用について | Recycling of Waterworks Sludge for Agricultural Use |
| 15 | ウェット酸処理によるステンレス鋼の表面改質 (その2)
— GOLDEP WHITE の耐金属イオン溶出性 — | Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment (Part 2)
— protection against release of metal ions from GOLDEP WHITE — |
| 19 | 嫌気性処理におけるメタン生成菌活性と補酵素 F ₄₂₀ との相関 | Relationship between the Activity of Methanogenic Microorganisms and Coenzyme F ₄₂₀ in Anaerobic Treatment |
| 24 | ワイブレンの振動対策について | Preventive Measures against Self-Excited Vibration of the WIPRENE |
| 29 | 水道水質の水質基準対応分析技術 (I)
— ICP による金属類の分析 — | An Analytical Technique Conforming to Drinking Water Quality Standards (I)
— ICP method for metal analysis — |
| 34 | 鋼製冷却塔組立用 クレーン (特許出願中) | A Quick-Built Crane for Assembling Steel Cooling Towers (Patent applied for) |
| 38 | 高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」
(米国特許 5185060 日本、欧州特許出願中) | The Thin-Film Evaporator "EXEVA" for Highly Viscous Products |
| 43 | 64Mbit 向け超純水装置の紹介 | An Introduction of the Ultrapure Water System for 64-Mbit Semiconductor Device Manufacture |
| 49 | アルミニウム溶解炉塩素精錬排ガス向け IWS
(イオンスクラバー) の実績紹介 | An IWS (Ion Scrubber) for the Treatment of Exhaust Gases and Fumes Generated in Aluminium Melting Furnaces |
| 53 | 社内ニュース | TOPICS |



〈写真の説明〉

当社では、半導体分野において GOLDEP WHITE 材を応用したコンタミネーションの極めて少ない超純水供給システムを提供してきた。写真は、GOLDEP WHITE 材を使用した超純水加熱装置である。

この装置は、加熱部に GOLDEP WHITE 材を使用すると共に、配管材料、構造などに工夫がなされ、(1) 熱伝導性が高く、コンパクトな装置である。(2) 機械的強度が高く、安全性にすぐれている。(3) 大型化が容易なため、大口径ウエハの洗浄に必要な大流量の供給が可能である。(4) 水質に与える影響が極めて少ない。などの特徴をもち、多くのユーザーの方々に評価いただけるものと期待している。

Ultrapure Water Heating System

Hot ultrapure water is used as effective rinse water in semiconductor manufacturing processes. This system, installed next to our ultrapure water supply system, produces hot ultrapure water containing minimum amounts of pollutants and impurities by the use of a GOLDEP WHITE heater and improved fittings and valves. Easy scale-up and steady thermal control, in addition to compact and safe structure, are highly evaluated by customers.

フルゾーン翼を用いた白米粒液化装置

New Liquefying Equipment with a FULLZONE Impeller for "Polished Rice Grains"



(化)営業部
小林 哲 男
Tetsuo Kobayashi

The sake brewing industry, still relying upon traditional techniques of skilled workers in many ways, has to promote modernization such as new technical innovations, education and training of young workers, and increasing the productivity.

As a new sake brewing technique, the liquefied rice fermentation process has attracted the attention of many breweries.

We have developed automatic liquefying equipment with a FULLZONE impeller for polished rice grains. This paper shows some examples of liquefying tests using a FULLZONE impeller and the result of a liquefied rice fermentation test.

ま え が き

清酒醸造は、従来、杜氏制度に依拠した冬季生産形態で行われる伝統的産業の一つである。近年、杜氏をはじめとする酒造専従者不足が深刻化するにいたって、年間を通じた四季醸造、及び、週休二日制を取り入れた若年従業員の年間雇用による後継者育成対策として、新しい酒造技術の開発による製造工程の簡易化と自動化等省力化、合理化指向の技術、設備が求められてきている。これらの要求に応える新しい清酒醸造技術の一つとして、掛米液化仕込法が注目されてきている。

当社は、先に人との調和を図った品温管理の自動化を目的とした「G L清酒発酵槽」¹⁾の開発を行ってきたが、攪拌技術に支えられた「フルゾーン翼」を適用した液化装置の製作を宝酒造株式会社のご指導により試みてきた。

本報では、フルゾーン翼（以下 F Z 翼）を備えた 100 L 容量の「F Z 液化装置」による白米粒の液化試験結果を中心に適用事例として報告する。

1. 液化仕込法の概要

1.1 液化仕込法

液化仕込法とは、酒造りの原料である精白米と仕込水を液化装置に投入し、昇温しながら酵素によって白米中のデンプンを液化（糖化）し、発酵工程に最適な仕込温度まで急冷後、発酵槽に送液し、これに酵母（酒母）、麴米を加え並行複発酵を行わせて清酒を製造する方法である。

従来の液化仕込法における精白米の液化処理方法として、

(1) 破碎白米液化仕込法

あらかじめ精白米を機械破碎した後、仕込水を加えて液化する方法で、「乾式破碎法」、「高周波照射乾式破碎法」、「浸漬湿式破碎（磨砕）法」

(2) 白米粒液化仕込法

白米粒（丸白米）を仕込水と共に液化槽に投入して液化する方法で、「特殊酵素利用攪拌破碎法」、「高速攪拌破碎法」

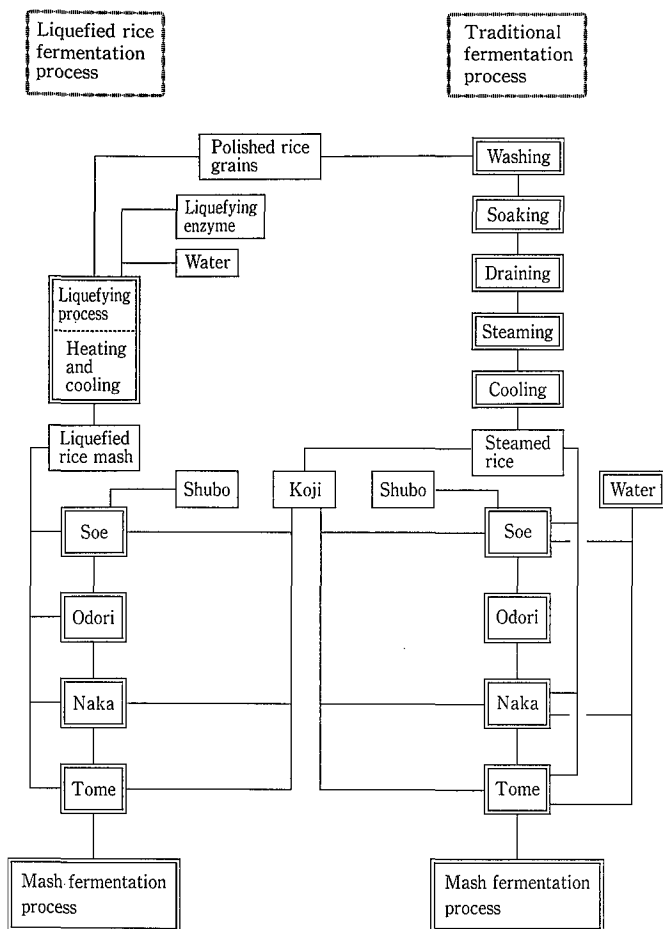
等が知られている²⁾。いずれも精白米の米粒を破碎して液化する方法である。

原料処理、仕込工程について蒸米を掛米とする方法と液化法との比較を第 1 図に示す。精白米を蒸して固体のまま発酵槽に仕込む従来の原料米処理と異なり、精白米を酵素によって液化化することに特長がある。発酵槽の仕込初期から液化化された液化もろみであるため流動性が高く、品質設計に応じた糧入れ操作、品温設定等の発酵管理が容易となり、作業の合理化、省力化が可能となる。

1.2 液化装置の機能と課題

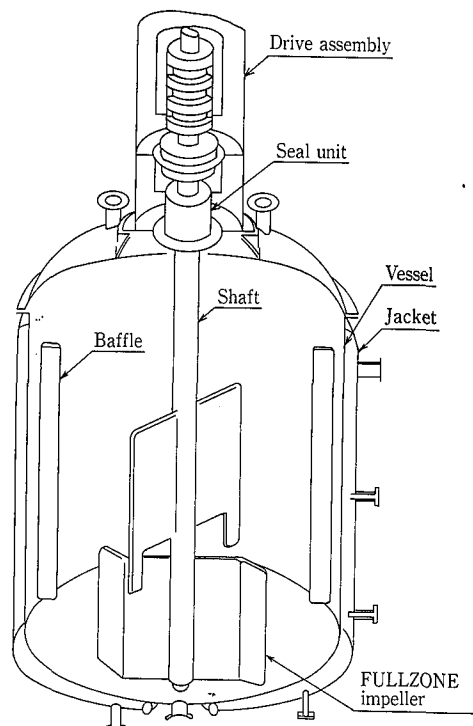
精白米の液化法は、原料米のデンプンの糊化とそれを酵素によって液化・糖化（オリゴ糖への転化）することが主要な役目である。液化装置は、物量の均質な攪拌混合と糊化・糖化に必要な昇温（約 45 °C から約 85 °C）、及び、発酵槽への仕込温度（約 7 °C ～ 12 °C）までの急冷が自動で行える機能が要求される。

液化のための酵素反応を促進するために、白米粒を破碎して液化する方法が採用されているが、白米の糊化過程で破碎米ほど急激な糊性状となり粘性が急増することが知られている³⁾。このため、白米を破碎する液化方法は糊化による液粘性の急激な増大を避けるために緩慢な昇温（4 ～ 6 時間）または仕込水歩合を多くしている。この液粘性の増大は攪拌状態を悪化させ部分的な液停滞部が生じる恐れがあり、不均一な温度分布、酵素反応、及び、伝熱効率の低下を来すと考えられる。また、液化・糖化液を高温下に長く維持することは糖成分等が変質する恐れがある。



第1図 液化仕込法と従来仕込法の比較

Fig. 1 Comparison of a liquefied rice fermentation process and the traditional fermentation process



第2図 フルゾーンを装備した撹拌槽

Fig. 2 A FULLZONE impeller installed in a vessel

従来より、酒造りの基本として「糴で漬すな、麴で溶かせ」と言われてきているが、白米粒を破砕させず、迅速な昇温によって液化・糖化を実現させる撹拌機能を備えた液化装置が求められていた。

2. フルゾーン翼の液化装置への適用

2.1 フルゾーン翼の概要

フルゾーン翼は2枚のワイドパドル翼をクロス配置（45度）した極めて広い液粘度範囲での効率よい混合を可能とした高効率、多機能型撹拌翼として、高分子ポリマー重合反応装置等の需要に応えている。このフルゾーン翼の特長の一つに低速回転で内容物を大きな上下流動混合を行わせることがあり、固形物を含むスラリー撹拌、粉体混合撹拌にも適する。フルゾーン翼の概要図を第2図に示す。

2.2 液化試験

よく使用される多段ピッチパドル翼は高粘度液では、翼廻りの流体混合しか行われず、白米粒のスラリー撹拌では白米粒が増加するにつれて翼回転数を増加しなければ均一混合は困難であり、また、混合時間が長くなることが知られている。さらに高速回転になるほど翼剪断力は増加し、固形物の剪断破砕が生じるなどの知見を得ている。

フルゾーン翼を備えた撹拌テスト装置によって、白米粒を破砕させずに液化させることを目的として、撹拌条件の

検討試験を実施した。

2.2.1 試験装置

1) 100L液化用 FULLZONE 翼撹拌テスト装置仕様

槽 径：φ500 mm

バッフル：2本配置

回転数：0～3.3 1/S

翼 径：285 mm

昇 温：外套に105℃スチーム投入

冷 却：外套に水道水（約25℃）通水

仕込条件：

白米投入量：43 kg（精白度75%）

汲水投入量：70 L

酵素添加量：2/10 000～7/10 000（W/W 白米）

2) 60L 混合状態観察用 FULLZONE 翼撹拌テスト装置仕様（アクリル槽）

槽 径：φ400 mm

バッフル：2本配置

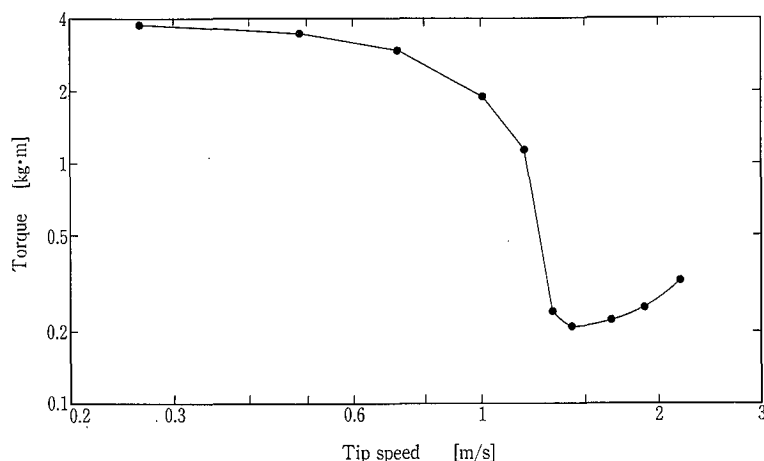
回転数：0～3.3 1/S

翼 径：228 mm

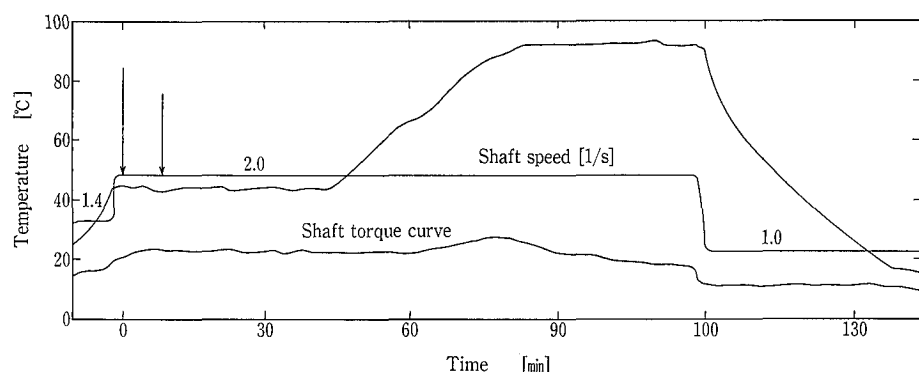
仕込条件：

白米投入量：26 kg（市販標準米）

汲水投入量：42 L



第3図 フルゾーン軸トルク線図
Fig. 3 Shaft torque curve for a FULLZONE impeller



第4図 液化実験結果の1例
Fig. 4 The result of change in temperature, etc. with time during a liquefying test

2. 2. 2 実験方法

1) 液化実験

汲水を投入後、45 °C に昇温、酵素及び白米粒を投入し約30分保持、その後90 °C まで約35分で昇温させ、約30分保持後、冷却を行った。

2) 混合状態観察実験

所定の白米粒投入後、常温で低速から高速へと翼回転数を増加させて、白米粒の混合状態を観察し、白米粒が破碎されない攪拌条件を種々検討した。

なお、共通測定項目として軸トルクを測定した。

2. 2. 3 攪拌実験結果と考察

1) 混合状態観察実験結果

翼回転数を 0.3 1/S から 3.0 1/S へと増加させた場合のトルクを第3図に示す。低速回転数領域では槽底部に白米粒の停滞が観察されたが、回転数を増加させると白米粒が浮遊分散混合状態となり良好な流動混合状態が得られた。この浮遊分散混合が生じる領域では、第3図に示すようにトルクの低下が見られ、さらに高回転数ではトルク増加が見られた。この増加傾向は液体混合で得られるトルク増加特性である。この最小トルクは回転数として約 2.0 1/S で得られた。これより低い回転数では白米粒の停滞が生じることから翼との摩擦による白米粒の摩擦が生じ、また、不均一混合となると考えられる。また、これより高い回転数では白米粒の良好な浮遊分散混合が得られるが翼先端の剪断力による白米粒の破碎が生じると考えられる。

白米粒の翼による摩擦、剪断破碎は米粒形状、物性、個形物充填率（密度）等によって違いがあると思われるが、白米粒の浮遊分散混合領域、すなわち、トルク最小領域となる翼回転数及びバッフル条件を設計すれば良いことがわかった。

2) 液化実験結果

液化実験結果の一例を第4図に示す。酵素添加量が最も少なく2/10 000 (W/W 白米) 程度で実施した。白米粒投入開始時に回転数を浮遊分散混合領域となる 2.0 1/S とし、45 °C の保持時間を35分、45 °C から約90 °C までの昇温時間を40分、90 °C 保持を30分、合計 105分で液化、40 °C まで回転数を 1.0 1/S として約40分で水道水による冷却が行えた。昇温後約 75 °C 付近からトルクの増加が見られ、約30分後に白米粒投入時のトルクより低い値まで減少した。これは、酵素添加量が2/10 000 W/W 白米以上では生じなかったことから、酵素量不足で糊化デンプンの液化が遅れたと考えられる。しかし、30分後にトルク低下が起きていることから液化は達成されていると思われる。

冷却引き抜き後の観察結果では、著しい白米粒の破碎はなかったことから、白米粒の浮遊分散混合領域となる攪拌条件の設定を行えば良いと判断された。通常の3段ピッチドパドルでは、均質な混合のためには約3倍以上の回転数を必要とし、白米粒の破碎とともに、所用動力が約20 %程度増加することから、フルゾーン翼が白米粒を破碎させずに液化する攪拌装置として適していると考えられた。

第 1 表 液化成分の比較

Table 1 Comparison of composition in liquefied rice between two impeller types

	Sake meter	pH 〔—〕	Total acidity 〔mℓ〕	Total nitrogen 〔w/w%〕	Percentage crushed rice 〔%〕
FULLZONE type	16.8	6.5	0.05	0.009	<5
Paddle type	16.9	6.5	0.05	0.011	90>

第 2 表 試験仕込配合

Table 2 Proportion of raw materials for test sake brewing

	Mizukoji	Soe	Naka	Tome-1	Tome-2	Total
Total rice (kg)						30.0
Liquefied rice (kg)		6.5	6.5	6.5	6.5	26.0
Rice for Koji (kg)	0.7	0.83	0.83	0.83	0.83	4.0
Water (kg)	2.0	10.4	10.4	10.4	10.4	43.6
Enzyme (g)		3.0	3.0	3.0	3.0	12.0
Lactic acid (mℓ)	12.5					12.5
Cultured yeast (g)	28.0					28.0

Cultured yeast used in this test : K-701

第 3 表 発酵経過の比較

Table 3 Comparison as a function of mash fermentation with liquefied rice between two impeller types

Day	Sake meter		Alcohol 〔%〕		Total acidity 〔mℓ〕		Amino acidity 〔mℓ〕		Number of yeast fungi 〔×10 ⁸ /g moromi〕	
	F Z	P D	F Z	P D	F Z	P D	F Z	P D	F Z	P D
Soe										
Odori	14.1	14.5	2.8	0.8	2.7	2.5	0.2	0.2	4.0	2.6
Naka	11.2	11.6	4.1	3.0	2.5	3.3	0.2	0.2	8.1	5.7
Tome-1	11.4	11.8	5.0	4.0	2.3	2.7	0.2	0.2	8.1	5.4
Tome-2	11.4	11.8	4.2	4.0	2.6	3.0	0.2	0.2	7.9	5.4
2	10.2	11.4	4.9	4.6	2.8	2.8	0.2	0.2	7.5	4.9
3	8.6	9.4	9.6	7.8	3.0	3.2	0.3	0.3	7.0	4.9
6	4.8	5.5	13.4	12.0	3.1	3.4	0.3	0.3	6.2	5.2
8	2.9	3.6	16.0	15.0	2.8	3.2	0.4	0.4	5.3	4.6
10	-14.0	-21.0	17.0	16.4	2.8	3.3	0.4	0.4	5.3	4.7
11	-7.0	-15.0	18.0	17.4	3.2	3.4	0.4	0.5	5.0	4.5
12	-2.0	-8.0	18.8	18.2	3.0	3.3	0.5	0.6	4.7	4.4

FZ : FULLZONE type, PD : Paddle type

液化仕込試験結果

前述の結果に基づき、フルゾーン翼による白米粒を破碎し、さらに液化が行えることが実証されたが、粒を残した場合の液化液の成分、また、これを用いた仕込による酒造について検討することとした。試験仕込については宝酒造株式会社研究所で、前述の 100L FULLZONE 液化装置と同径の液化タンクを使用し、2 段ピッチドバドル翼との比較仕込試験を実施した。

1 液化試験結果

液化条件は前述とほぼ同条件で実施し、ピッチドバドル翼は、翼径φ200 mm、回転数約 6.7 1/S で液化した。

第 1 表に液化液の成分と白米粒の破碎の程度を示す。

ここで、破碎度は次式で定義した。

$$\text{破碎度} = (1 - \text{液化後整粒数} / \text{液化前整粒数}) \times 100$$

ただし、整粒とは原料白米粒の粒径の約 50 % 以上が残存するものとし、整粒数は残存液化物当たりとした。

第 1 表に示すように、ピッチドバドル翼では破碎度が 90 % 以上となり、ほとんど白米粒は破碎されていたのに対し、フルゾーン翼は 5 % 以下であり、白米粒はほとんど破碎されていなかった。

3. 2 液化仕込試験結果

前述した異なるタイプの攪拌機を用いた白米粒液化もろみによる液化仕込試験を実施した。第 2 表に清酒醸造の仕込配合を示す。

使用白米：75 %精白米（滋賀県産日本晴），液化用
 使用麴米：70 %精白米（同上），常法により蒸きょうし，
 清酒用麴胞子を接種，常法により培養した。
 使用酵母：協会酵母701号，培養酵母
 発酵温度：15 °C

発酵経過を第3表に示す。

フルゾーン翼による液化もろみでは，いずれの発酵段階でもピッチドパドル翼と比較して酵母数が多く，白米粒が潰れない液化もろみで酵母の増殖は良好であった。結果として，ポーメの切れも良く，アルコールの生成も速く良好な発酵経過が得られた。成分経過はフルゾーン翼の液化もろみの方が酸の生成量がやや少なかった。

また，もろみ液の圧搾時における汙過速度はフルゾーン翼による液化もろみの方が約30 %速く，汙過性能の改善がみられ，圧搾時間の短縮が図れることがわかった。

官能検査の結果を第4表に示す。白米粒を破碎しないフルゾーン翼による液化もろみを使用した清酒の方が，白米粒が破碎される液化もろみを使用した清酒より香りが高く，かつ，味は端麗で良好であるという結果であった。

4. フルゾーン翼液化装置の位置付け

当社は，ガラスライニング製及びステンレス製タンクを通じ，多様な形式の攪拌装置を提供してきている。酒造業界には，貯酒，調合，発酵タンクを中心とした取り組みから攪拌技術を活かした醸造設備の提供を推進したいと考えている。

白米粒を破碎させずに液化する白米粒液化装置として，固液分散混合，伝熱効率アップ，白米の糊化，酵素反応の促進等の厳しい攪拌条件に，フルゾーン翼が適用可能であることが実証でき，醸造・発酵・食品分野へ一つの新しい技術が提供出来るものと考えている。

む す び

白米粒の液化仕込法は清酒醸造において，新しい醸造技術の一つとして注目を浴びつつある。専従従業者不足による労務対策として，少人数で週休二日制の導入を目指した週仕舞い仕込等生産の合理化，省力化が図れる一つの酒造

第4表 官能検査結果

Table 4 Comparison of sake taste between two impeller types

	Fragnance	Flavor	Total
FULLZONE type	1.2	1.3	1.2
Paddle type	1.3	1.7	1.6

Grade points: 1. Good, 2. Average, 3. Poor
 (Number of testers: 10)

方法と言える。しかし，手造りを基本としていた「匠」の技で醸し出される清酒の酒造現場に自動機械化設備をどのように対応させ，技術の伝承，さらなる技術の向上を図っていくかが今後の清酒業界の課題と言えるであろう。また醸造設備として，酒造専従者が使いやすく，手足となる酒造システム化が重要となると思われる。

今回，フルゾーン翼の液化装置への適用を宝酒造佛殿のご指導の基に押し進め，白米粒を破碎させずに液化することを可能とし，清酒についてもほぼ満足いただける結果を得ることが出来た。今後もこの経験を生かし，より人との調和を重視した高度なエンジニアリングを提供して行きたいと考えている。

なお，宝酒造佛殿に18K Lの白米粒液化槽用のフルゾーン翼を納入して，約1年が経過するが，現在もなお順調に試験を行っていただいている。

最後に，今回のフルゾーン翼の液化装置への適用試験に多大なご協力とご配慮をいただきました宝酒造佛殿に深謝申し上げますとともに，貴重な資料の割載の許可をいただきました矢野忠徳常務取締役殿に深謝申し上げます。また，直接ご指導下さいました高山卓美製造部専門部長（元酒類研究所所長），内田正裕醸工場長（元酒類研究所部長）をはじめご助言，ご協力をいただきました関係各位の皆様に深く感謝申し上げます。

〔参考文献〕

- 1) 小林，西久保：神鋼パンテック株式会社技報，Vol. 37 No. 1 (1993) p. 23
- 2) 姫野国夫：醸造協会誌，88，(10) (1993) p. 756
- 3) 深谷伊和男：醸造協会誌，83，(4) (1988) p. 218

上水スラッジの有効利用について

Recycling of Waterworks Sludge for Agricultural Use



(環)EO技術室
佐野 滋
Shigeru Sano
石川 正 明
Masaaki Ishikawa
高井 義 和
Yoshikazu Takai

The sludge generated from waterworks has been dehydrated into sludge cakes for landfill. Shortage of disposal sites and increase of transportation costs call for development of a system to decrease the water content with nonchemical injection and recycling these cakes. The average recycling rate of sludge cakes of waterworks in Japan increased from 25 % in 1989 to 30 % in 1990. A recycling system combining the pressurized electroosmotic dehydrator SUPER FILTRON, a pelletizer, and a dryer has enabled a product yield of more than 70 % for agricultural use.

ま え が き

浄水場から発生するスラッジは、脱水してケーキ状にされ、そのほとんどが埋め立て処分されていたが、年々処分場の確保が難しくなっており、その運搬費も高騰しているため、脱水ケーキの処分は困難を窮めている。そこで、無薬注脱水による低含水率化や、脱水ケーキの有効利用を図ることが求められている。

浄水場の排水処理施設において、脱水ケーキの有効利用される割合は、全国で1989年度は約25 %¹⁾、1990年度は30 %²⁾と増加している。このような状況を踏まえ、当社では、電気浸透式加圧脱水機「スーパーフィルトロン」を利用した有効利用システムを開発したので、その概要を報告する。

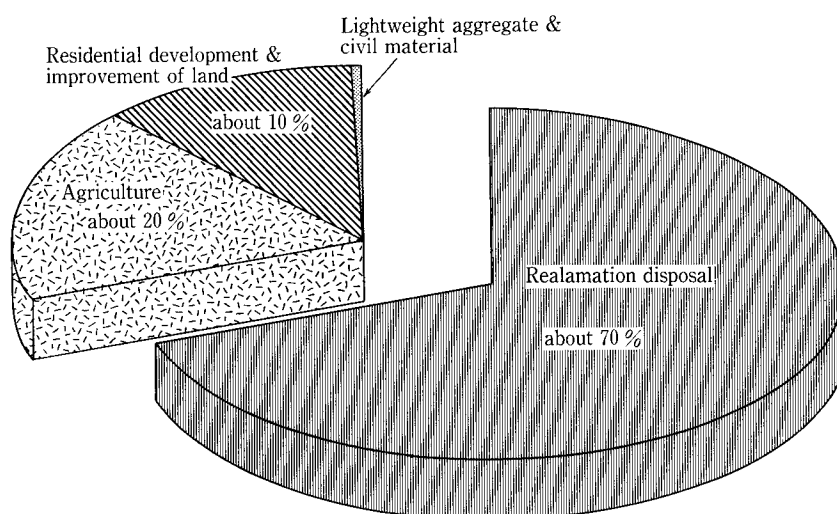
1. 有効利用の状況

浄水場より発生する脱水ケーキの有効利用例を第1表³⁾に示す。

第1表 有効利用例

Table 1 Examples of effective use

Agriculture	Land cultivation, gardening, earth brought from some other places
Residential area and land development	Banking, Backfilling, Filling
Lightweight aggregate & construction materials	Cement material, wall material, asphalt filler, roadway subgrade, brick and block ceramics



第1図 浄水場発生ケーキの有効利用率
約29万DS-t (1990)

Fig. 1 The effective use ratio of dewatered sludge generated from the waterworks facilities
(about 290 000 DS-t, 1990)

第 2 表 製品に求められる条件
Table 2 Conditions required of product

Use	Grain size	Grain shape	Water content
Land and rice paddy cultivation	0.5~3.0 mm	Aspherical shape is best.	30~40 % Disinfects soil and kills off weed seeds.
Earth brought from other places	1.0~5.0 mm	Milled shape is second best.	
Gardening	1.0~7.0 mm		

上水スラッジの有効利用を考える上で大切なことは、需要が多く安定していることである。安定した需要が見込める主な利用方法には、農業利用、セメント原料用、レンガ、ブロック等の窯業原料用、壁工用がある。農業利用は下水スラッジと競合するが、需要は多く、セメント原料用も潜在的な需要がかなり見込まれる。しかし、窯業原料用や壁工用は、流通ルートに左右されるため、有効利用されている割合が少ない。

その他の利用方法には、宅地造成、土地改良用盛土、埋戻し材、路床、路盤材及びドレーン材等がある。これらの季節的及び断続的な利用方法を採用した場合、大きなストックヤードが必要で、一つの利用方法では発生した脱水ケーキを処理出来ず、常に利用方法と処理先を探す必要がある。

全国で発生する上水スラッジ脱水ケーキの有効利用されている割合は、**第1図**に示すように3割程度²⁾で、残りのほとんどは埋立処分されている。今後、有効利用は増加すると考えられるが、求められる有効利用方法には、安定した需要が見込める農業利用と、全国で発生する脱水ケーキ量をはるかに上回る需要があると考えられるセメント原料への利用が中心になると考えられる。この2つの有効利用方法にはいろいろな制約条件があるが、上水スラッジの有効利用方法の中では最も有望であると考えられる。脱水ケーキは、浄水場や季節によりその性状、成分は様々であるため、それぞれの成分、性状にあった用途を検討することが重要である。

2. 有効利用システムの概要

前述のように、これからの有効利用としては、園芸用、畑地用、水稻用等の農業利用と、セメント原料への利用が中心になると考えられるが、本報では農業利用を中心としたシステムについて述べる。

システムを構築する上で重要な条件は、形状、粒径分布、乾燥程度である。条件の内容を第2表に示す。こうした条件を満足する製品を製造するための工程として、脱水、破碎、造粒、乾燥があげられ、これらの工程の組合せにより、種々の農業利用に対応可能なシステムフローを形成することにした。

本システムを開発するにあたり、製品が**第2表**で示した条件を満たすようにするため、解砕機や破砕機及び乾燥機を使用し、機器の性能調査と、最適な組合せや条件を調べる実験を行った。

第 3 表 実験プロセス
Table 3 Experimental process

Mark	Process
A	P.E.dehydrator → disc dryer
B	P.E.dehydrator → disc dryer → sifting machine ↑ ← crusher
C	P.E.dehydrator → breaker → disc dryer

P.E.dehydrator : Pressurized electroosmotic dehydrator

P.E.dehydrator : Pressurized electroosmotic dehydrator

第 4 表 実験に使用した汚泥の成分分析結果 (対 SS %)
Table 4 Result of analysis of sludge used for experiment (SS %)

Mark	Sampling season	Concentration %	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	pH
A	Autumn	3.15	15.39	40.17	23.84	7.81	0.20	7.0
B	Winter	6.80	24.01	35.38	25.39	4.59	0.15	6.8
C	Winter	4.27	22.63	36.64	23.09	6.70	0.18	7.1

3. 実験概要

3. 1 実験期間及び実験場所

本実験は、1993年4月から1994年3月にかけて、当社の播磨製作所EO実験場で行った。

3. 2 実験設備

実験に使用した機器は、

- ・電気浸透式加压脱水機（以後、EO脱水機※¹と称す）
 - ・間接加熱式回転型ディスクドライヤー（以後、ディスクドライヤーと称す）
 - ・ローラ型解碎機（以後、解碎機と称す）
 - ・高速回転式パドル型破砕機（以後、破砕機と称す）
- で、各機器の形状を第2～5図に示す。

有効利用システムとして検討したプロセスを第3表に示す。

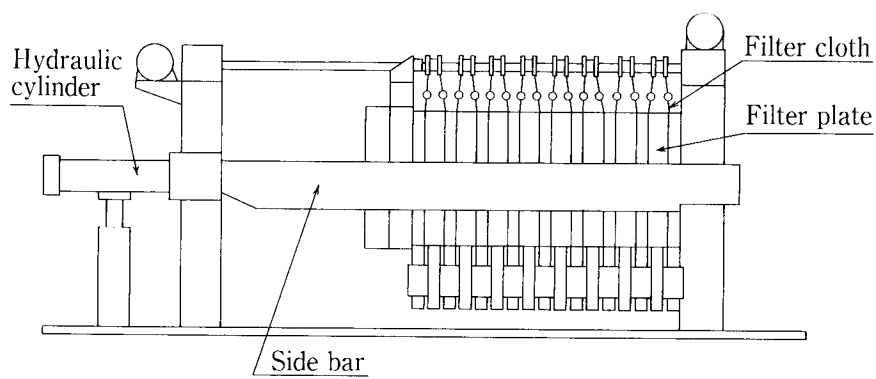
※1 : E O脱水機 :

Pressurized electroosmotic dehydrator

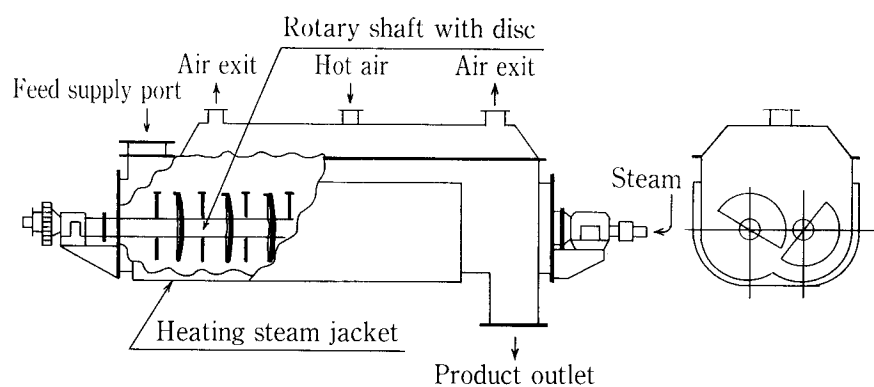
3. 3 実験方法

第3表に示した実験で、使用したスラッジの成分分析結果を**第4表**に示す。通常、スラッジは冬期になると難脱水性を示し、脱水ケーキを安定した含水率で供給することは難しい。そこで、本実験では含水率のコントロールが可能なEO脱水機を用いて、含水率55%前後に脱水したケーキを使用した。

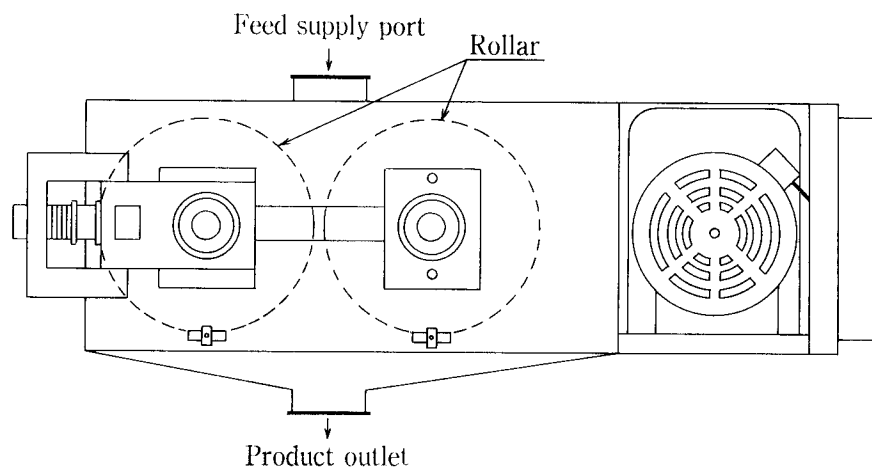
実験プロセスAは、ディスクドライヤの性能確認を目的としており、**第2表**に示した条件の製品が得られるように実験を行った。製品の形状、粒径分布、乾燥程度は、ディスクによる破碎程度、材料の滞留時間、乾燥能力により決まると考えられる。検討因子は脱水ケーキの投入量、ディスクドライヤの堰高さ、回転数とした。製品には、製品の



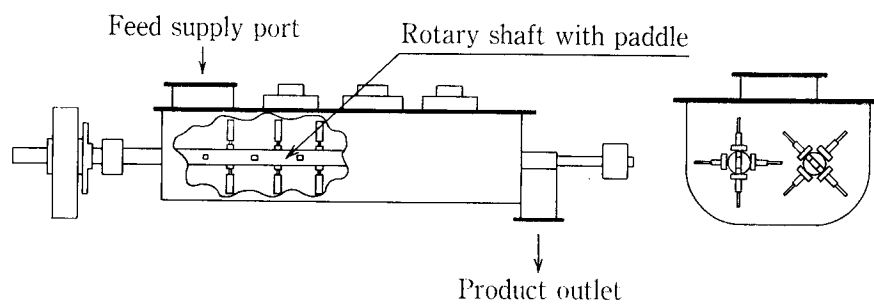
第2図 電気浸透式加圧脱水機
Fig. 2 Pressurized electroosmotic dehydrator.



第3図 間接加熱式回転型ディスクドライヤ
Fig. 3 Rotary disc dryer of indirect heating type.



第4図 ローラ型解砕機
Fig. 4 Roller crusher.

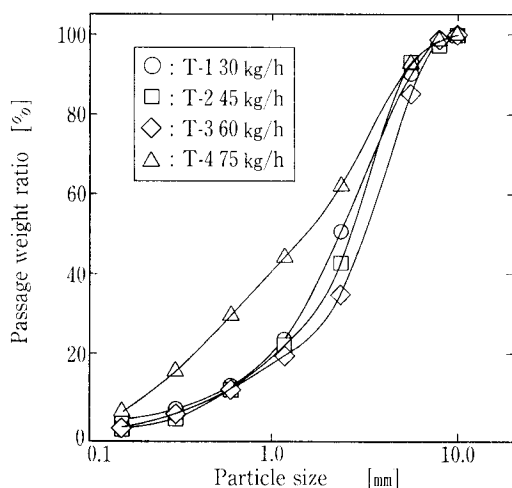


第5図 高速回転式パドル型破砕機
Fig. 5 Breaker of high-speed rotary paddle type.

第 5 表 実験Aの条件と結果
Table 5 Conditions and results of experiment A.

Item	Test No.	Condition			Product yield rate %				Shape	Dry degree	
		Input kg/h	r.p.m.	Dam height mm	0.5~3.0 mm	1.0~5.0 mm	1.0~7.0 mm	0.5~7.0 mm		Water content %	>75 °C min
Dewatered sludge input	T-1	30	40	15	53	71	78	87	◇	28.2	11
	T-2	45	40	15	49	70	78	89	◇	31.4	8
	T-3	60	40	15	39	62	78	87	△	35.9	8
	T-4	75	40	15	45	49	56	73	□	34.9	7
Disk dryer dam height	T-5	60	40	10	39	53	69	79	△	37.6	7
	T-3	60	40	15	39	62	78	87	△	35.9	8
	T-6	60	40	20	40	54	68	79	△	32.9	8
Disk dryer r.p.m.	T-7	60	20	15	38	60	72	80	△	28.1	8
	T-8	60	30	15	34	60	72	79	△	29.8	8
	T-3	60	40	15	39	62	78	87	△	35.9	8
	T-9	60	50	15	36	58	74	82	△	32.5	8

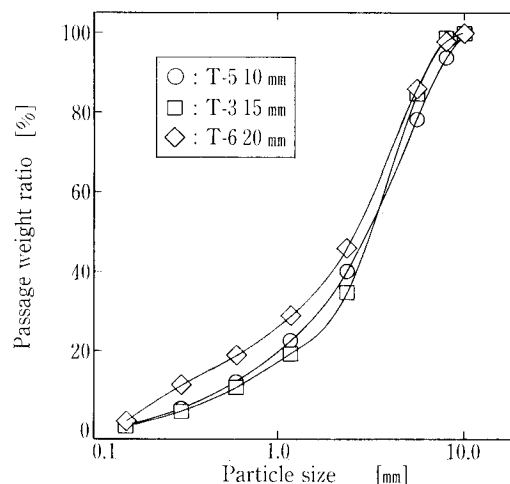
○ : Almost spherical shape ◇ : Spherical shape and milled shape
△ : Almost milled shape □ : Milled shape of much flat type



第 6 図 実験A 脱水ケーキ投入量別粒径加積曲線

Fig. 6 Experiment A

Cumulative grain size curves of dehydrated sludge by input amount.



第 7 図 実験A 堰高さ別粒径加積曲線

Fig. 7 Experiment A

Cumulative grain size curves by dam height.

約70%が一定の粒径分布内に収まることが求められており、また、乾燥程度における殺菌、雑草種子死滅効果は、川本⁴⁾の報告による75 °C 以上の高温処理を行うことで有効であるとした。

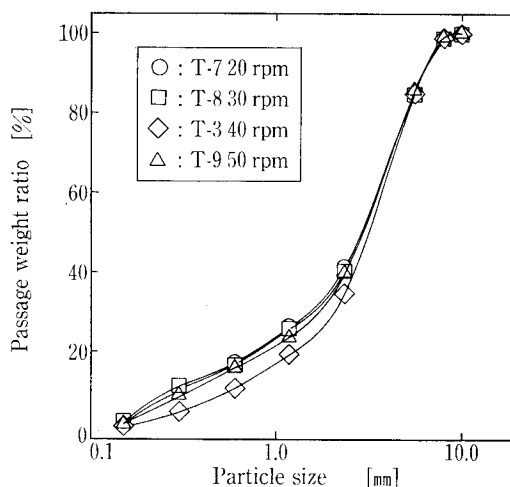
実験プロセスBは、粒径分布のコントロールを目的としており、目標とする粒径分布を超える粒径の粒子を篩で選別後解砕する実験を行った。解砕機のローラ間隔を調整することで粒径分布のコントロールを目指した。また、ディスクドライヤの造粒効果を確認するため、大径粒子再循環実験も行った。

実験プロセスCは、製品の形状を球状にすることを目的としており、破碎機の回転数、パドルの傾斜を調整することで、造粒効果を確認する実験を行った。

4. 実験結果

4. 1 実験A

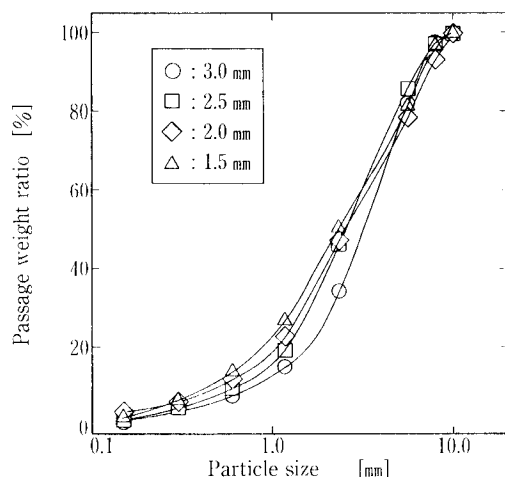
この実験では、脱水ケーキの投入量、ディスクドライヤの堰高さ、回転数、投入時の脱水ケーキの大きさによる影響を調べた。実験条件とその結果を第5表に示し、粒径加



第 8 図 実験A 回転数別粒径加積曲線

Fig. 8 Experiment A

Cumulative grain size curves by disc dryer speed.



第9図 実験B ローラ間隔別に粒径5.6 mm 以上の粒子を解砕した場合の粒径加積曲線

Fig. 9 Experiment B

Cumulative grain size curves by gap between rollers (for grains more than 5.6 mm).

積曲線を実験項目別で第6～8図に示した。

- ・投入量は、第5表より45 kg/h 以下であれば製品収率が良く、また、形状も多少球状がみられる。粉化率は、第6図より60 kg/h 以下であればほとんど差はない。
- ・堰高さは、第7図より10 mm だと大径粒子が多く、20 mm では粉化率が高い。15 mm の製品収率が最も良く、粉化率も低い。形状への影響は見られない。
- ・回転数は、第5表より40 rpm の製品収率が良く、また粉化率も第8図で最も低い。他の回転数は、第8図を見てもほとんど差がない。

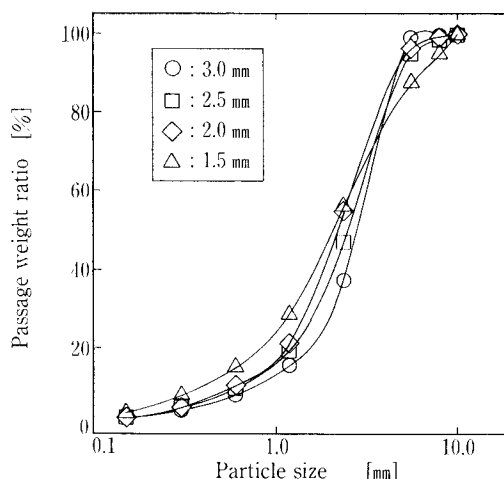
4. 2 実験B

解砕機のローラ間隔と試料の粒径との関係を調べ、粒径分布のコントロールが可能かどうかを検討した。実験の試料は、実験Aで造った造粒・乾燥ケーキを一つにまとめ、含水率を一樣にするため数日間おいたものを使用した。実験結果を第6表に、粒径加積曲線を第9、10図に示す。

- ・第6表から5.6 mm 以上の粒子は、ローラ間隔2.5 mm で解砕した場合の製品収率が最も良く、2.36～5.6 mm の粒子は、2.0 mm で解砕した場合が良い。
- ・第9、10図ともローラ間隔が狭くなるにしたがって粉化率が増加している。
- ・第6表からローラ間隔2.0 mm 以下になると平状の大径粒子が多い。

この結果をふまえて、ディスクドライヤ造粒効果の確認と、粒径分布0.5～3.0 mm の製品収率に対する解砕効果を確認するため、製品出口で網目3.35 mm の篩により選別後、大径粒子の直接再循環した場合と、ローラ間隔2.5 mm で解砕後、再循環した場合の比較実験を行った。実験結果を第7表に、粒径加積曲線を第11図に示す。

- ・造粒効果は、第7表より投入量60 kg/h の場合に多少球状がみられるようになったが、ほとんど球状になることはなかった。
- ・解砕後再循環することで、粒径0.5～3.0 mm の製品収率は第7表より80 %を越えており、T-11の結果から3種類全ての粒径分布に対し製品収率が80 %を越えている。
- ・直接再循環では、第11図より投入量の違いによる製品収率、粉化率の差はみられなかった。



第10図 実験B ローラ間隔別に粒径2.36～5.6 mm 粒子を解砕した場合の粒径加積曲線

Fig. 10 Experiment B

Cumulative grain size curves by gap between rollers (for grains from 2.36 to 5.6 mm).

第6表 実験B 解砕機性能調査実験結果

Table 6 Experiment B Results of experiment to investigate crusher performance

Item	Roller gap	Product yield rate (%)			Grain shape	Water content (%)
		0.5～3.0 mm	1.0～5.0 mm	1.0～7.0 mm		
>5.60 mm	3.0	40	63	82	△	37.8
	2.5	50	65	78	△	
	2.0	46	55	69	□	
	1.5	46	54	70	□	
2.36～5.60 mm	3.0	50	83	86	△	
	2.5	54	76	81	△	
	2.0	62	77	80	□	
	1.5	53	61	70	□	

○ : Almost spherical shape ◇ : Spherical shape and milled shape
△ : Almost milled shape □ : Flat milled shape

4. 3 実験C

破砕機の回転数、パドルの傾斜を調整することで、脱水ケーキから破砕程度の異なる3種類の造粒ケーキを作成した。破砕程度は、角が取れて丸みを帯びているが脱水ケーキの平形を多少残した粒子が多いもの、多少あるもの、ほとんど無いものの3種類である。これらの造粒ケーキを用いて実験した結果を第8表に、粒径加積曲線を第12図に示す。

- ・第8表から製品のほとんどが球状である。
- ・粒径0.5～3.0 mm の製品収率は第8表より70 %を越えており、破砕程度を変えることで3種類全ての粒径分布に対し製品収率が70 %を越えている。
- ・第12図から破砕程度が強くなる程、粉化率が高くなっている。

製品収率が良くても粉化率が高いと作業性が多少悪くなる。そこで、粉化に影響があると考えられる乾燥程度を、高温処理を妨げない範囲で変化させた。乾燥程度はディスクドライヤの蒸気圧力により調整することが可能で、粉化率の高かった破砕程度の強い造粒ケーキを使用して実験を行った。その結果を第9表に、粒径加積曲線を第13図に示す。

第 7 表 実験Bの条件と結果

Table 7 Conditions and results of experiment B

Item	Test No.	Conditions			Product yield rate (%)			Grain shape	Drying	
		Input (kg/h)	Speed (r.p.m.)	Dam height (mm)	0.5~3.0 mm	1.0~5.0 mm	1.0~7.0 mm		Water content (%)	>75 °C (min)
Recycled	T-10	60	40	15	47	78	83	◇	30.1	13
Recycled	T-11	45	40	15	48	80	85	◇	26.3	20
Recycled after crushing	T-12	45	40	15	81	73	74	◇	27.2	18

○ : Almost spherical shape

◇ : Spherical shape and milled shape

△ : Almost milled shape

□ : Flat milled shape

- ・乾燥程度の変化による影響は、第9表より製品収率、形状は損なわれることはないが、蒸気圧力を下げる程、含水率は高くなり、高温処理時間は多少短くなっている。
- ・粉化率は、第13図より蒸気圧力を下げる程、抑えられている。

5. 考察

5. 1 農業利用について

脱水ケーキの成分は、農業利用における用途を左右するため、有効利用システムを構築するに当たり、成分が農業利用に適しているかどうか、また、どのような用途に向いているか、前もって十分に調査する必要がある。

例えば、浄水場のスラッジ処理には薬注方式と無薬注方式があり、石灰、PAC、硫酸バン土、高分子凝集剤等で薬注処理されたスラッジの脱水ケーキは、その成分に薬品の影響をかなり受ける。これらの脱水ケーキを農業利用する場合、酸性障害、アルカリ障害、リン酸欠乏、窒素過多等の要因となることがある⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾。また、薬品を添加しない場合でも、マンガンの含有量、pH等で育成の度合いが異なる植物がある²⁾⁹⁾。

用途が決まり利用する段階で、脱水ケーキに次のような性状が求められる。

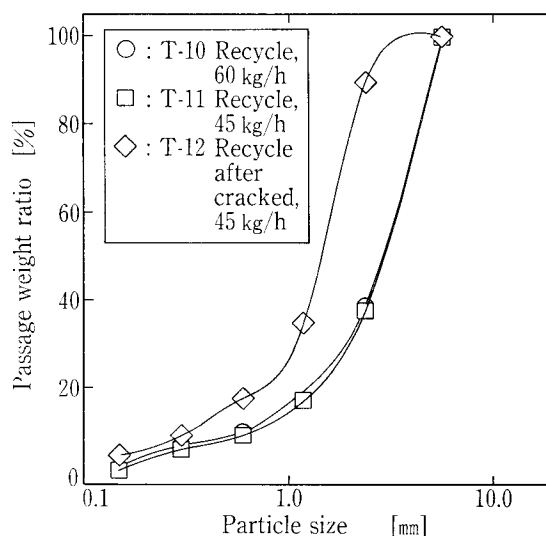
- ① 保水性とハッ水性の背反する性質が共存し、その維持のため、ある程度の強度があり、造粒されていること。
- ② 病原菌及び雑草種子が死滅されていること。
- ③ 比重は軽く、臭気が抑えられ作業性が良いこと。
- ④ 形状が見た目の良い球状であること。

保水性とハッ水性は、粒子間の空隙によって決まるため、粒径分布の影響を最も受け、用途に応じてその程度も異なる⁹⁾。②は75 °C以上の高温処理で、③は乾燥処理で実現可能と言われており⁴⁾、①の強度も乾燥程度で調整出来る。また、フィルタープレス型脱水機の脱水ケーキは板状であるため、①と④の理由から造粒する場合が多い¹⁰⁾¹¹⁾。

以上の要因から、農業利用を目的とした有効利用システムで製造される製品には、第2表に示すような条件が求められる。

5. 2 乾燥機の選定

当社では、既に乾燥機の選定について、過去に1年余りの実験を行っており、その結果からディスクドライヤを選んだ。次に、実験結果を簡単に述べる。



第11図 実験B 再循環実験の粒径加積曲線

Fig. 11 Experiment B

Cumulative grain size curve of recycling test.

5. 2. 1 直接加熱方式と間接加熱方式の比較

直接加熱方式は導入熱風にて水分蒸発熱量をまかなうため排ガス量が多く、間接加熱方式では水分蒸発のキャリアガスが導入熱風となるため少なくなる。また、熱効率は、排ガスの排熱量に左右されるため、排ガス量が少ないと燃料使用量も減る。排ガス処理面とエネルギー面から比較すると、脱臭設備が小さくて済み、燃料使用量も少ない間接加熱方式の方が有利といえる。

5. 2. 2 間接加熱方式のロータリドライヤとディスクドライヤの比較

ディスクドライヤは、ロータリドライヤと比較して、乾燥物保有率^{※2}が大きく、単位伝熱面積に対する水分蒸発量を同一とすると、乾燥物保有量に比例する有効伝熱面積が大きいため、装置が小さくて済み。また、本体そのものが回転するロータリドライヤより、回転部が内部にあるディスクドライヤの方が安全性が高い。

熱効率、脱臭ガス量、殺菌効果等の技術的側面は、同等

第 8 表 実験C 破碎程度別実験結果

Table 8 Experiment C Results of experiment by degree of crushing

Item		Test No.	Conditions			Product yield rate (%)				Grain shape	Drying	
			Input (kg/h)	Speed (r.p.m.)	Dam height (mm)	0.5~3.0 mm	1.0~5.0 mm	1.0~7.0 mm	0.5~7.0 mm		Water content (%)	>75 °C (min)
Degree of crushing	Low	T-13	45	40	15	69	71	76	82	○	36.1	10
	Medium	T-14	45	40	15	72	58	61	87	○	30.3	11
	High	T-15	45	40	15	74	48	49	90	○	26.2	12

○ : Almost spherical shape

◇ : Spherical shape and milled shape

△ : Almost milled shape

□ : Flat milled shape

第 9 表 実験C 乾燥程度別実験結果

Table 9 Experiment C Results of experiment by degree of drying

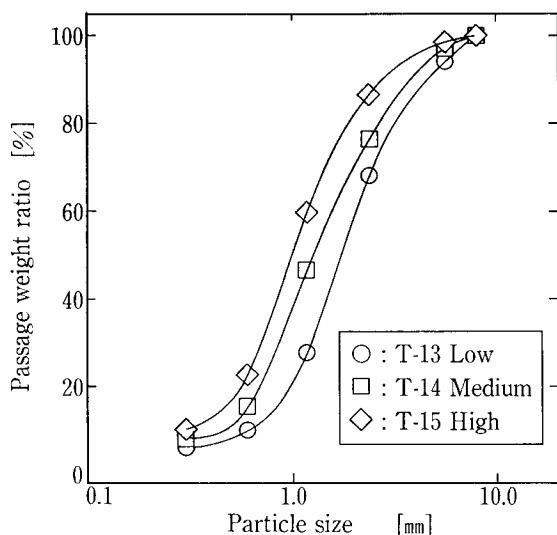
Steam pressure of disc dryer (kg/cm ²)	Test No.	Condition			Product yield rate (%)			Grain shape	Drying	
		Input (kg/h)	Speed (r.p.m.)	Dam height (mm)	0.5~3.0 mm	1.0~5.0 mm	1.0~7.0 mm		Water content (%)	>75 °C (min)
4.0	T-16	45	40	15	73	48	51	○	29.4	11
3.5	T-17	45	40	15	72	50	52	○	31.8	11
3.0	T-18	45	40	15	72	51	54	○	33.0	10
2.5	T-19	45	40	15	72	51	56	○	36.6	10
2.0	T-20	45	40	15	71	52	59	○	38.1	9

○ : Almost spherical shape

◇ : Spherical shape and milled shape

△ : Almost milled shape

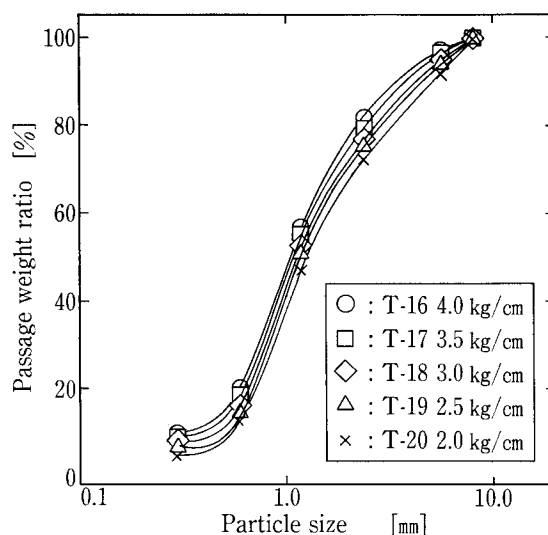
□ : Flat milled shape



第 12 図 実験C 破碎程度別粒径加積曲線

Fig. 12 Experiment C

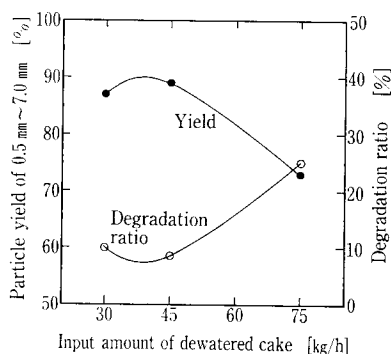
Particle size accumulation curve of separate crushing degree



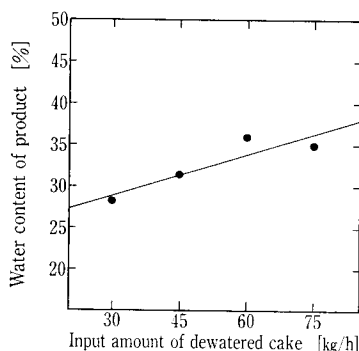
第 13 図 実験C 乾燥程度別粒径加積曲線

Fig. 13 Experiment C

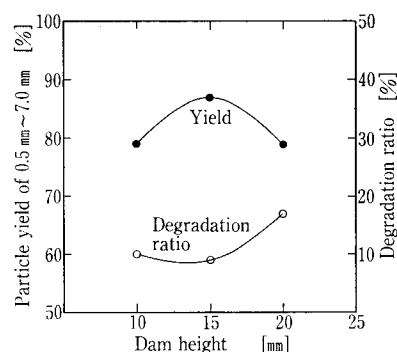
Particle size accumulation curve of separate dry degree



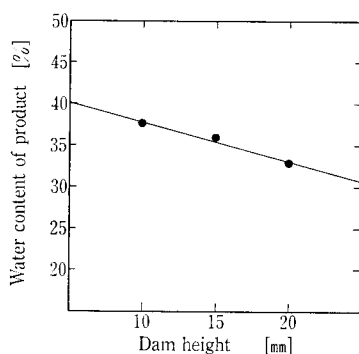
第14図 製品収率に対する投入量の影響
Fig. 14 Effect of input amount on product yield.



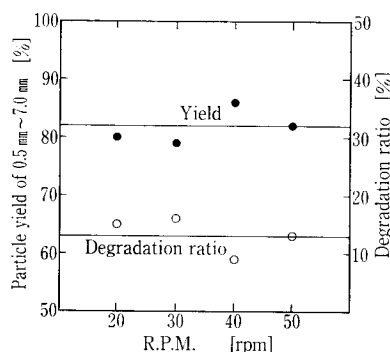
第15図 投入量と含水率の関係
Fig. 15 Relation of input amount and water content.



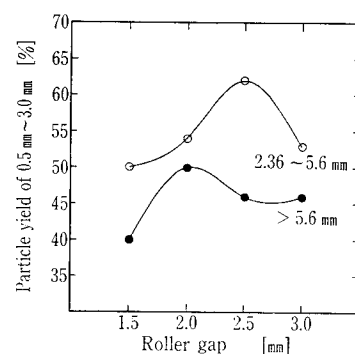
第16図 堰高さの影響
Fig. 16 Effect of dam height.



第17図 堰高さと含水率の関係
Fig. 17 Relation of dam height and water content.



第18図 回転数の影響
Fig. 18 Effect of speed.



第19図 ローラ間隔の影響
Fig. 19 Effect of roller gap.

であるが、乾燥設備がコンパクト化出来る点でディスクドライヤが優れていると考える。

※2：乾燥物保有量 m^3 /乾燥機容量 m^3

5.3 ディスクドライヤのパラメータ

5.3.1 投入量の影響

実験Aにおいて、投入量に対する0.5～7.0 mmの製品収率を第14図に示す。この図では、粒径が0.5 mm以下の割合を粉化率として示している。

投入量45 kg/hの場合が最も製品収率が高く、粉化率も低くなっている。投入量は、少ない程収率は増加し、粉化率は低下しているが、少なくなりすぎると粉化率が増加している。これは、投入量が少なくなると乾燥程度が高くなることから、第15図に示すように含水率が低下し、粉化し易くなったためと考えられる。この実験では、蒸気圧を一定にしていたが、製品の含水率を蒸気圧でコントロールすれば、粉化率を低下させ、製品の収率を高くすることが出来ると考えられる。

5.3.2 堰高さの影響

製品収率と粉化率に対する堰高さの影響を第16図に示す。また、第17図は、堰高さと製品含水率の関係を示している。

堰が高くなると、滞留時間が増し、製品含水率が低下している。また、粒子どうしの衝突機会も増え、多少粉化が進むものと考えられる。

5.3.3 回転数の影響

製品収率と粉化率に対する回転数の影響を第18図に示

す。製品収率、粉化率ともに、回転数の影響はほとんど認められない。

5.4 乾燥後の大径粒子の解砕と再循環について

製品を粒径5.6 mm以上と2.36～5.6 mmに篩分け、ローラで解砕させたときの解砕前粒径と、ローラの解砕間隔の違いによる粒径0.5～3.0 mmの製品収率の変化との関係を、第19図に示す。

製品収率が良いローラ間隔は、およそ2.0～2.5 mmで、解砕後の大径粒子は、ほぼ50%が粒径0.5～3.0 mmの範囲に入っている。ローラ間隔は、狭くなるほど粉化率も高くなっており、また、2.0 mm以下になるとローラによる圧縮で、大径粒子が増加している。

最も適当と思われるローラ間隔2.5 mmで解砕したものを再循環させると、粒径0.5～3.0 mmの製品収率が81%となり、乾燥後の大径粒子を解砕することで、粒径分布のコントロールが可能になったことが判った。

形状に関しては、実験Aでディスクドライヤの造粒効果が、ほとんど見られなかったため、滞留時間が2倍になるよう再循環させてみたが、破碎状の粒子が多かった。

5.5 脱水ケーキの破碎造粒効果

破碎機による造粒効果は顕著に現れており、製品の90%以上が球状である。粒径5.6 mm以上の粒子には、丸みはあるがやや平形の粒子が見られ、破碎程度が弱いT-13に多く見られる。また、第8表の製品収率も破碎程度を変えることで全て条件を満たしており、破碎機の使用でも粒径分布がコントロール出来ることが判った。

第9表の実験結果からも判るとおり、ディスクドライヤの蒸気圧力を変化させることで、製品収率、形状、乾燥程度も損なわれることなく、粉化が抑えられている。ただし、含水率は平均値で求めており、粒子の径によりかなり含水率が異なることを考慮すると、適当な含水率は、T-17の32%前後からT-19の36%前後までの範囲内と考えられる。この範囲内では、破碎機を使用し、ディスクドライヤの蒸気圧力を調整することで、全ての条件をクリアし、粉率を10%前後に抑えることが可能となった。

5.6 有効利用システム

破碎、造粒と乾燥の機能を、破碎機と乾燥機に分担させたプロセスCは、第2表に示した製品に求められる条件について、

- ・いずれの粒径分布にも対応可能で、70%以上の製品収率が得られる。
- ・製品の大部分が球状である。
- ・製品の含水率が30%~40%の範囲では、75°C以上の高温処理が10分以上行われている。

以上により、農業利用を主目的とした有効利用システムには、プロセスCを採用することにした。

5.7 セメント原料への利用¹²⁾

セメントの主成分は、シリカ、アルミナ、酸化鉄及び石灰で、シリカ、アルミナ、酸化鉄は上水スラッジの主成分であるため、脱水ケーキをセメントの粘土質原料として有効利用することが注目されている。また、全国で発生する脱水ケーキは年間約30万トンであるが、セメントの粘土質原料はその何十倍も使用されており、この状況だけから判断すれば、浄水場スラッジを全てセメントの原料として有効利用するだけの需要がある。利用可能な脱水ケーキには主に次のような条件がある。

- ① Al_2O_3 の含有率が10%~20%であること。
- ② CaO が多少含まれていること。
- ③ SO_3 , Cl_2 がほとんど含まれていないこと。
- ④ アルカリ分が少ないこと。
- ⑤ 脱水ケーキの含水率が50%以下であること。
- ⑥ 燐、マンガン、亜鉛、クロムなど重金属を含まないこと。

⑦ 成分の変動が少ないこと。

⑧ 臭気が無く、他の原料とハンドリングが良いこと。

⑨ 供給量が安定していること。

セメント原料への利用もセメント工場での乾燥工程があり、脱水ケーキの含水率は、乾燥にかかるエネルギーを押さえるためにも低いことが望ましい。当社のEO脱水機は、電気の効果により、冬季の難脱水性スラッジでも、無薬注による脱水ケーキの低含水率化が可能である。脱水ケーキをセメント原料へ利用するシステムでは、EO脱水機だけで十分対応可能である。

むすび

上水スラッジの有効利用は、有機物量の少なさと重金属含有率の低さから加工がし易く、農業利用が主流になっている。また、セメント原料への利用は大いに注目されており、その有効利用には、かなりの市場が存在すると思われる。当社では、今後、さらに研究開発を進め、より良いシステムを提供する所存である。

最後に本有効利用システムの開発にあたり御協力いただきました(株)栗本鐵工所殿に深謝申し上げます。

〔参考文献〕

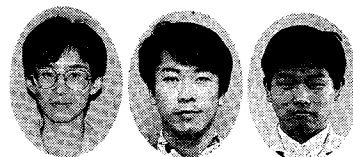
- 1) 郷田昭一ほか：「上水汚泥の農業利用」，第43回全国水道研究発表会，1992. 5, p. 376
- 2) 渡辺純也ほか：「ケーキの有効利用に向けての検討」，第44回全国水道研究発表会，1993. 5, p. 438
- 3) 日本水道協会：「水道維持管理指針」，1982
- 4) 川本修一：「無薬注脱水ケーキの農業利用プロセス実験」，第41回全国水道研究発表会，1990. 5, p. 191
- 5) 岡高明：「浄水ケーキの農業面への利用」，水，1984, Vol. 23, No. 3, p. 94
- 6) 西塚正美：「浄水汚泥と有効的利用論」，水道公論，1981, Vol. 17, No. 11, p. 22
- 7) 石橋良信：「水処理汚泥の現状と方向」，工業用水，1982, No. 285号, p. 2
- 8) 上田哲夫：「神奈川県内広域水道企業団における浄水場発生ケーキの有効利用」，工業用水，昭和57年8月，第287号, p. 51
- 9) 辻本正：「盆栽の土づくり」，農山漁村文化協会，1979, p. 126
- 10) 千葉欽治ほか：「浄水発生土の有効利用」，第44回全国水道研究発表会，1993. 5, p. 432
- 11) 生田昭二ほか：「三重県における浄水場排出ケーキ（再生土）の再利用について」工業用水，1981, No. 268, p. 42
- 12) 窯業協会：「窯業工学ハンドブック」，1982

ウェット酸処理による ステンレス鋼の表面改質 (その2)

—GOLDEP WHITE の耐金属イオン溶出性—

Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment (Part 2)

—protection against release of metal ions
from GOLDEP WHITE—



技術開発本部 第2研究室

三宅 明子

Akiko Miyake

去来川 辰彦

Tatsuhiko Isagawa

渋谷 敏生

Toshio Shibuya

The stability of reformed stainless steel GOLDEP WHITE, obtained by a passivation followed by a wet-acid treatment, was investigated for a long period. A release test in ultrapure water at 80 °C for a year showed excellent durability. The release rate of metal ions decreased in proportion to time. The lifetime of GOLDEP WHITE is expected to be much more than a year at 80 °C. The apparent activation energy for the release of metal ions from GOLDEP WHITE was 2.5 kcal/mol in the range of 50~150 °C. Electrochemical measurement by the coulstatic method was also carried out.

まえがき

ステンレス鋼の酸化不動態化表面をウェット酸処理して得られる“GOLDEP WHITE”(GEPW)は、表面の酸化クロム濃度が高く、超純水に対する金属イオンの溶出が樹脂材並みに低いことが明らかになっている¹⁾²⁾。

しかし、樹脂材料からの金属イオンの溶出は樹脂成型時に混入した不純物に由来するものと考えられ、長期間の使用で金属イオンの溶出が増加することは考え難い。一方、GEPWはステンレス表面に形成した僅か5~10 nmの酸化皮膜が下地金属と溶液を隔てているだけであり、酸化皮膜の保護性が失われ、金属イオンの溶出が起こるのではないかという疑問が生じる。この点を明らかにするため、温度80 °Cの温超純水に対するGEPWの長期溶出試験を行ってきた。本稿では、1年間の試験結果を報告し、GEPWの長期の安定性について検討する。

また、腐食速度を迅速に評価する方法として電気化学的

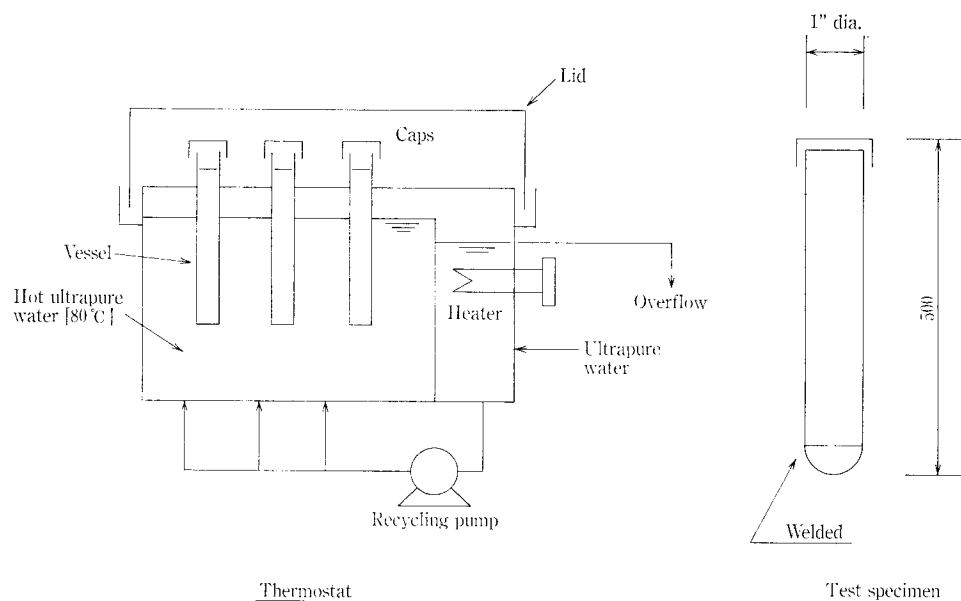
測定法がよく知られている。その中で、純水等比較的高液抵抗の系でも腐食速度を求めることが出来る“クロスタット法”に着目し、GEPWの腐食速度の迅速評価も試みた。

1. 温超純水に対する長期溶出試験

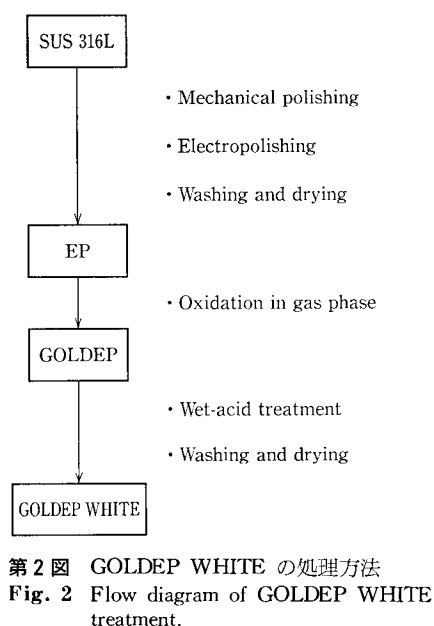
1.1 試験方法

試験は、半導体基盤技術研究会で標準化された“超純水封止法”に準ずる方法で行った。すなわち、表面処理を内面に施した片端封止テスト配管を容器として用い、この中に超純水を満たして静水中における溶出試験を行った。

試験装置及びテスト配管を第1図に示した。テスト配管は、80 °Cの恒温水槽内に保持し、1日目、7日目、14日目、30日目、60日目と所定期間ごとに超純水を入れ換えてサンプリングし、溶出した金属イオン量をICP-MS(高周波誘導結合プラズマ質量分析法)により測定した。サンプリングから分析までクリーンルーム内で行った。



第1図
80 °C 温超純水に対する
溶出試験装置
Fig. 1
Apparatus for release
test in ultrapure water
at 80 °C.



テスト配管は、SUS316L 材を用い、第2図に示したように、電解研磨、酸化処理ならびにウェット酸処理を行った。

1.2 GEPWの長期耐溶出性

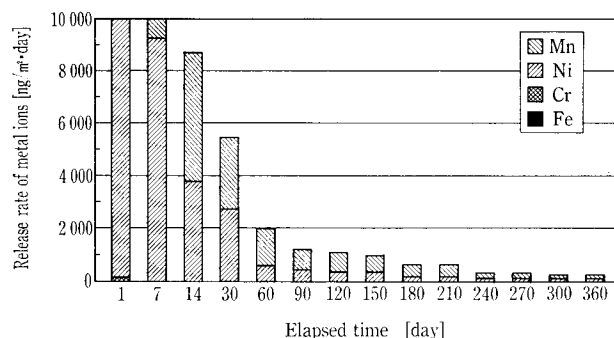
第3図に、温度80℃におけるGEPWの溶出速度の時間変化を示した。溶出速度は、前回のサンプリグから次のサンプリグまでの日数で割り付けた1日当たりの平均溶出速度で示した。

溶出速度は時間とともに減少し続け、1年経った現在の溶出速度は約 200 ng/m²・day である。また、溶出金属は、Ni と Mn が主であり、ステンレスの主要元素である Fe 及び Cr の溶出は見られなかった。これは、熱力学的に求められた水溶液中の金属腐食の平衡関係（Pourbaix の電位 -pH 図）から推測され、Ni と Mn は腐食領域にあるため2価イオンが安定で溶出しやすいためと考えられる。

GEPW の酸化皮膜中に占める Ni と Mn の割合は、第4図に示したように数%にすぎないが、表面層の Ni と Mn が溶出したとすると、Ni と Mn の溶出速度とはほぼ一致する。したがって、酸化不動態化により Fe と Cr の溶出は抑えることが出来るが、Ni と Mn の溶出は平衡論的に支配されており、酸化皮膜表層に存在する Ni と Mn が溶出すると考えられる。

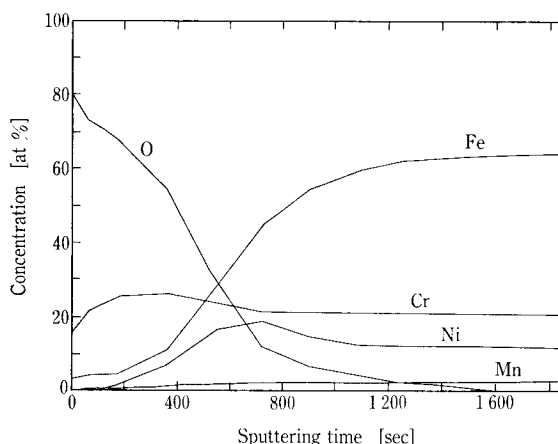
超純水装置の配管材から溶出する全金属イオンの許容量については、シリコンウェハ上の表面金属濃度の許容値が 10¹⁰ atm/cm² であることを基に求められている。すなわち、64 Mbit DRAM 向け超純水の水質基準を10 ppt と仮定し、超純水モデル配管（循環量：25 m³/h、配管内表面積：79.4 m²、配管容積：0.7 m³）を1循環する際に、水質基準の 1/10 である 1 ppt を許容限界として、7500 ng/m²・day という目標値が算出されている³⁾。

GEPWの全金属イオンの溶出速度は、14~30日目でこの値をクリアした。また、1年後の溶出速度も極めて低い値であることがわかる。



第3図 80℃温超純水に対する GOLDEP WHITE の金属イオン溶出

Fig. 3 Release rate of metal ions from GOLDEP WHITE in ultrapure water at 80℃.



第4図 GOLDEP WHITE の深さ方向組成分布

Fig. 4 Depth profile of composition on GOLDEP WHITE surface.

1.3 溶出速度式

第3図の試験結果を基に、全金属イオンの平均溶出速度と時間の関係を両対数プロットで整理し、第5図に示した。図より、ほぼ直線関係が得られ、最小二乗法によってこの直線の切片と傾きを求めた。直線の傾きはほぼ-1であり、溶出速度は時間の-1乗に比例することがわかった。

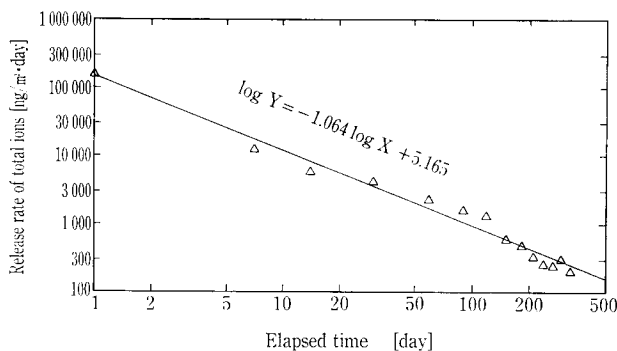
したがって、GEPWの溶出速度式は時間に関して次のように記述出来る。

$$r = 10^{5.17} \cdot t^{-1} \quad \dots(1)$$

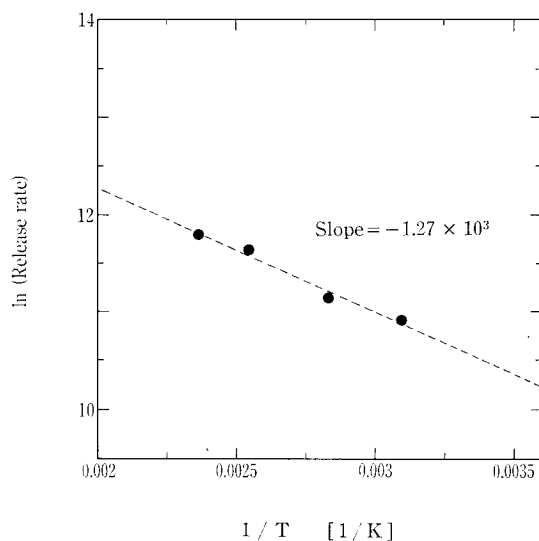
r : 溶出速度 (ng/m²・day)

t : 時間 (day)

(1)式を用いて、例えば10年後の溶出速度と10年間に溶出する全金属イオン量を推測すると、それぞれ 40 ng/m²・day と 1.3×10⁶ ng/m² になる。この全溶出量は、溶出する金属イオンがほとんど Ni と Mn であるので、仮想的に Ni と Mn のみから成る表面からこれらの溶出が起これと考えると膜厚減少を算出すると、約 0.2 nm に相当する。これは、GEPWの酸化皮膜の膜厚が 5~6 nm に対して極めて小さい値である。



第5図 全金属イオン溶出速度と時間の両対数プロット
Fig. 5 Log-log plot between release rate of total metal ions and elapsed time.



第6図 全金属イオン溶出速度のアレニウスプロット
Fig. 6 Arrhenius plot of release rate of total metal ions.

以上の推算は、孔食、粒界腐食や応力腐食割れといった局部腐食等が発生せず、全面腐食で(1)式に従って溶出速度が減少すると仮定した場合についてである。

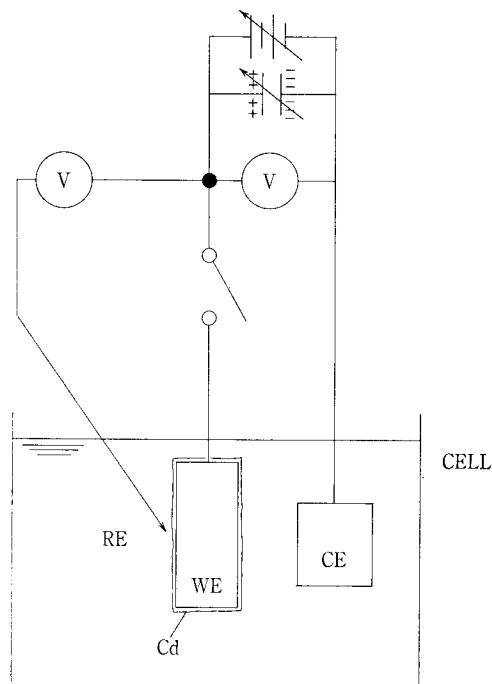
2. 溶出速度の温度依存性

80 °C のほかに、50 °C、120 °C 及び150 °C で溶出試験を行い溶出速度の温度依存性を調べた。1.3 と同様にして、各温度における溶出速度式を求め、それを基に算出した1日目の溶出速度を次のアレニウスの式に従って第6図にプロットした。

$$r = A \cdot \exp(-E/RT) \quad \dots(2)$$

ここで、A : 前指数因子 (ng/m²·day)
E : 活性化エネルギー (kcal/mol)
R : 気体定数 (kcal/K·mol)
T : 絶対温度 (K)

図に示したように良好な直線関係が得られ、この傾きより全金属イオンの溶出のみかけの活性化エネルギーを算出すると、おおよそ 2.5 kcal/mol が得られた。これは、温度依存性が比較的小さく、一般に腐食速度の大きな拡散支



第7図 クーロスタット法の測定概略図
Fig. 7 Schematic diagram of measurement by coulometric method.

RE : Reference electrode
WE : Test piece as working electrode
CE : Counter electrode

配の水溶液腐食系で認められる値に近かった。

50 °C ~ 150 °C の範囲で得られたみかけの活性化エネルギー値より、室温まで外挿して室温と 80 °C での溶出速度を比較すると、80 °C では室温の約 2 倍の溶出速度が推測された。したがって、80 °C での長期溶出試験において現時点で1年間の耐溶出性は確認されているので、GEPW を室温で使用した場合は2年の耐溶出性は保証される。

長期溶出試験は、現在も継続しており、実際にはさらに長期の安定性が充分期待出来る。

3. 電気化学測定による耐溶出性評価

3.1 クーロスタット法の測定原理⁴⁾

水中におかれた金属は固有の電位(腐食電位: E_{corr})を有しており、この腐食電位近傍で微小電圧 (ΔE) を与えたときに流れる定常電流値 (Δi) と腐食電流 (I_{corr}) との間には次式で示されるような関係が成り立つ。

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} = K \cdot \frac{1}{R_p} \quad \dots(3)$$

$$\text{ここで、} K = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)}$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

クーロスタット法とは、電流量(クーロン)を規制する測定方法であり、電極溶液界面の電気二重層を利用して(3)式中の分極抵抗 (R_p)、ターフェル勾配 (β_a, β_c) を容易に求めることができ、したがって腐食速度を求めることが出来る。第7図に、測定装置の概略図を示した。

第 1 表 電気化学測定によって求めた腐食電流密度

Table 1 Corrosion current density obtained by electrochemical measurement.

Surface treatment	I _{corr} (μA/cm ²)		
	3 % NaCl	1N H ₂ SO ₄	500 μS/cm Na ₂ SO ₄
SiC polishing	0.22	92.4	1.3×10^{-2}
EP	6.3×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.9×10^{-4}
GEP	6.7×10^{-5}	6.3×10^{-4}	1.2×10^{-5}
GEPW	1.4×10^{-5}	1.2×10^{-4}	7.8×10^{-6}

1) 分極抵抗の測定

電気二重層といわれる容量成分 (C_d) を有する作用電極 (WE: 試料金属) に, 外部電源を用いて電位変化幅 (過電圧) が 10 mV 以下になるように微小の電荷 (Δq) を瞬時に与えると, 電位は平衡からずれる。その後, 作用電極面で腐食反応が進行し, それに伴い電荷は消費され元の電位に戻る。この電位減衰過程は, 腐食速度が速ければすばやく, 腐食速度が遅ければゆっくりと起こり, 次式で示される。

$$\eta_t = \eta_0 \exp(-t/C_d R_p) \quad \dots(4)$$

ここで, η_t : 時間 t における過電圧

η_0 : 電荷を与えた直後の過電圧

$C_d = \Delta q / \eta_0$

(4)式両辺の対数をとると

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - t / 2.303 C_d R_p \quad \dots(5)$$

$\log \eta_t$ と t のプロットより切片と傾きから R_p を求める。

2) ターフェル勾配の測定

β_a を求めるときは正電荷を, β_c を求めるときは負電荷を作用電極に与え, R_p 測定の場合と同様に電位減衰曲線を測定する。電荷量は, R_p の場合より大きくし, η_t が 50 mV 以上となるようにする。電位減衰曲線上の任意の 3 点を $\eta_1 - \eta_2 = \eta_2 - \eta_3 = \Delta \eta < 10 \text{ mV}$ となるようにサンプリングし, 次式から求める。

$$\beta_a = \Delta \eta / \log \{(t_3 - t_2) / (t_2 - t_1)\} \quad \dots(6)$$

3. 2 腐食電流密度の測定

コロージョンメータ HK-201 型 (北斗電工製) を使用して 4.1 に述べたとおり測定を行い, 腐食電流密度を求めた。

溶液は, 中性塩である Na_2SO_4 を添加した模擬純水と, 比較のために 1N H_2SO_4 と 3 % NaCl を用いた。 Na_2SO_4 の濃度は, ノイズによる S/N 比低下が起こらない測定可能な範囲で, 最も電気伝導度の低い条件になるようにした

ため, 電気伝導度は 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

第 1 表に, それぞれの溶液に対して求めた GEPW の腐食電流密度を, #320SiC 機械研磨, EP (電解研磨), GEP (酸化処理) と比較して示した。

いずれの溶液中でも腐食電流密度は, SiC 研磨, EP, GEP, GEPW の順に減少し, GEPW が最も高い耐食性を示した。これは, 溶出試験結果と定性的に一致しており, 機械研磨面に比べて, 電解研磨, 酸化処理, ウェット酸処理表面に形成された不動態皮膜が金属イオン溶出の抑制効果を有することを示す。また, 各処理表面とも模擬純水中での腐食電流密度が最も低かった。

電気伝導度 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の Na_2SO_4 溶液中での腐食電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) から推定される溶出速度 ($\text{ng}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) と, 実際の超純水中での溶出速度を比較すると, 温度効果を考慮しても EP と SiC 研磨ではほぼ同じか大きいものに対し, GEP と GEPW では腐食電流密度から求めた値の方が低い。これは, 両者の試験条件の違い以外に, 酸化不動態皮膜からの金属イオンの溶出が, 電気化学反応 (酸化・還元反応) だけでなく, 自然溶解 (価数の変化のない酸・塩基反応) によっても起こることによるのではないかと考えられる。本測定条件では, 後者の寄与が大きくなるため, 電気化学測定で評価し得ない部分があると思われ, 今後超純水に対する金属イオンの溶出機構も含めた検討が必要である。

む す び

「GEPW の耐金属イオン溶出性は, いつまで持続するか?」の答えを見いだすため, 80 °C の温超純水に対する長期溶出試験を約 1 年前に開始した。本稿で示した 1 年間の試験結果は, 極めて良好であり, さらに長期の安定性を示唆するものであった。また, 高温での加速試験によって短期間に寿命評価することも試みている。

本稿では静水中での溶出試験を基に検討したが, 当社では, 実際に GEPW 製の超純水装置を稼働させており, 流水下においても問題ないことが実証されている。

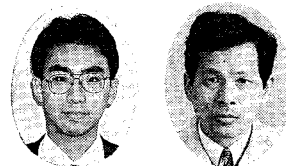
GEPW を樹脂材料と比較すると, TOC (全有機炭素量) の溶出はほとんどなく, 長期的にみても金属イオンの溶出はほぼ問題ないといえる。したがって, 高純度の水質の要求される分野でも, ステンレス材料は樹脂材料と競合出来ると考える。今後, 機械的強度, 耐高温性などステンレス材料の特性を生かし, 半導体分野に限らず医薬・食品・原子力分野等幅広い用途開発を行う。

〔参考文献〕

- 1) 三宅明子ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 1, p. 47 (1993)
- 2) 杉澤政宣ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 2, p. 30 (1992)
- 3) 梶山吉則ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 2, p. 25 (1993)
- 4) 佐藤祐一: 防錆管理(4) p. 17 (1979)

嫌気性処理におけるメタン生成菌活性と 補酵素 F₄₂₀ との相関

Relationship between the Activity of Methanogenic Microorganisms and Coenzyme F₄₂₀ in Anaerobic Treatment



技術開発本部 第2研究室
横山 英樹
Hideki Yokoyama
堀口 真
Makoto Horiguchi

Coenzyme F₄₂₀ is a fluorescent substance which is present in all methanogens and is closely related to enzyme reactions of methane production by anaerobic digestion. We studied the relationship of F₄₂₀ content in mixed anaerobic microbial populations and the metabolic activity of methanogens to determine the operating conditions of anaerobic reactors by using F₄₂₀. As a result, it was found that F₄₂₀ content was correlated with the metabolic activity of anaerobic sludge, and we were able to estimate the number of methanogenic bacteria in anaerobic sludge by measuring the amount of F₄₂₀. It was also made clear that F₄₂₀ content in the anaerobic sludge of actual reactors was 5 times higher than that in digested sewage sludge and that methanogenic bacteria were dominant organisms in actual reactors. Further, it was found that the reactors containing a high value of F₄₂₀ sludge were stably operated with a high TOC removal rate.

ま え が き

有機性廃水は通常生物処理で処理されるが、この生物処理には活性汚泥法に代表される好気性処理とメタン発酵に代表される嫌気性処理の二つの方式がある。現在の生物処理の主流は活性汚泥法であるが、曝気のために大きな動力を要し、多量に発生する余剰汚泥の処分に費用がかかるため、経済性の改善が強く望まれ続けている。これに対して、メタン発酵は、廃水中の有機物を最終的に燃料に利用出来るメタンガスへと変換でき、また活性汚泥法に比べて所要動力が約1/5、余剰汚泥の発生量が1/5～1/10と少ない利点を有している。そのため、最近ではバイオガス回収・省エネルギー型の処理方式であるメタン発酵が広く利用されてきている。

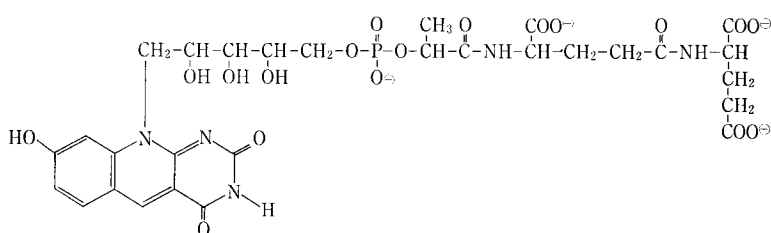
メタン発酵プロセスは、多種多様な微生物が関与する混合培養系であり、大別すると三つの嫌気性微生物群すなわち、加水分解菌群、酸生成菌群及びメタン生成菌群から成っている。このなかで、メタン生成菌は他の嫌気性菌に比べ増殖速度が非常に遅く、環境変化に対して敏感であるため、これらの活性が低下することによりプロセス全体の成否を左右することも多い。したがって、メタン発酵プロセスの適正管理には、メタン生成菌濃度の計測監視が重要になってくる。しかし、生物量の測定方法として現在用いられている光透過式^{1,2)}等の方法では、メタン生成菌だけを選択的に計測することは出来ない。そこで、メタン生成菌固有の蛍光性補酵素 F₄₂₀に着目し、蛍光測定によるメタン生成菌濃度及び活性の評価に関する報告が数多くみられるようになってきており^{3~7)}、F₄₂₀がメタン発酵プロセスの管理指標の一つになりつつある。

本報では、嫌気性処理装置の運転状況の把握や嫌気性菌の保存の状態を把握する指標として

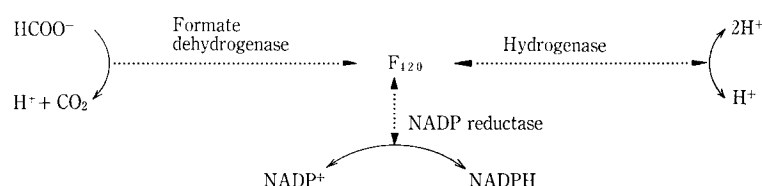
F₄₂₀が利用出来るか否かを判断するために、実験室スケールでのメタン生成菌の活性と F₄₂₀との相関性について検討した。さらに当社が納入した嫌気性リアクターより採取した嫌気性汚泥中の F₄₂₀含有量と実際の運転状況との関係についての検討結果を報告する。

1. 補酵素 F₄₂₀ とは

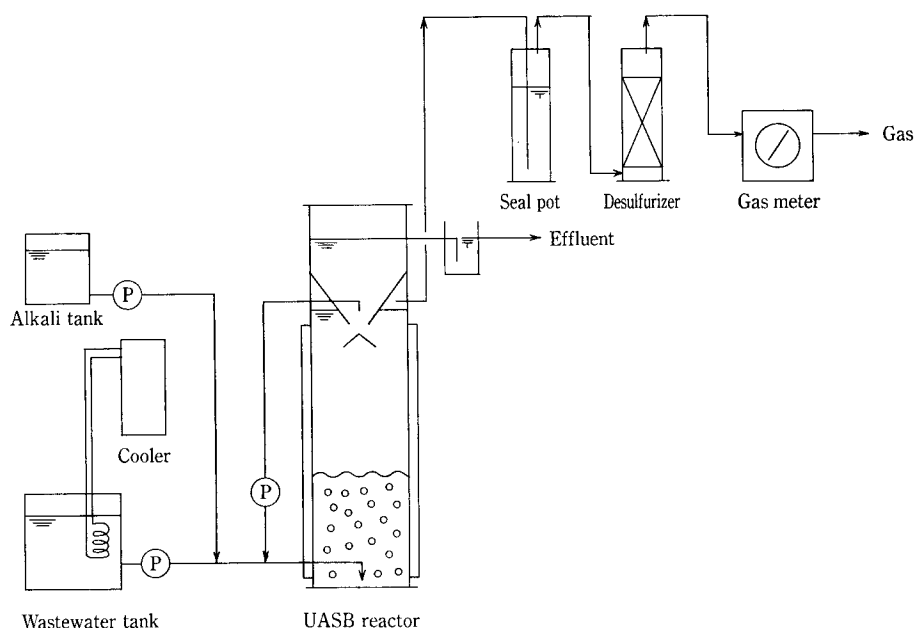
蛍光性補酵素 F₄₂₀ はメタン生成菌固有の物質で、波長 420 nm に吸収極大を示し、またその酸化型は 470 nm 付近に蛍光の極大ピークを示す。F₄₂₀ の化学的構造は、第 1 図に示すようにデアザフラビン誘導体であり⁸⁾、F₄₂₀ のメタン生成菌内での主な役割は第 2 図に示すように、ギ酸デヒドロゲナーゼ及びヒドロゲナーゼが関与する酸化還元反応において、NADP (ニコチンアミド・アデニンジヌク



第 1 図 F₄₂₀ の分子構造
Fig. 1 Molecular structure of F₄₂₀



第 2 図 F₄₂₀ のメタン生成菌内での役割
Fig. 2 Role of F₄₂₀ in methanogen



第3図
UASB 式実験装置
Fig. 3
Flow diagram of UASB test reactor

レオチドリン酸)と共役して電子運搬体の役割を担っている⁹⁾。

したがって、 F_{420} が全てのメタン生成菌に存在し、しかもメタン生成において重要な酵素反応と密接に関連していることを考えれば、 F_{420} の蛍光強度を測定することにより、メタン発酵におけるメタン生成菌の活性及びメタン生成菌の濃度の指標になると考えられる。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験には有効容量が約5.7ℓ容量のUASBリアクターを使用した。その概略の仕様を第1表に、またそのフローを第3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 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 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。

2.2 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。また、その水質を第3表に示した。本実験で使用した合成原水は、有機炭素源としてビール及びコーンステイプリアカー¹⁰⁾(CSL)を用いており、SSを含まない生分解されやすい成分で構成されている。

2.3 種汚泥

実験に使用した種汚泥には、下水処理場の嫌気性下水消化汚泥を使用し、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)当たり、約10g/ℓとなるように投入した。

2.4 分析方法

pH、SS、TOC等は、JIS K0102に準拠して分析した。補酵素 F_{420} の測定は、M. S. Switzenbaum 法¹¹⁾の変法にしたがって行った。そのフローチャートを第4図に示す。なお、 F_{420} の純品が入手出来ないため、本報での F_{420} 量は類似の発光パターンを持つ硫酸キニーネ量で代替

第1表 UASB 式リアクターの仕様

Table 1 Specifications of laboratory-scale UASB type reactor

Item	Specification
Type	UASB type
Material	Transparent PVC
Shape	Cylindrical
Dimensions	100 dia. $\times$ 1 100 TH
Reactor volume (except settling part volume)	5.7 ℓ
Water temperature in reactor	$37 \pm 1^\circ\text{C}$

第2表 合成原水の組成

Table 2 Composition of synthetic wastewater

Substance	Content (mg/ℓ)
Beer	25 000
CSL	3 000
Ca(OH) ₂	65
NaOH	70
CSL: Corn steep liquor	

第3表 合成原水の水質

Table 3 Quality of synthetic wastewater

Item	Value
pH (—)	4.0
SS (mg/ℓ)	30
TOC (%)	1 010
BOD (%)	2 000
T-N (%)	103
T-P (%)	22
Ca ²⁺ (%)	37
Fe ³⁺ (%)	0.5
Mg ²⁺ (%)	20

表示¹²⁾した。このため、本報では F_{420} を F_{420q} と表示し、汚泥中の F_{420q} 含有量はg F_{420q} /g VS という単位で表示した。硫酸キニーネ量での代替表示の方法は、まず硫酸キニーネの数種類の濃度の標準液を作成し、その蛍光強度を測定し検量線を作成する。次に、各サンプルの F_{420} の蛍光

Pour the sample into a centrifuge tube.
 ↓
 Centrifuge at 15 000 rpm for 10 minutes at 4°C.
 Add 40 ml of 3 % NaCl solution and resuspend the pellet.
 ↓
 Centrifuge at 15 000 rpm for 10 minutes at 4°C. Repeat two times.
 ↓
 Resuspend the pellet in 50 ml of deionized water.
 Adjust the pH to 8.5 with 0.1 N KOH.
 Heat for 10 minutes at 100°C.
 Dilute the suspended solid to 100 ml.
 Centrifuge at 15 000 rpm for 10 minutes at 4°C.
 Filtrate the supernatant with a 0.20 μm membrane filter.
 Dilute the supernatant adequately
 Add 4.5 ml of isopropanol and 0.6 ml of 1 N KOH to 1.5 ml of the diluted supernatant.
 Determine the fluorescence using a fluorospectrophotometer.
 [excitation wavelength : 420 nm, emission wavelength : 470 nm]

第4図 F₄₂₀ の測定方法
 Fig. 4 F₄₂₀ measuring method

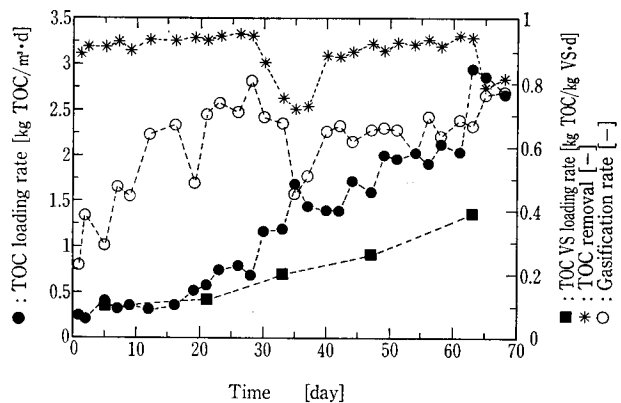
強度を測定し、先に求めた硫酸キニーネの検量線にその値を代入し F₄₂₀ を硫酸キニーネ量として求めた。

3. 実験結果

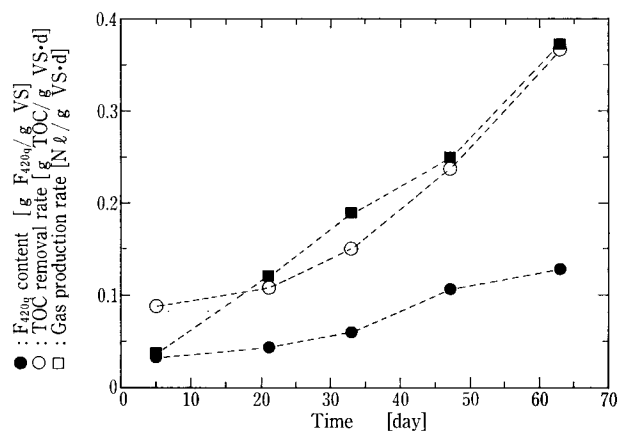
嫌気性リアクター中の汚泥の F₄₂₀ 含有量とメタン生成菌の活性との関係を明らかにするために第3図に示したリアクターを用いて連続実験を行った。第5図に TOC 負荷、TOC 除去率及びガス化率の経時変化を示した。ガス化率とは流入水中の有機炭素がメタン及び二酸化炭素の炭素に変換された割合である。TOC 容積負荷 0.25 kg TOC/m³・d で運転を開始し、TOC 除去率は85 %以上を維持するように運転し、約90 %に達した時点で TOC 負荷を約20 % 上昇させた結果、60日後には TOC 負荷率が約2 kg/m³・d に至った。しかし、運転30日目及び60日目に TOC 除去率が急激に低下しているのは、その直前に原水ポンプの故障により原水の流入量が急激に増加したためで急激な負荷の増加が原因である。

第6図に VS 当たりのガス発生速度、TOC 除去速度及び F_{420q} 含有量の経時変化を示した。VS 当たりのガス発生速度及び TOC 除去速度すなわち汚泥の活性が経時的に上昇し、0.38 Nℓ/g VS・d 及び 0.37 g TOC/g VS・d にまで達した。また、汚泥中の F_{420q} 含有量も初期値の0.028から 0.125 g F_{420q}/g VS に上昇した。

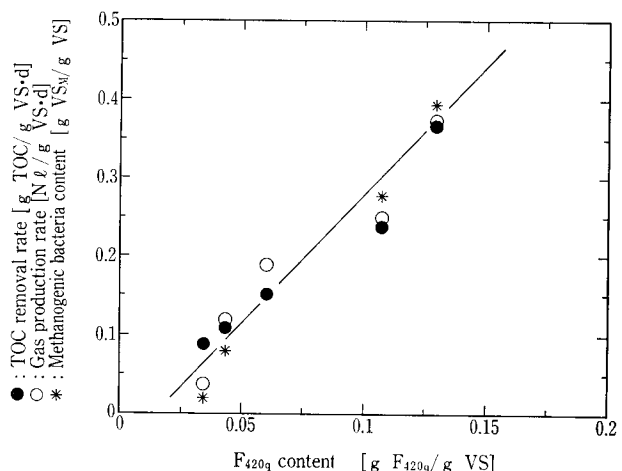
そこで、メタン生成菌の活性と F_{420q} との相関性を調べるために F_{420q} とガス発生速度及び TOC 除去速度との関係を第7図に示した。F_{420q} とガス発生速度及び TOC 除去速度には、明らかに正の相関が認められる。そこで、汚泥中の推定メタン生成菌含有率を計算し、F_{420q} との関係性を調べた。汚泥中のメタン生成菌含有率は、まず(1)式によりリアクター中のメタン生成菌量を計算し、それをリアクター中の全 VS 量で割ることにより算出した。



第5図 TOC 負荷、TOC 除去率及びガス化率の経時変化
 Fig. 5 Changes of TOC loading rate, TOC removal, and gasification rate with time



第6図 汚泥の活性及び F_{420q} 含有量の経時変化
 Fig. 6 Changes in activity of sludge and F_{420q} content with time



第7図 F_{420q} 含有量と嫌気性汚泥の活性との関係
 Fig. 7 Relationship between F_{420q} content and activity of anaerobic sludge

$$M(n)=S(n) \cdot Y-M(n-1) \cdot b+M(n-1) \quad (1)$$

ここで、

$M(n)$: n 日目のメタン生成菌量 (g VS_M)

$S(n)$: n 日目の TOC 除去量 (g TOC/day)

Y : メタン生成菌の収率係数 (g VS_M/g 除去 TOC)

b : メタン生成菌の菌体減衰速度定数 (1/day)

条件として、水素資化性と酢酸資化性メタン生成菌の構成比が変化していないという前提のもとに、種汚泥として使用した嫌気性下水消化汚泥中のメタン生成菌含有率を 0.02 (g VS_M/g VS)、メタン生成菌の収率係数及び菌体減衰速度定数については Hanze 等¹³⁾がそれぞれ 0.03 (g VS_M/g 除去 COD) 及び 0.01~0.04 (1/d) と報告しており、収率係数 $Y=0.075$ (約 0.03 g VS_M/g 除去 COD に相当)、減衰速度定数 $b=0.025$ と仮定した。また、本報ではメタン生成菌の VS は汚泥全体の VS と区別するために VS_M と表示することにした。計算結果より、第 7 図に示したように F_{420q} 含有量が求まれば、メタン生成菌含有率が推定出来ることが明らかとなった。

そこで第 7 図の直線は(2)式で表すことが出来る。

$$y=3.2x-0.05 \quad (2)$$

ここで、

y : TOC 除去速度 (g TOC/g VS_M・d),

ガス発生速度 (Nℓ/g VS_M・d),

メタン生成菌含有率 (g VS_M/g VS)

x : F_{420q} 含有量 (g F_{420q} /g VS)

また、メタン生成菌含有率からメタン生成菌当たりの TOC 除去速度及びガス発生速度を計算すると、次のような値が得られた。

$$\text{TOC 除去速度} = 1 \text{ g TOC/g VS}_M \cdot d$$

$$\text{ガス発生速度} = 1 \text{ Nℓ/g VS}_M \cdot d$$

文献¹⁴⁾にみられるガス発生速度は、1~3 Nℓ/g VS_M・d で

あり、前述の値もこの範囲に入り、(2)式は妥当なものであるといえる。

4. 各種汚泥中の F_{420q} 含有量及び実装置の運転状況

4.1 各種汚泥中の F_{420q} 含有量

第 4 表に各種汚泥中の F_{420q} 含有量を示したが、嫌気性下水消化汚泥以外はおおよそ 0.2~0.3 g F_{420q} /g VS の範囲にある。嫌気性下水消化汚泥中の F_{420q} 含有量が低いのは、嫌気消化槽中では処理対象が下水汚泥という一般に不溶性及び難分解性物質であるため、メタン生成菌含有率が低いと考えられる。各種汚泥中の F_{420q} 含有量に違いが生じるのは、廃水組成、培養条件等によって汚泥内の微生物相の構成が異なるからである。また、メタン生成菌単位菌体当たりの F_{420q} 含有量が一定であるとする、グラニューールのメタン生成菌量は下水消化汚泥の約 10 倍量含まれていることになる。これらの値は、*Methanothrix* 属メタン生成菌のメタン生成活性から算出したグラニューール中のメタン生成菌含有量と消化汚泥中のそれとの差 (5~20 倍) の範囲¹⁴⁾にあり、本分析法が概ね妥当であることが分かる。

また、次の例のように F_{420q} 量の時系列データだけでもその汚泥のメタン生成活性は評価できる。

第 4 表を例にして利用例を説明する。B 固定床汚泥の場

第 4 表 嫌気性汚泥中の F_{420q} 含有量
Table 4 F_{420q} content in anaerobic sludge

Sample (Wastewater)	F_{420q} content (g F_{420q} /g VS)
Digested sewage sludge	0.028
A granule sludge (Beer)	0.326
B fixed bed sludge (Starch)	0.208
C granule sludge (Beer)	0.228
B fixed bed sludge (stored at 4 °C for 1 month)	0.223
C granule sludge (stored at 4 °C for 1 week)	0.160
(" for 2 weeks)	0.168
(" for 3 weeks)	0.164

第 5 表 実装置の嫌気性汚泥中の F_{420q} 含有量及び運転状況

Table 5 F_{420q} content in anaerobic sludge and operation data on actual reactors

Sample (Wastewater)	F_{420q} content (g F_{420q} /g VS)	TOC loading rate (kg TOC/m ³ ・d)	TOC removal rate (kg TOC/m ³ ・d)	Gasification rate (%)
D fixed bed sludge (Chemical compound)	0.127	0.7	0.6	62
E fixed bed sludge (Starch)	0.301	1.6	1.1	52
F fixed bed sludge (Food)	0.310	4.4	2.1	27
G granule sludge (Beer)	0.397	3.8	3.4	64

合には、冷蔵保存でも1ヶ月間ならメタン生成菌活性には大きな低下は発生しないことが分かる。一方、Cグラニューールの場合には、冷蔵保存すると一週間で F_{420q} 量が約30%減少するが、冷蔵期間中では大きな低下は認められない。 F_{420q} 量を定量することによって低温で貯蔵する場合の活性の低下幅を推定出来る。また、このCグラニューールの活性度の測定結果では、サンプリング直後のグルコースの分解活性が1ヶ月後には約45%減少しており、 F_{420q} 含有量の減少とほぼ一致する。

4.2 実装置の嫌気性汚泥中の F_{420q} と運転状況

実装置の嫌気性汚泥中の F_{420q} 含有量が実際どのような値なのか把握するとともに運転監視の指標に使えるかどうか判断するために、実際に運転されている実装置の汚泥をサンプリングし、その汚泥中の F_{420q} 含有量を測定した。その結果を第5表に示す。また、サンプリング時の有機物負荷等も第5表に示した。実際のメタン発酵リアクターの汚泥中の F_{420q} 含有量は下水の嫌気性消化汚泥中の F_{420q} 含有量の5倍以上の値を示し、メタン生成菌が優占種になっていることが確認された。ここでD固定床汚泥中の F_{420q} 含有量が他の汚泥中の F_{420q} 含有量に比べ低い値を示したのは、D固定床リアクターは立ち上げ運転中であり、メタン生成菌の馴養期間がまだ短いメタン生成菌が完全に優占種になっていないからである。今後メタン生成菌が優占種になりリアクターが立ち上がれば F_{420q} 含有量も高くなると考えられる。このことより、 F_{420q} が運転監視の指標に使用出来ると考えられる。

むすび

メタン生成菌活性と補酵素 F_{420} との相関性を検討した結果、メタン生成菌の活性すなわちTOC除去速度及びガス発生速度と F_{420q} 含有量との間に正の相関が認められた。

また、このときの汚泥中のメタン生成菌量を計算し F_{420q} 含有量との関係を調べたところ、 F_{420q} 含有量を求めれば、メタン生成菌含有率を推定出来ることが明らかとなった。また、実際のメタンリアクターの汚泥中の F_{420q} 含有量は下水汚泥嫌気性消化汚泥中の F_{420q} 含有量の5倍以上の値を示し、メタン生成菌が優占種になっていることが確認された。さらに、実際のメタン発酵リアクター中からサンプリングした汚泥は高い F_{420q} 含有量を示し、リアクターは高いTOC除去速度を維持して安定した運転がなされているという結果が得られた。この事より、 F_{420q} 量はメタン生成菌の活性の評価に使用出来ることが明らかとなった。

〔参考文献〕

- 1) J I S K0101 (1991)
- 2) 上下水道機材事典編集委員会：上下水道機材事典 (1976), p. 438
- 3) 田谷正仁ほか：ケミカル・エンジニアリング, No. 5, (1985), p. 679
- 4) 磯田 悟ほか：醗酵工学, Vol. 64, No. 3 (1986), p. 202
- 5) 磯田 悟：用水と廃水, Vol. 30, No. 10 (1988), p. 949
- 6) E. H. Dobbernack et al. : Appl. Environ. Microbiol., Vol. 54, No. 2 (1988), p. 454
- 7) A. Hogetsu et al. : Six International Symposium on Anaerobic Digestion, (1991), p. 331
- 8) L. D. Eirich et al. : Biochemistry, Vol. 17 (1978), p. 4583
- 9) J. G. Zeikus : Bacteriol. Rev., Vol. 41 (1977), p. 514
- 10) 堀口 真：神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 2 (1993) p. 42
- 11) M. S. Switzenbaum et al. : Biotechnol. Lett., Vol. 6 (1984), p. 77
- 12) アクアルネッサンス編集委員会：分離膜を複合した嫌気性廃水処理技術, (1991), アクアルネッサンス技術研究組合, p. 211
- 13) Hanze et al. : Wat. Sci. Tec., Vol. 15 (1983), p. 101
- 14) 須藤隆一ほか：微生物固定化法による廃水処理, 産業用水調査会, p. 220

ワイプレンの振動対策について

Preventive Measures against Self-Excited Vibration of the WIPRENE



(化)技術部 設計第2課
平井 等
Hitoshi Hirai

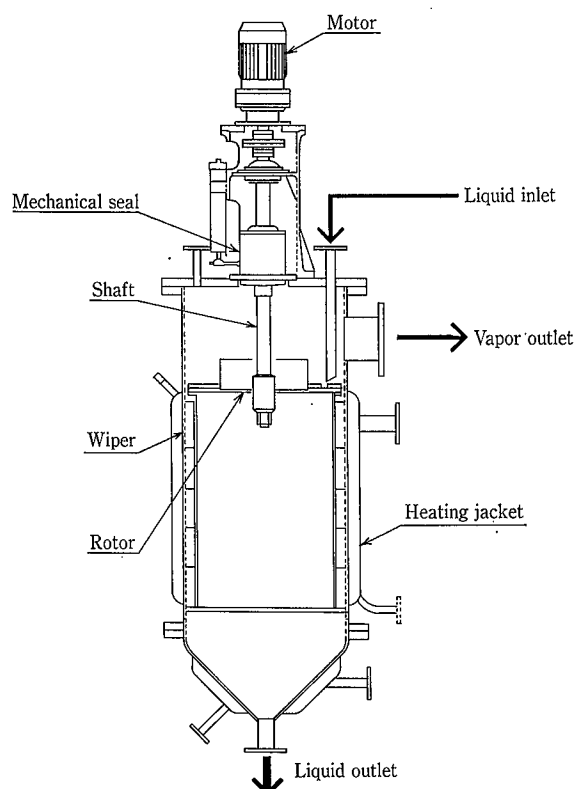
The thin-film evaporator WIPRENE has been designed to evaporate a liquid substance by forming a thin film under vacuum condition. A case was recently reported in which a vibration occurred in the WIPRENE with a spring type wiper during high-viscosity liquid treatment. The vibration was proved, by actually measuring the vibration during WIPRENE operation, to be a self-excited vibration. This paper describes an outline of the self-excited vibration and offers preventive measures against it.

ま え が き

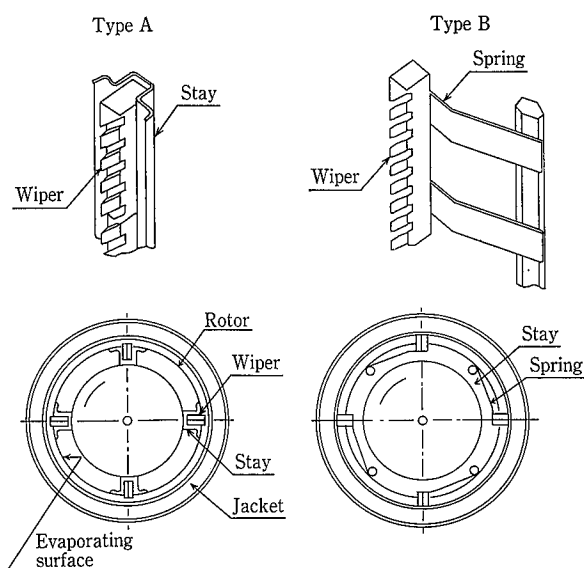
薄膜蒸留装置ワイプレン（第1図）は蒸発濃縮，蒸留精製，脱揮脱臭等の用途に1000基を越える納入実績がある。処理液に機械的撹拌を与え，薄膜を形成させるワイパ部の形状は遠心式のA型とバネ式のB型の2種類（第2図）の

形式があり，液の性状によって使い分けている。たとえばB型ワイパは缶壁との接触面圧を調整出来るという利点から液の粘度が大きいときや付着性のある液性状のとき，または接触面圧が大きいと発色する液性状のときにもちいる。

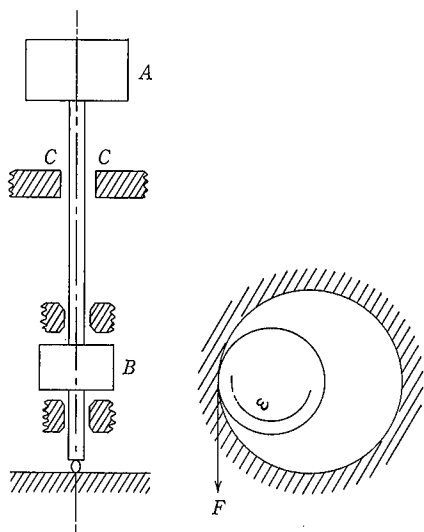
最近の十数年間はB型ワイパを装着したワイプレンの納入台数が増加しているが，粘度の比較的大きい液を処理する場合にワイプレンに振動の発生する事例があった。振動の実地調査を試みたところ，振動の形態はB型ワイパの自励振動である可能性が有力であり，この視点で振動対策を検討した。その結果有効な対策効果が確認され，ワイプレンの運転条件を大きな振動の起こる危険な状態から出来る



第1図 ワイプレン
Fig. 1 Wiprene.

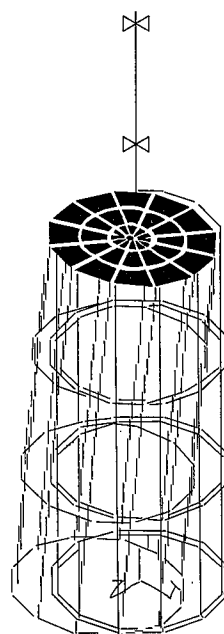


第2図 ワイパの種類
Fig. 2 Types of wiper.



第3図 自励振動モデル
Fig. 3 Model of self-excited vibration.

- A Rotating object
- B Motor
- C Guide
- ω Angular velocity
- F Frictional force



第4図 固有振動数計算値
Fig. 4 Calculated natural frequency.

ANSYS 4. 3A2
FEB 22 1992
17:30:23
DISPL.
STEP = 1
ITER = 1
FREQ = 4.275
DMX = 6.518
XV = 1
YV = 1
ZV = 1
DIST = 2.712
YF = 2.183

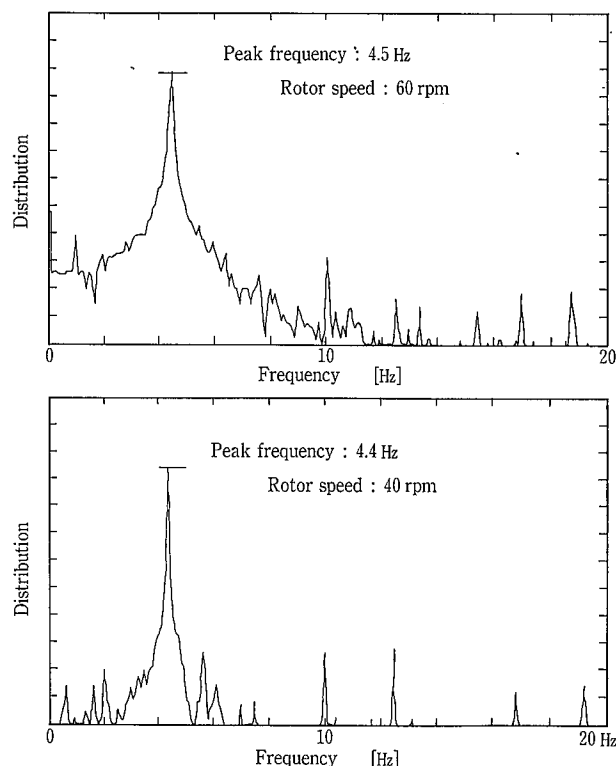
だけ遠ざけるような設計指針を得た。

ここではワイブレンの自励振動についての理論的考察と振動対策を紹介する。

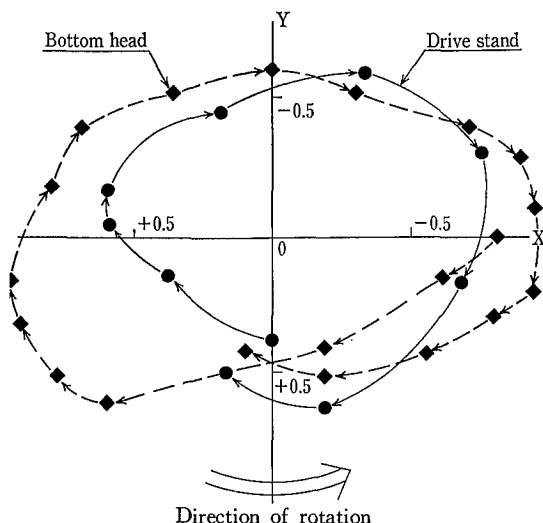
1. ワイブレンの自励振動

回転物体の振動は大きく分類すると強制振動と自励振動に分けることが出来る。強制振動は回転体の不釣り合いや支持部の剛性の違いによって、回転による遠心力により振幅は増大し、特定回転数で振動振幅は急激に増大する共振状態となる。この強制振動は不釣り合い量、固有振動数、減衰の値で振動の大きさが一元的に求めることができ、振動対策も比較的容易である。一方自励振動の場合は不釣り合いによる強制力以外に何らかの外乱により、回転数とは無関係に固有振動数で大きく振動を起こし、予知することが難しく危険な振動であり、負の減衰が作用する場合に起きる。

自励振動の代表的な例を第3図により概説する¹⁾。電動機Bで駆動された質量Aのついた縦型機械について考える。軸と案内Cとの間にある程度の隙間があり、また軸は下端が固定され上端は荷重のある片持梁であると考え。軸の横振動の自然振動数(軸の危険速度)は普通の方法で計算され、軸の回転速度は通常この危険速度を避けて、すなわち共振を避けて運転する。経験によれば軸が真直で案内Cに接触しない間は機械は滑らかに回転するが何らかの理由で軸が案内Cに接触すると激しい振れ廻りが起こって、それが持続する。この種の振れ廻りはいかなる速度においても発生し、その旋回速度は上述の軸危険速度と同じ横振動数の振動となる。第3図に示すような案内Cの断面で軸が案内に接すると固体摩擦力Fが軸に作用して軸を動かそうとし、軸の回転とは逆方向に振れ廻りを始める。



第5図 周波数分析
Fig. 5 Frequency analysis.



第6図 ワイブレン本体とドライブ架台の振れ廻り
Fig. 6 Whirling of WIPRENE body and drive stand.

摩擦力を生じるためには面圧が必要であるが、これは質量Aの遠心力が軸から案内に伝達されることによる。

ワイブレンにおける自励振動は前述の代表例に模して考えることが出来る。すなわちワイブレンの缶壁が案内Cでありワイバ部が軸とみなせる。ワイバが常に缶壁と接触している点と異なるが、処理液の粘度が比較的小さい場合(1000 mPa.s 以下)には、経験により振動は発生せずに回りに回転している。液性状と運転条件がワイバと缶壁との間の摩擦係数になんらかの変化を与えた場合に振動が発生すると予想され、その振動の形態は自励振動の特性をきつと予想される。

自励振動の特徴をまとめると次の3点である。

- ① 振動数は回転体の固有振動数である。
- ② 振動は回転数に依存しない。
- ③ 振れ廻り方向は回転体と逆方向である。

比較粘度の大きい液を処理した場合にワイブレンに振動が発生した事例を紹介する。

ワイブレン形式: 48-100型 (内径φ1200/伝面10 m²)

処理液密度: 900 kg/m³

処理液粘度: 3000~5000 mPa.s

処理量: 1000~1500 kg/H

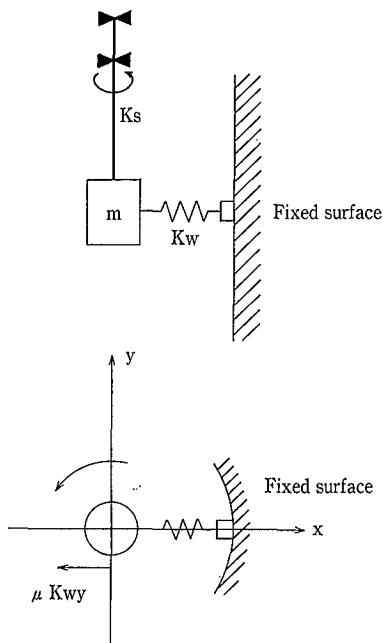
回転数: 40~60 R/M

真空度: 0.07~0.27 kPa

加熱温度: 250~300 °C

このワイブレンの処理目的は製品に含まれる軽沸点成分の除去であり、除去率は10~15%である。ロータの固有振動数は計算上4.3 HZ.であり第4図に示した。振動発生時に振動計によりワイブレン各部の振幅を実測し、周波数解析を行った結果を第5図に示した。振動中のワイブレンの卓越周波数はロータが60 R/Mの時に4.5 HZ.であり、0 R/Mの時に4.4 HZ.である。第6図には振動するワイブレンの振れ廻り方向を示した。これらの測定結果はいずれも自励振動の特徴を満たしている。

従って、このワイブレンの振動形態は自励振動である可能性が極めて大きいと判断した。



第7図 K_s と K_w のモデル
Fig. 7 Model of K_s and K_w .

2. 自励振動の方程式

第7図でロータの質量を m 、軸のバネ定数を k_s 、ワイバのバネ定数を k_w 、ワイバと缶壁(流体を含む)との摩擦係数を μ 、軸の減衰係数を c とすると $\dot{x}$, y 方向の力のつりあいより次式が成り立つ。

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + (k_s + k_w)x + \mu k_w y = 0 \quad (1)$$

$$m\ddot{y} + c\dot{y} + (k_s + k_w)y - \mu k_w x = 0 \quad (2)$$

$k_s \gg k_w$ とし $k_s + k_w = k_s$, $\mu k_w = Q$ とおく。さらに

$$P = \sqrt{k_s/m} \quad (\text{固有角振動数})$$

$$h = c/2\sqrt{mk_s} \quad (\text{減衰比})$$

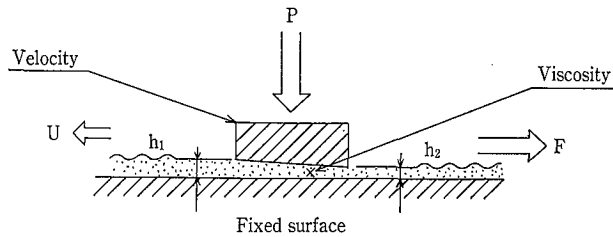
とおくと(1)(2)式は次式に変形される。

$$\ddot{x}/P^2 + 2h\dot{x}/P + x + (Q/k_s)y = 0 \quad (3)$$

$$\ddot{y}/P^2 + 2h\dot{y}/P + y - (Q/k_s)x = 0 \quad (4)$$

(3)(4)式で表される運動は $x = X e^{st}$, $y = Y e^{st}$ (s は複素数) と書ける。 s の虚数部は振れ廻りの振動数を、実数部は減衰または発散のパラメータを表す。自励振動が発生する限界では s は純虚数となるので $s = i\Omega$ とおき、(3)(4)式に代入すると次式に変形される。

$$(-\Omega^2/P^2 + 2hi\Omega/P + 1)X + (Q/k_s)Y = 0 \quad (5)$$



第8図 滑り軸受内の流れのモデル
Fig. 8 Model of flow in a slide bearing.

$$(-\Omega^2/P^2 + 2hi\Omega/P + 1)Y - (Q/k_s)X = 0 \quad (6)$$

ここで振れ廻りの振動数 Ω は不減衰固有振動数 P に等しいと考えて $\Omega = P$ と近似する。さらに無次元の横バネ常数 Q^* を $Q^* = Q/k_s$ として (5) (6) 式を整理すると次式を得る。

$$2hiX + Q^*Y = 0 \quad (7)$$

$$-Q^*X + 2hiY = 0 \quad (8)$$

(7)(8)式が有意な解を持つ条件が自励振動が発生する限界と考えることができ、その条件は次のとおりとなる。

$$-(2h)^2 + Q^{*2} = 0 \quad \text{つまり} \quad Q^* = 2h \quad (9)$$

即ち、無次元の横バネ常数 $Q^* = \mu(k_w/k_s)$ が減衰比 $h = c/2(mk_s)^{1/2}$ の2倍を越えると自励振動が発生する。従って自励振動を発生させない条件は次式で与えられる。

$$\mu(k_w/k_s) < 2c/2\sqrt{mk_s} \quad (10)$$

3. ワイパ接触部の摩擦係数 μ

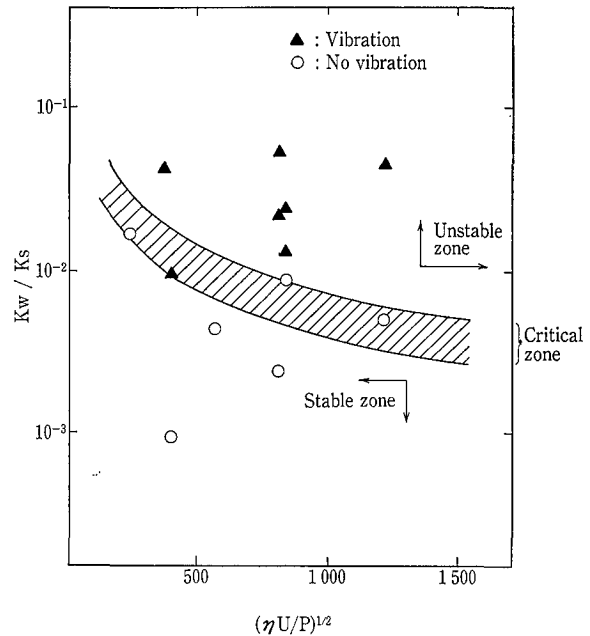
ワイパ接触部は固体壁面での摺動ではあるが、ワイパと缶壁との間には流体が介在している。液粘度の増加に伴う振動について検討する必要があるため、摩擦係数 μ に関して処理液の粘度 η 、ワイパの壁面での速度 U 及びワイパの壁面への押しつけ力 P 等の影響を考える。

第8図に示すようにワイパが初期力（遠心力、バネ力） P で缶壁に押しつけられ、すきま h_1, h_2 で運転されているものとする。簡単のため摺動面は平面で紙面垂直方向に単位幅あたりの一様な流れを考える。

すきま部の流れを粘性支配と考える滑り軸受内の流れの理論²⁾ から、結果のみを記述すれば荷重 P と壁面に作用する抵抗力 F はそれぞれ次式で与えられる。

$$P = \frac{6\eta VL^2}{(K-1)^2 h_2^2} \left(\ln K - 2 \frac{K-1}{K+1} \right) \quad (11)$$

$$F = \frac{2\eta VL^2}{(K-1)h_2} \left(2\ln K - 3 \frac{K-1}{K+1} \right) \quad (12)$$



第9図 振動発生領域判定図
Fig. 9 Design criteria for self-excited vibration of WIPRENE.

ここで $K = h_1/h_2$ である。

ワイパ部の摩擦係数 μ は $\mu = P/F$ で定義されるから (11)(12) 式から μ は次式で表すことが出来る。

$$\mu = F/P = \sqrt{\frac{2\eta V}{3P}} \left\{ \frac{2\ln K - 3 \frac{K-1}{K+1}}{\sqrt{\ln K - 2 \frac{K-1}{K+1}}} \right\} \quad (13)$$

4. 自励振動回避判別式

(10)式と(13)式からワイプレンの操作因子を含む判別式が得られる。

$$\sqrt{\frac{\eta V}{P}} (k_w/k_s) < K \sqrt{\frac{C}{mks_s}} \quad (K \text{ は定数}) \quad (14)$$

(14)式は処理液の粘度 η が増加すれば振動が発生しやすいことやワイプレンのロータに下部軸受を設置した場合（即ち k_s を増大させる場合）に振動が発生していないことの経験に合致している。またワイパのバネ常数 k_w については検証のため2.で述べた振動事例のワイプレンでその値を1/10に減じたワイパを設置し運転したところ、振動は発生しなかった。従って k_w を小さくすることも振動対策に有効であることが判明した。

一方 U, P に関してはワイプレンの標準設計値としておよそ $U = 4 \text{ m/sec}$, $P = 0.1 \text{ kg/cm}^2$ のほぼ一定の値を与えているため、過去の経験からは(14)式の妥当性は判断出来ない。

(14)式の検証のデータを得るために当社技術研究所にある伝熱面積 0.4 m^2 のパイロット蒸留装置をもちいてテストした。およそ $30,000 \text{ mPa.s}$ の高粘度流体をパイロット装

に供給し、 k_w/k_s 及び U の値を変化させて振動の発生を調査した。これらの結果と前述の48-100型ワイブレンの振動及び振動回避事例を第9図に示した。第9図は横軸に $(U/P)^{1/2}$ 、縦軸に k_w/k_s をとった振動発生判定線図であり、(14)式の右辺の減衰比を一定とした曲線の右上方向に振動発生領域があり、左下方向に振動の発生しない領域があることがわかる。この領域を分ける曲線はある程度の幅を持つが、(14)式は実用上使用出来ると判断した。

以上の考察から処理液の比較的大きい場合に発生するワイブレンの振動は自励振動であり、その理論的考察とパイロット設備のテスト結果から(14)式の判別式が有効であることがわかった。ワイブレンの U/P がほぼ一定であることが考慮に入れるとB型ワイバの振動回避判別式は次式で表すことが出来る。

$$k_w/k_s < (0.5 \sim 1.0) \sqrt{\eta} \quad (15)$$

ただし η は mPa.s の単位を使用する。

(15)式はワイブレンで処理する流体の粘度が与えられたならば、その値に応じてワイブレンのワイバと軸のバネ常数比を小さく設計する必要があることを表している。たとえば3-50型ワイブレンでは標準の k_w/k_s は約0.01であるので、 η が容粘度はおおよそ 2 500~10 000 mPa.s となる。従って自励振動を避けるためには次の対策をたてねばならない。

- ① 軸径を大きくする。(k_s の増大)
- ② 下部軸受を設置する。(k_s の増大)
- ③ ワイババネ板厚を薄くする。(k_w の減少)
- ④ ワイババネ長さを長くする。(k_w の減少)

す び

処理液の粘度が比較的大きい場合に発生する振動は自励

振動である。振動回避の考え方を理論的に考察し、最近発生した振動事例とパイロットテスト装置のテスト結果より、自励振動回避の判別式を得、その対策を示すことが出来た。

供給される処理液がワイブレンの内部で、その流れが慣性支配から粘性支配になると自励振動が起り易いことも本検討から予測出来る。ただし本検討で用いた滑り軸受内の流れの理論のモデルと現実のワイブレン内のワイバ部薄膜流れとは異なっていることは容易に想像出来る。粘性支配の薄膜流れはワイバによる強制流動領域がせまくなり缶壁周方向に液膜厚みの不均一が生じ、これが摩擦係数に影響を与えていることも考えられる。ワイブレン内の流れを考慮に入れた摩擦係数の影響は今後の課題としたい。

処理液の粘度が数千~数万 mPa.s の場合はワイブレンで処理可能である。さらに高粘度液の処理には当社高粘度用薄膜蒸留装置エクセバの採用を検討いただきたい。ワイブレンとエクセバの液粘度による使い分けはおおよそ 10 000 mPa.s 以下でワイブレン、50 000 mPa.s 以上でエクセバとし、その中間にある場合は当社技術研究所にあるテスト機で確認後、判断している。

日本の化学業界が少量多品種、高付加価値製品の製造へ移行してゆくなかで、今後薄膜蒸発機の処理液も多様化することが予想される。ここで紹介したワイブレンの振動対策が顧客の薄膜蒸発機計画の一助となることを期待する。

最後に自励振動に関する理論的助言は芦屋大学教授藤川猛先生に頂いたものであり、ここに感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) チモシェンコ 工業振動学 東京図書
- 2) 生井, 井上 粘性流体の力学 理工学社

水道水質の水質基準対応分析技術 (I)

— ICPによる金属類の分析—

An Analytical Technique Conforming to Drinking Water Quality Standards (I)

—ICP method for metal analysis—



(環)製品開発室

中 町 真 美
Mami Nakamachi

(環)技術部

針 間 矢 研 二
Kenji Harimaya

The ministerial ordinance concerning water quality standards based on the Waterworks Law was reviewed in 1992, and the revised ordinance went into effect in December 1993. The new ordinance has increased analysis items and requires analytical techniques with high precision. To comply with the new requirement for more precise analysis, a study was made on the newly introduced ICP method for metal analysis. The method enables simultaneous analysis of many items with an accuracy on the order of $\mu\text{g}/\ell$.

ま え が き

1992年に水道法に基づく「水質基準に関する省令」の見直しが行われ、安全でおいしい、より質の高い水道水を供給することを目的とし、基準項目、快適水質項目及び監視項目が定められた。改訂された検査方法では、検査項目が大幅に増加すると共に、基準値の1/10値に対する測定精度が明確にされ、多物質を精度良く低濃度まで測定することが要求されることとなった。

これら項目のうち金属類の分析については、第1表に示すような検査方法が測定精度CV 10%で定められている。原子吸光光度法は、従来より行われている感度の高い分析法であるが、1元素毎の測定であり、かつ1元素の測定に時間を要することから、多くの金属類を多検体測定することは困難である。そこで、感度は多少劣るが、多元素同時測定可能である誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、ICP法）について、前処理を含めた測定法の検討を行ったので次に述べる。

1. ICP法について

第1図に示すように、試料溶液は高温のアルゴンプラズマ中に導入される。そこで、対象元素の原子またはイオンが励起され発光する。この発光線を集光して分光器の入口スリット上に結像させ、分光器で測定元素の発光線を選択

し、出口スリットを通して検出器で対象元素を検出する。この時、対象とする元素の波長における強度を順次測定することで、多元素を同時に定量する。また、一定速度で波長をスキャンしていくことで、試料中に含有される未知元素の定性分析が可能である。

ICPへの試料導入方法は、通常は試料溶液をネブライザーで噴霧して行う。しかし、生成する霧のうち実際にプ

第1表 検査方法
Table 1 Test method

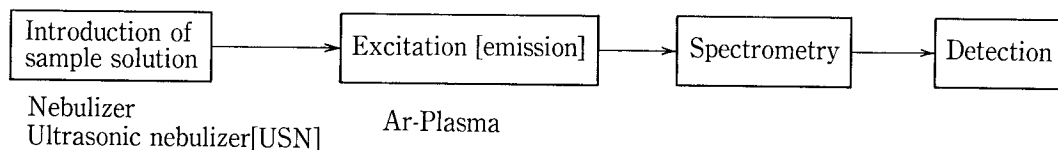
—	ICP	B
		Pb, Cr ⁶⁺ , Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Na, Al, Ni, Mo
	HG-AAS	Se, As, Sb
AAS(※)		Hg

ICP : Inductivity coupled plasma atomic emission spectrometry

AAS : atomic absorption spectrometry

HG : hydride generation

AAS(※) : AAS using a device for producing atomic vapor by reduction



第1図 ICP法原理
Fig. 1 Principle of ICP

ラズマ中に導入されるのは数%以下である。機器の感度をさらに向上させるためには、超音波ネブライザー（以下、USN）により試料を導入する。これは、超音波で数 μm の細かい均一な霧を発生させ、プラズマへの試料導入効率を上げることにより、通常のネブライザー法に比較し、10～50倍感度を上げることが可能である。

2. 実験方法

2.1 試薬

金属標準原液：和光純薬工業(株)製

原子吸光分析用標準液 1 000 mg/ ℓ

硝酸：関東化学(株)製 E L グレード

2.2 装置及び測定条件

装置：ICP セイコー電子工業(株)製 SPS1500VR

USN CETAC TECHNOLOGIES INC. 製

U-5000AT

測定条件：高周波出力 1.3 kW

ガス流量 プラズマガス 18 ℓ/min

補助ガス 0.2 ℓ/min

キャリアーガス 1.0 ℓ/min

パージガス 10 ℓ/min

(Al; 167.080 nm 測定時)

チャンバーガス 1.3 ℓ/min

(Na; 589.592 nm 測定時)

プラズマトーチ高さ

Na 18 mm

B, Mg, Ca 4 mm

その他 10 mm

入口スリット 20 μm

出口スリット 30 μm

2.3 測定方法

測定対象濃度が低レベルであることから、USN-ICP法を主体として行い、Al, Mo, Zn, Cd, Pb, Ni, Mn, Fe, Cr, Cu を本法で同時に測定した。一方、USNはガラス及び石英で構成されているため、それらの材質より溶出すると考えられる B 及び Na については、通常のネブライザー法で測定した。さらに、水道水中に比較的多量に含有される Mg 及び Ca についてもネブライザー法で測定した。

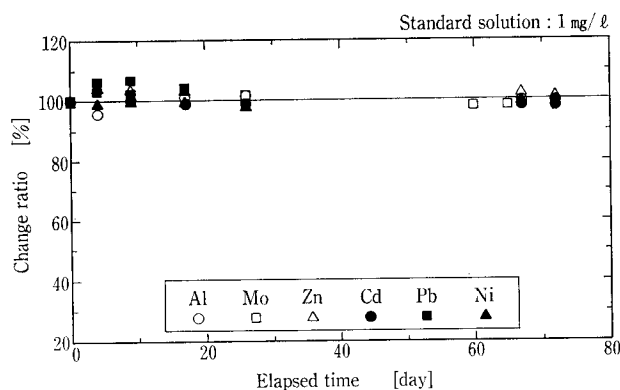
定量方法は、USN法では、試料導入時の変動を補正するためイットリウム (Y) を用いた内部標準法で行った。一方、ネブライザー法では絶対検量線法にて行った。

前処理は、USN法では、試料に硝酸1V/v %及びYを添加した後、加熱し酸分解を行った。ネブライザー法では、硝酸のみ添加し、分解は行わなかった。

3. 結果

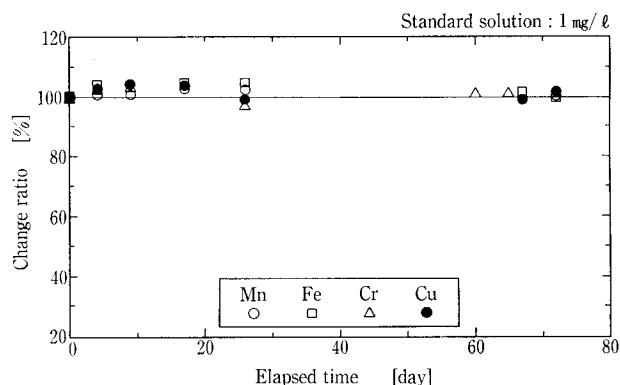
3.1 混合標準液の経時変化

各標準液原液を用いて、Pb, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, Al, Ni 混合標準原液及び Cr, Mo 混合標準原液を1 mg/ ℓ 、B, Mg, Ca, Na 混合標準原液を 10 mg/ ℓ 濃度となるように調整した。これら、三種類の混合標準原液の経時変化を第2～4図に示した。この結果より、60～70日経過後においても経時変化は認められず、これらの混合標準原液は、本期間において保存可能であった。



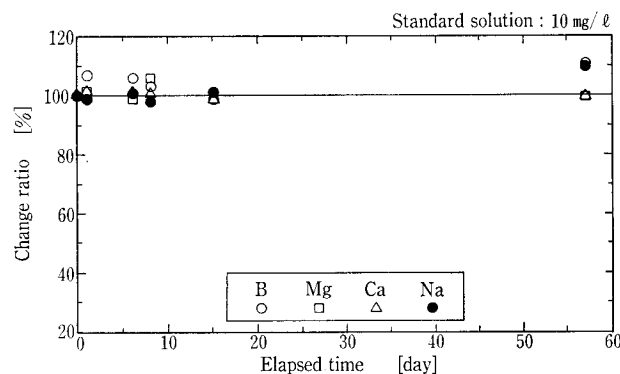
第2図 経時変化(1)

Fig. 2 Change on Standing (1)



第3図 経時変化(2)

Fig. 3 Change on Standing (2)



第4図 経時変化(3)

Fig. 4 Change on Standing (3)

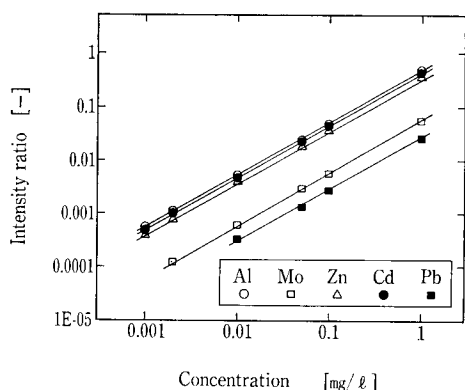
3.2 検量線

各金属の検量線を第5～7図に示した。

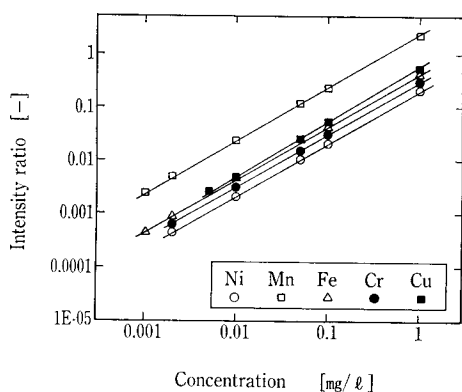
これらより、USN法では数 $\mu\text{g}/\ell$ ～数 mg/ℓ 、ネブライザー法では数十 $\mu\text{g}/\ell$ ～数十 mg/ℓ といった範囲で良好な直線性が得られた。USN法を用いることで低濃度まで測定可能であった。また、原子吸光光度法に比較し、ダイナミックレンジが広く、広濃度範囲での測定が可能であることが判った。

3.3 定量下限及び測定精度

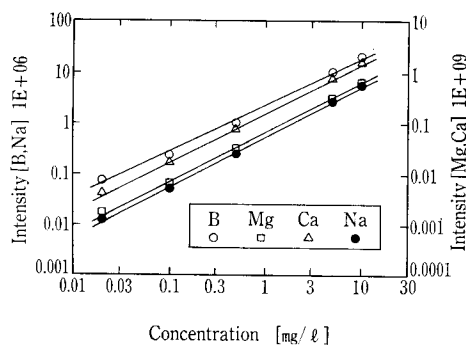
各金属の定量下限及び測定精度を第2表に示した。



第5図 検量線(1)
Fig. 5 Calibration curve (1).



第6図 検量線(2)
Fig. 6 Calibration curve (2).



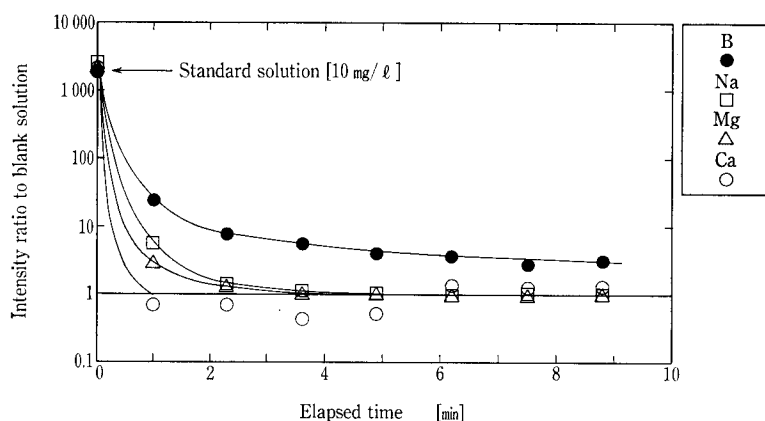
第7図 検量線(3)
Fig. 7 Calibration curve (3).

Al については、167.080 nm が高感度であるが、試料中の金属類の組成によっては、Fe 等の他金属の妨害を受けることがあるため、396.152 nm でも測定を行った。

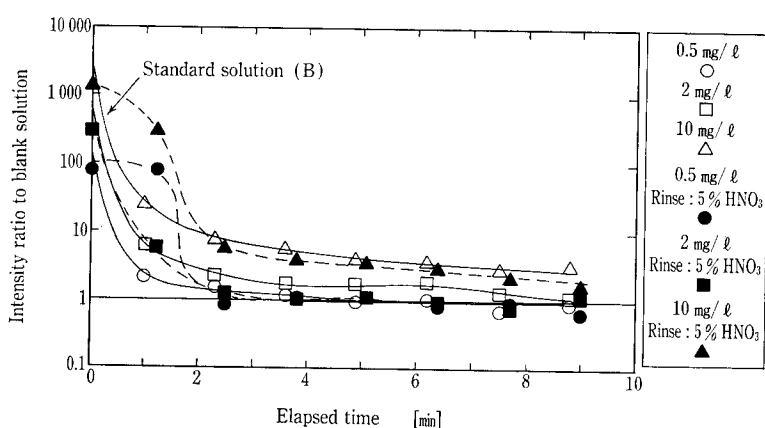
定量下限は、ほぼ全金属についてシングル $\mu\text{g}/\ell$ が得られ、基準の1/10値を満足した。しかし、Pb と Ni については、基準値は満足するものの1/10値の感度は得られなかった。これらについては、フレイムレス原子吸光光度法との併用分析を行うか、または、前処理として濃縮を行いICP 分析法の定量下限をさらに下げる必要がある。

3. 4 メモリー効果

ネブライザー法で測定する場合、B, Na, Mg について、



第8図 標準液のメモリー(1) —B, Na, Mg, Ca—
Fig. 8 Remaining effect of standard solution (1) —B, Na, Mg, Ca—.



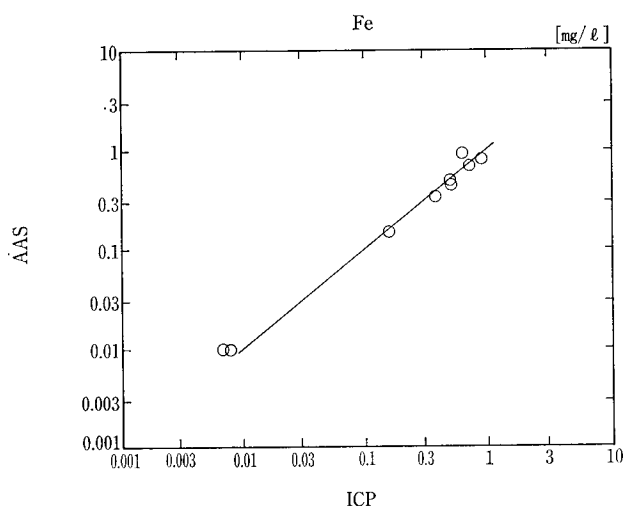
第9図 標準液のメモリー(2) —B—
Fig. 9 Remaining effect of standard solution (2) —B—.

第2表 定量下限
Table 2 Minimum quantitation limit

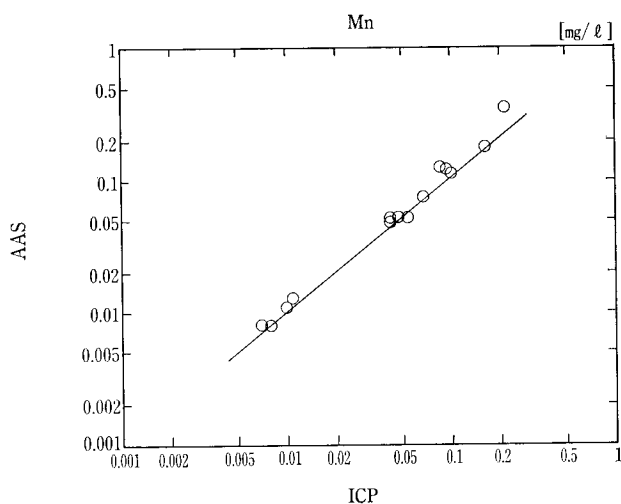
Item	Wavelength (nm)	Minimum quantitation limit (mg/l)	C.V. (%)	Water quality standard $\times 1/10$ (mg/l)
Pb	220.353	0.01	6.6	0.005
Cr	267.716	0.002	4.3	0.005
Cd	214.438	0.001	3.0	0.001
Cu	324.754	0.005	6.1	0.10
Fe	259.940	0.001	6.5	0.03
Mn	257.610	0.001	1.6	0.005
Zn	213.856	0.001	7.7	0.10
Al	167.080	0.001	8.1	0.02
	396.152	0.01	11.7	
Ni	231.604	0.002	6.4	0.001
Mo	202.030	0.002	8.0	0.007
B	249.773	0.02	2.8	0.02
Mg	279.553	0.02	0.6	30
Ca	393.366	0.02	0.8	(as hardness)
Na	589.592	0.02	4.8	20

C.V.: coefficient of variation

機器へのメモリーが認められたため、メモリー効果を調査した。10 mg/l 標準液測定後、ブランク水（超純水）を測定し、ブランク水の強度レベルまで戻る時間を測定し第8図に示した。



第10図 ICP法と原子吸光法の比較(1)
Fig. 10 Comparison between ICP and AAS (1).



第11図 ICP法と原子吸光法の比較(2)
Fig. 11 Comparison between ICP and AAS (2).

Na 及び Mg は約2分後にブランク水の強度レベルに戻ったが、Bは9分後においてもブランクレベルに到達しなかった。

そこで、Bについて、初期濃度の影響及び硝酸洗浄によるメモリー低減効果の調査を行い第9図に示した。初期濃度が 0.5 mg/l ではブランクレベルに戻るのに約5分、2 mg/l では約9分必要であった。そこで、標準液測定後に5%硝酸液を10秒間噴霧し、試料導入部の洗浄を行った後、ブランク水の測定を行った。この時、初期濃度 0.5 及び 2 mg/l では、2～4分程度でブランクレベルまで戻り、酸洗浄効果が認められた。しかし、初期濃度 10 mg/l では9分後においてもブランクレベルには戻らなかった。

これらより、標準液調整濃度は、実試料中のB濃度レベルが $\mu\text{g/l}$ オーダーであることから、2 mg/l 以下で調整すべきであると考えられる。また、低濃度レベルの測定を行うときは、硝酸で導入系の洗浄を行った後、ブランク水を噴霧しブランクレベルまでメモリーが低減したことを確認する必要がある。

第3表 分解容器からの溶出量

Table 3 Dissolution from the decomposition vessels

Item	Glass vessel (mg/l) (n=5)	Teflon vessel (*) (mg/l) (n=3)
Pb	<0.01	<0.0001
Cr	<0.002	<0.0001
Cd	<0.001	—
Cu	<0.005	<0.0001
Fe	<0.001	<0.0001
Mn	<0.001	<0.0001
Zn	<0.001	—
Al	0.004	<0.0001
Ni	<0.002	<0.0001
Mo	<0.002	<0.0001
Na	—	<0.0001

(*) ICP-mass spectrometry

第4表 回収率

Table 4 Recovery rate

Item	Quality of raw water (mg/l)	Addition —standard solution— (mg/l)	Measured value (mg/l)	Recovery rate (%)
Pb	<0.01	0.02	0.02	100
Cr	<0.002	0.020	0.018	90
Cd	<0.001	0.005	0.006	120
Cu	<0.005	0.020	0.020	100
Fe	0.201	0.100	0.304	103
Mn	0.032	0.020	0.052	100
Zn	0.003	0.020	0.022	95
Al	0.073	0.100	0.165	92
Ni	<0.002	0.020	0.019	95
Mo	0.002	0.020	0.021	95
B	<0.02	0.10	0.11	110

3.5 酸分解容器からの溶出調査結果

測定対象濃度が低いため、酸分解時の容器からの溶出調査を行った。酸分解容器は、ガラス製とテフロン製を用いた。なお、容器は、酸及び超純水にて洗浄を行った後、試験に用いた。

ガラス容器については、超純水50 ml を採取し、前処理後50 ml 定容とした後、ICPにて測定を行った。テフロン容器については、硝酸のみを添加し同様の処理を行った後、ICPよりさらに高感度であるICP質量分析装置にて測定を行った。

結果を第3表に示すように、ガラス容器では、Al が平均値で0.004 mg/l 測定された。Al は、Na, Si, B と同様にガラスの主成分であるため、容器からの溶出であると考えられる。

一方、テフロン容器を用いた場合は、測定値は全て0.0001 mg/l 以下であった。これは、ICP分析における各金属の定量下限の1/10以下であった。

さらに、酸分解後定容を行う容器についても、ガラス製を用いると0.001 mg/l 前後のAlの溶出が認められた。

これらより、低濃度のAlについては、テフロン容器で酸分解を行った後、テフロン等の樹脂製容器にて定容とし、測定を行わなければならないことが判った。

3.6 実試料測定結果

前述の結果に基づき、河川表流水（過マンガン酸カリウ

ム消費量：約 3 mg/ℓ) を用いて、標準液添加回収実験を行った。結果を第 4 表に示したように、標準液を 0.005～0.1 mg/ℓ 添加した時の回収率は 90～120 % であり、全金属について良好な回収率が得られ、これら分析法は十分実試料に適用可能であった。

3. 7 原子吸光光度法との比較

続いて、実試料中の Fe 及び Mn を ICP 法と、もう一つの検査方法である原子吸光光度法で測定を行い、分析法の比較を行った。結果を第 10 図、第 11 図に示すように、良好な相関を示し分析法による差異は認められなかった。

4. 結果まとめ

ICP 法による、金属の同時分析において、次の結果を得、本法は水道水の分析において有効な手法であった。

- ① 広濃度範囲で、多金属の同時測定が可能であった。
- ② USN-ICP 法では、シングル $\mu\text{g}/\ell$ の低濃度まで測定可能であった。
しかし、Pb と Ni については基準の 1/10 値を満足することが出来なかった。
- ③ 酸分解は、ガラス製の器具を用いると Al の溶出が認められるため、テフロン等の樹脂製容器を用いる必要があることが判った。
- ④ 実試料に、標準液を添加した結果、100 % 近くの回収率を得た。また、Fe と Mn について原子吸光光度法と本法の差異は認められなかった。

今後、これらの結果に基づき分析を実施していくと共に、基準値を満足できなかった金属については、前処理として

試料を濃縮し、定量下限を下げる手法の検討を行う予定である。また、B, Na 等についてもテフロン容器を用いた前処理法の検討を行う予定である。

む す び

水道水の水質基準の見直しに見られるように、我々を取りまく様々な種類の水について、より多くの物質をより微量まで測定し、評価する事が要求されるようになってきた。これらのニーズに応えるために、水質基準に示された分析法で測定を行っていくと共に、今後も種々の分析手法の検討を行い測定技術を蓄積していく必要がある。

さらに、このような低濃度レベルの分析においては、試料採取後、分析を行う試験室まで目的物質の変質、吸着及び汚染のない状態で持ち込まなければならない、それら周辺技術も併せて確立していかなければならない。

〔参考文献〕

- 1) 上水試験方法 (1993), 日本水道協会
- 2) 原口紘丞: ICP 発光分析の基礎と応用, 講談社, (1992)
- 3) 河瀬克馬ら: 上水試験方法の改訂に伴う試験方法の検討(VIII) —金属の分析法—, 第44回全国水道研究発表会講演集, p. 798, (1993)
- 4) 山垣浩司ら: 原子吸光光度法及び ICP 発光分光分析法における金属元素の定量下限及び共存元素の影響, 水道協会雑誌, 第62巻, 9号, p. 51, (1993)
- 5) 宮崎章: 誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP 発光分析法), 工業用水, 第395号, p. 65, (1991)
- 6) 竹谷実: 超音波ネブライザーを用いた ICP 発光分光分析について, 環境と測定技術, Vol. 19, No6, p. 32, (1992)

鋼製冷却塔組立用クレーン (特許出願中)

A Quick-Built Crane for Assembling Steel Cooling Towers (Patent applied for)



(気)生産部 工務課
酒 井 保 彦
Yasuhiko Sakai

The use of cranes is indispensable to steel cooling tower assembly work. Particularly, in the case of cooling towers for DHC (district heating and cooling), the assembly work is done mostly on building roofs, and depending on how the cranes being used are combined, an increase of on-site man-hours results, which in turn has a substantial effect upon the cost. When cranes for constructing buildings are used, we entrust arrangement work for the cranes to the building/installation contractors. Thus, restricted in the time available for using cranes, we are not in a position to make out a work schedule on our own. The quick-built crane recently developed by Shinko Pantec for use in assembling cooling towers has proved to be most effective as a solution to these problems.

い え が き

鋼製塔の組立工事には重機の使用が必要不可欠であり、特にDHC(地域冷暖房)向冷却塔の場合は、ビル屋上で組立が大半を占め、使用重機の組合せ如何が現地工数の大を招き、コストに大きく影響する。ビル建築用タワーレーンを採用した場合、重機手配は建築/設備業者に依するため、重機の使用時間に制約をうけ独自の工程が組ない状況である。今般開発した冷却塔組立用簡易クレーンは、これらの問題点の解決に有効であり、その詳細をここに紹介する。

冷却塔組立用簡易クレーンとは

冷却塔の組立工法には、ビル建築用タワーレーンで組立てる方法と、クローラークレーン又は油圧クレーンで組立てる方法とがある。前者は冷却塔の組立工事専用機として使用時間が制約され、効率的な工程を組むことが出来ない。後者は地上からの操作になるため、大きな揚程を必要とし大型とならざるを得ず、組立コストが高くつく。これの欠点をなくすため、開発した冷却塔組立用簡易クレーンは冷却塔組立専用機として、冷却塔基礎架台上に設置し、簡単に使用することが可能なクレーンである。

冷却塔組立用簡易クレーンの利点

DHC(地域冷暖房)向冷却塔の組立用として、タワーレーンを利用する場合は、通常1日平均1~2時間しか用出来ない。なぜならこのタワーレーンは、本来ビル建築工事及び関連工事の資材吊上用に、設置されるものであるからである。冷却塔組立簡易クレーンの導入により、タワーレーンへの依存度を最小限に抑え、独自の工程で工事進捗が円滑に遂行することが出来、工事工程の短縮をすることが出来る。更に従来のクレーンに比べ、この簡易クレーンは製造許可を必要とせず、設置報告書のみで使用

でき、かつ組立と解体が容易であり冷却塔組立工期短縮化の一役を担うものである。

3. 冷却塔組立用簡易クレーン採用の条件

冷却塔組立用簡易クレーンは、工期短縮を図るものであるが設置場所及び設置方法に制限があり、現地調査を早期に実施し、工事計画を立案する必要がある。

- 1) 地上部材置場、簡易クレーン組立用クレーンの能力、作業半径の把握。
- 2) 冷却塔架台基礎梁の強度のチェック
- 3) プーム旋回内に既存構築物がないこと。
- 4) 屋上部材置場の一定期間の確保。

4. 冷却塔各部位と重量

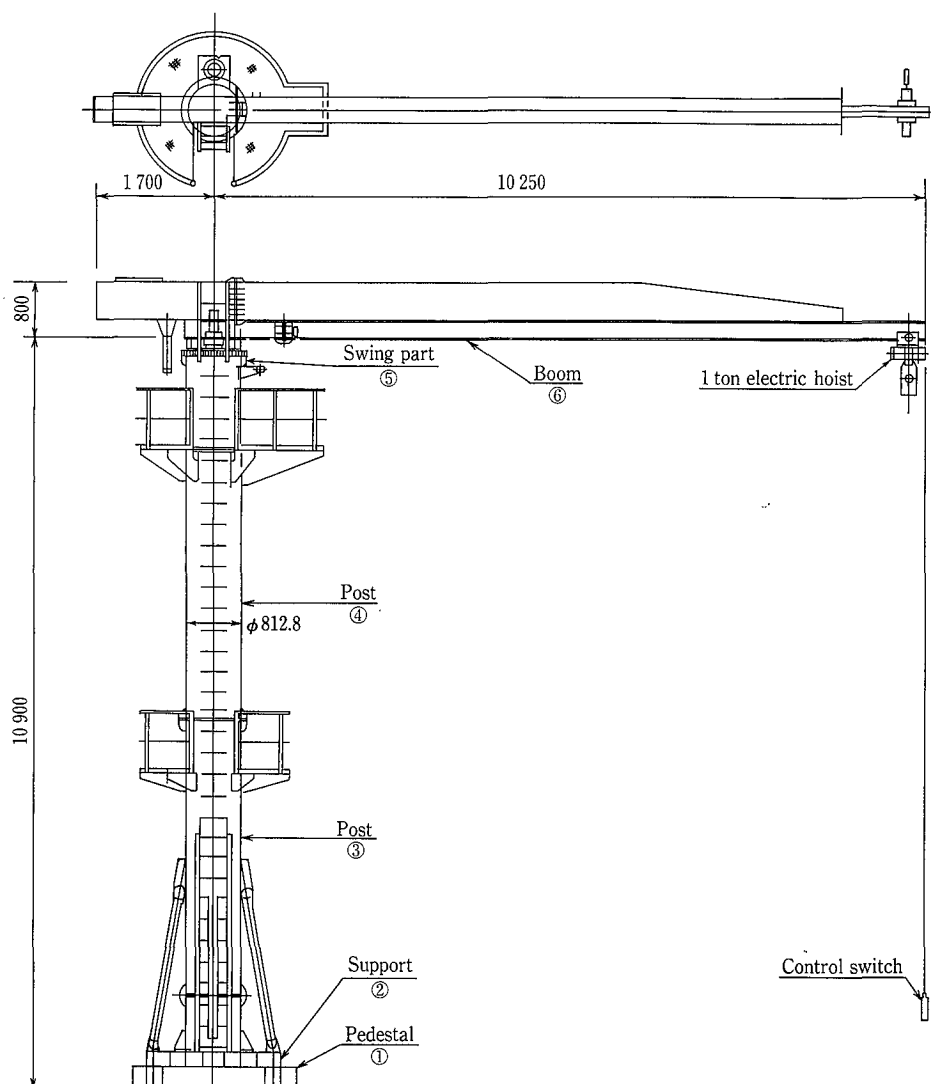
各部位と重量を第1表に示す。

第1表 適用部材と重量

Table 1 Applicable framework members and weights

Parts	Weight
Cold water basin	860 kg
Mechanical equipment support	800 kg
Fill support	750 kg
Warm water basin	550 kg
Inner walkway	350 kg
Fan deck	150 kg
Others	less than 100 kg

Note) Another crane is necessary for installation of a heat exchanger and a fan & drive unit.



第1図 外形図
Fig. 1 Outside view

第2表 性能
Table 2 Performance of the quick-built crane for assembling cooling towers

Rated load	1 t
Maximum load	1.25 t
Lift	14 m
Swing radius	10 m
Lifting speed	8 m/min
Travelling speed	12 m/min
Swing speed	0.5 rpm
Power source	3 phase AC 200 V 50 Hz/60 Hz
Control switch	8 push buttons type
Length of a block	Max. 10 m
Max. bending moment	during operation 10.03 tm at earthquake 15.22 tm

5. 冷却塔組立簡易クレーンの設計

クレーンの設計に際しては、ブーム長さによる転倒モーメント、設置高さによる風荷重に基づき、クレーン構造規格に準拠して設計を行うとともに、組立、解体が容易に出来るように構造面の工夫をした。ブームは先端に生ずる定格荷重によるタワミ分だけ前もって逆タワミとして手先操

作がスムーズに行えるよう配慮した。また、操作時の吊荷の過荷重による事故を防止するための警報器を取り付ける等の配慮をした。

6. 冷却塔組立用簡易クレーンの性能

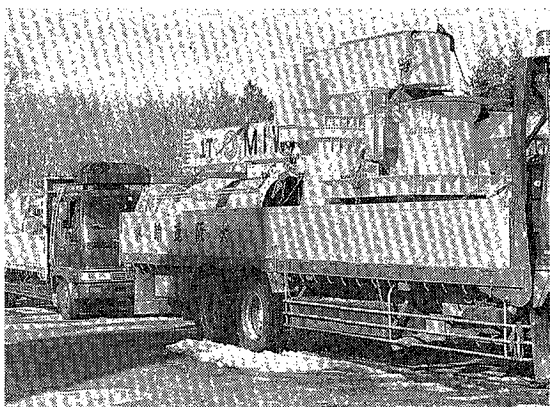
冷却塔組立用簡易クレーンの性能を第2表に示す。

7. 冷却塔組立用簡易クレーンの構造

構造図を第1図に示す。

第1図は、冷却塔組立用簡易クレーンの全体組立図である。図に示すように6部分から構成されている。

①は受け架台で冷水槽基礎間隔により調整を行う。
②は簡易クレーン架台で、①の上部にボルトで固定する。
③④ポールを②架台上に取り付けることにより、冷却塔の高さに合わせて調整することが可能である。
⑤の旋回部減速機付モーターの調整軸に直結されたピニオンギアとブームの基端部に取り付けたギア付旋回座ベアリングが噛み合うことにより、ブーム⑥はポールを中心として旋回することが出来る。更に第1図に示すように、ブーム⑥には電動走行式チェーンブロックが設けられており、ペンダントスイッチを操作することにより部材の横行、吊上げ、吊下げを行うことが出来る。



真 1 冷却塔組立用簡易クレーンの運搬
Photo. 1 Quick-built crane for assembling cooling towers in transit

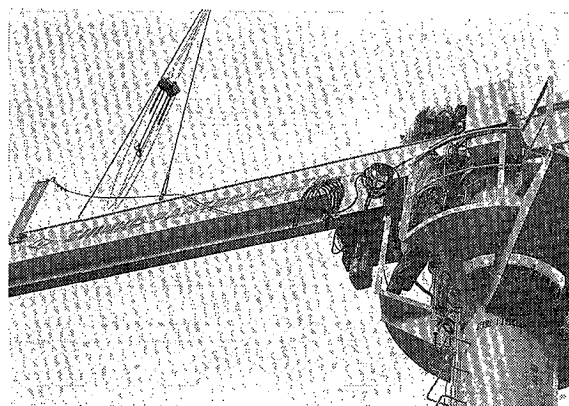
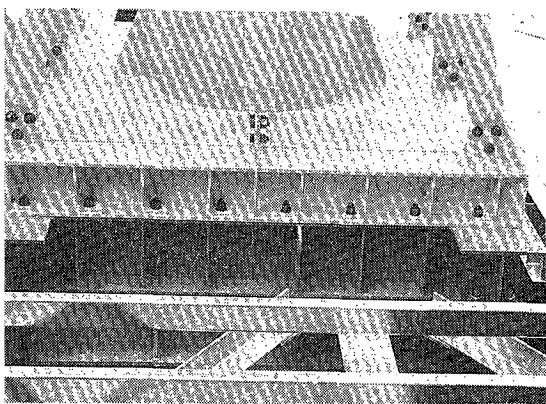


写真 4 旋回部にブーム取付状況
Photo. 4 Boom being fitted to swing part



真 2 受け架台、簡易クレーン架台
Photo. 2 Pedestal and quick-built crane support

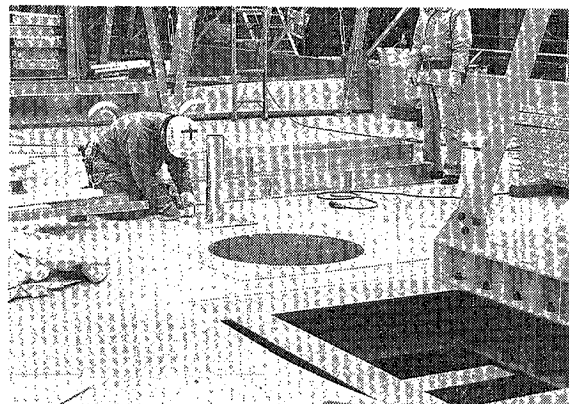
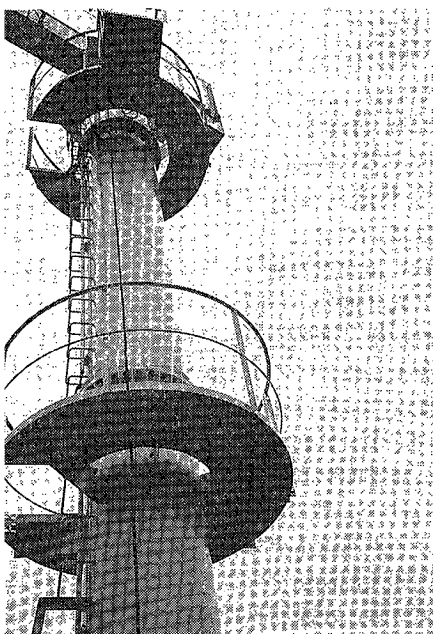


写真 5 冷却塔架台、FRP 切欠状況
Photo. 5 FRP being cut out at cooling tower supporting section



真 3 ポスト組立
Photo. 3 Post being assembled

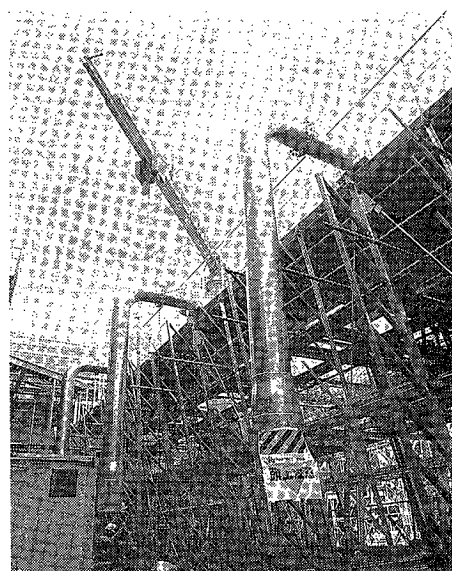


写真 6 冷却塔骨組組立状況
Photo. 6 Cooling tower framework being assembled

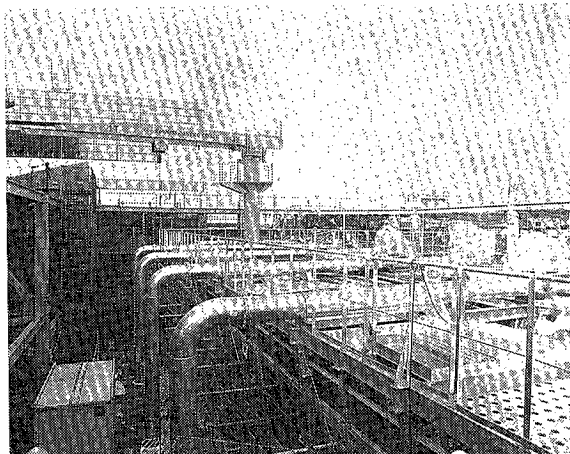


写真 7 冷却塔骨組組立完了時
Photo. 7 Cooling tower framework completely assembled

8. 冷却塔組立用簡易クレーン組立手順

- 1) 写真1は冷却塔組立用簡易クレーンの、搬入状況を示す。
- 2) 写真2はH300×300製の受け架台を、ライナーで水平レベルを調整後、かんざし金物で建築梁と結合した状況を示す。
- 3) 写真3はポストの組立を示す。
- 4) 写真4は旋回部にブームを取付けた状況を示す。
- 5) 写真5は冷却塔組立用簡易クレーンを設置するための冷水槽FRP板の切欠状況を示す。
- 6) 写真6は冷却塔組立用簡易クレーンによる冷却塔骨組の組立状況を示す。
- 7) 写真7は冷却塔骨組組立完了時を示す。
- 8) 写真8は冷却塔組立用簡易クレーンによるファスタック取付状況を示す。

9. 冷却塔組立用簡易クレーンの所要時間

搬入車両 11t車1台 4t車1台
組立 (160T油圧ラフテングブーム使用)…6時間
移設 (160T油圧ラフテングブーム使用)…4時間
解体 (160T油圧ラフテングブーム使用)…4時間

10. 冷却塔組立用簡易クレーンに関する注意事項

冷却塔組立用簡易クレーンのブームと基礎架台とが、水平な関係を保つことが最も重要である。建築現場では建築梁が必ずしも水平ではないので、ライナーによる基礎架台の調整により、ポストの垂直度を保つことが必要となる。

11. 建築用タワークレーンの依存度比較

第3表は建築用タワークレーン100%使用時と、冷却塔組立用簡易クレーンを使用した時の建築用タワークレーンの使用時間を%で示したものである。従来の組立工法と冷却塔組立用簡易クレーン工法とでは、骨組組立に要する建築用タワークレーンの使用回数を削減することが出来、従来工法と比べ約40%の建築用タワークレーンの使用回数で、工事を完了することが出来る。

12. 従来工法と簡易クレーン工法との日数比較

第4表は、従来の組立工法と冷却塔組立用簡易クレーン工法との、組立所要日数の比較を%で示したものである。冷却塔組立用簡易クレーン工法では、従来の組立工法に比べ、約80%の所要日数で工事を完了することが出来る。

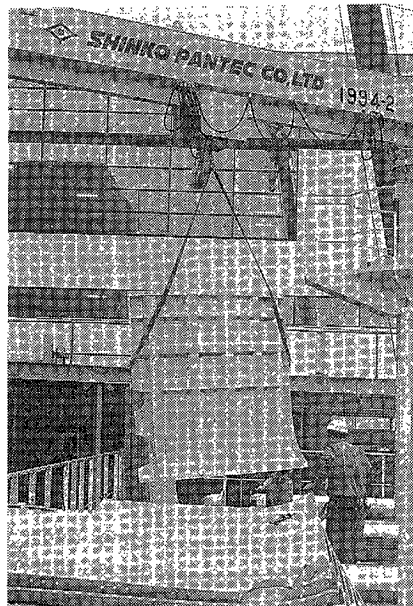


写真 8 ファスタック取付状況
Photo. 8 Fan stack being assembled

第3表 従来の組立工法と冷却塔組立用簡易クレーン使用時のタワークレーン使用比較

Table 3 Comparison of use of tower crane between conventional assembling method and assembling method utilizing quick-built crane [%]

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Conventional assembling method										
Assembling method utilizing quick-built crane										

第4表 従来の組立工法と冷却塔組立用簡易クレーン工法との組立所要日数比較

Table 4 Comparison of number of days required for assembly between conventional assembling method and assembling method utilizing quick-built crane [%]

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Conventional assembling method										
Assembling method utilizing quick-built crane										

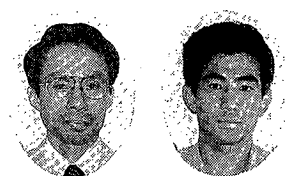
む す び

本稿では、冷却塔組立用簡易クレーンについて紹介したが、今後DHC用冷却塔は規模が大きく大型化が要求され、更に高層化へと移行することが予想される。今回中小型の冷却塔を対象に冷却塔組立用簡易クレーンを開発したが、建築用タワークレーンへの依存度の削減、更に工期短縮が出来るなど多くの利点があるので、今後大型、重層式冷却塔でも対応出来る組立クレーンの検討を行っていくと共に、DHC用冷却塔の補修、増設にも対応出来る、エレベーターで持ち運び可能な超小型簡易クレーンの検討も行っていきたい。最後に、建築工事共同企業体、新菱冷熱工業㈱の御協力に対し深く謝意を表します。

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」

(米国特許 5185060 日本, 欧州特許出願中)

The Thin-Film Evaporator "EXEVA" for Highly Viscous Products



(化)技術部 設計第2課
山崎 忠成
Tadashige Yamasaki
吉村 武司
Takeshi Yoshimura

The EXEVA, a thin-film evaporator newly developed by SHINKO PANTEC, has several special mechanisms which are not found in conventional evaporators.

The EXEVA, therefore, has been widely used in various industrial processes involving concentration and devolatilization.

Since high-viscosity solutions and heat-sensitive materials can be treated in these processes, the EXEVA has proved even more useful.

This paper describes the multiple-pitch blades, which greatly ensure efficient fillet/film mixing as compared with conventional single-pitch blades, and the screw discharger which make it possible for the EXEVA to treat high-viscosity liquids up to 10,000 Pa·s.

The paper also describes the design of the agitation system of a large-capacity EXEVA.

ま え が き

高粘度用薄膜蒸発機「エクセバ」は、超高粘度のシリコン樹脂、ゴム状の樹脂、ゲル化し易いフッ素樹脂、脱揮する温度でモノマーが発生するスチレン樹脂、熱によって変色し易いポリマー等からの蒸発脱揮、流動性のない高粘度蛋白質からの脱泡等、従来機器では処理するのが困難な分野で利用されている。エクセバが、これらの分野に適用される理由は、従来機器にない特殊構造を装備しているからにほかならない。

エクセバは最適な操作条件の選定、適切なスケールアップ等のソフト面と連続運転に必須のメカニカルな強度等のハード面の両者が十分に機能することによって、生産現場で高度な性能を発揮している。

本稿では、エクセバの機構と機能、特殊構造、特長を紹介し、大型実機の攪拌系を設計する上での考慮すべき点について報告する。

機構と機能

エクセバは、攪拌式薄膜蒸発機で、その内部基本構造は、第1図に示すように、①ディストリビューター、②多段傾斜攪拌翼、③スクリー排出部で構成されている。

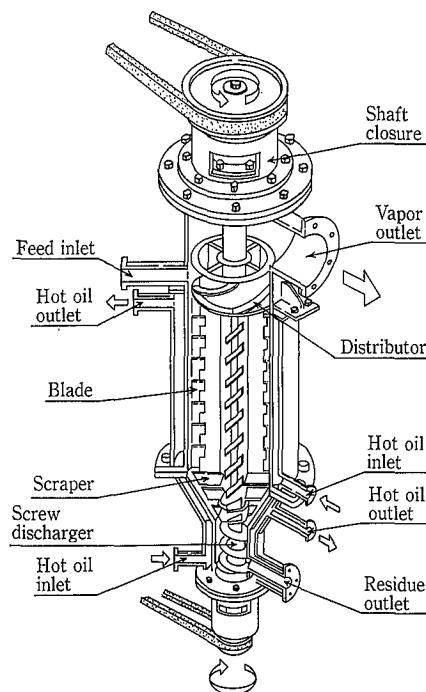
ディストリビューター及び多段傾斜攪拌翼は、缶体内壁と狭いクリアランスを有して、缶体上部のモータによって駆動されており、一方、スクリー排出部のスクリー軸は、缶体下部のモータによって駆動されて、軸内部に攪拌軸の軸受が設けられている。

① ディストリビューターは、原料供給口より流入した液と缶体内壁面に一様分散するためであるが、本ディストリビューターは供給口より入った液をすぐに薄膜化しているため、供給液粘度が低粘度液 (0.001 Pa·s) だけでなく超高粘度液 (5 000 Pa·s) まで処理することが出来る。

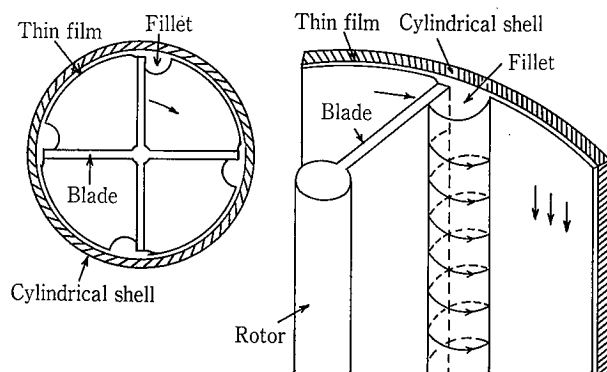
② 多段傾斜攪拌翼は、ディストリビューターで分散され

た液をさらに薄膜化すると同時に強制的に薄膜を混合し下方に移送する。多段傾斜攪拌翼によって、内容液の様な混合が促進されるので、蒸発性能が向上するとともに均一な残留液が得られる。また、攪拌翼と缶体内壁との最適なクリアランスを選定することによってより一層の蒸発性能の向上と省エネルギーをはかることが出来る。

③ スクリー排出部は、多段傾斜攪拌翼で濃縮脱揮された高粘度液を一軸押出機と同じ作用によって連続して払い出す。スクリー排出部は、スクリー軸と高粘度液によって缶内の真空を保持しており、超高粘度液をも数 kg/cm²



第1図
エクセバ
Fig. 1
A cutaway view
of EXEVA



第2図 攪拌式薄膜蒸発機内での高粘度液流動模式図
Fig. 2 Schematic diagrams of flow field in an agitated thin-film evaporator with high-viscosity fluid.

の吐出圧で押し出すことができる。

このようにエクセバに供給された原料は、ディストリビューターで一様分散され、多段傾斜攪拌翼で高効率な蒸発が促進され、スクリー排出部から製品として払い出されるまで常に機械的な強制力で移送されているので10 000 Pa・s もの超高粘度液まで処理することが可能である。

2. 特殊構造

従来の高粘度液用薄膜蒸発機では、最終粘度が2 000 Pa・s 以上の高粘度液を処理することが出来ないが、エクセバは、特殊構造（多段傾斜攪拌翼とスクリー排出部）を装備することによって、極めて高効率な蒸発と10 000 Pa・s の高粘度まで対応が可能である。

2.1 多段傾斜攪拌翼

エクセバの多段傾斜攪拌翼及び傾斜スクレーパの形状を写真1に示す。

攪拌式薄膜蒸発機で、垂直1枚攪拌翼近傍の高粘度液の流れを模式的に示したのが第2図¹⁾である。攪拌式薄膜蒸発機は、ディストリビューターで缶体内壁面に一様に分散された液を高速で回転する攪拌翼で掻き取っていくことによって、缶体内壁面に薄膜（Film 部）を形成し、また翼先端前面部で掻き取られた液（Fillet 部）は半径方向の遠心力を与えられる。低粘度液では、液膜部とフィレット部の流れが乱流であるため両者は良く混合されて均一な蒸発が行われる。しかし、高粘度液では、液膜部とフィレット部が混合されずに、第2図に示すようにフィレット部が攪拌翼前面を渦巻状態で降下していき、ショートパスをおこす。このため、フィレット部を降下した高粘度液は、十分な蒸発が行われないうちに、液膜部とフィレット部を通過した内容液の蒸発状態が異なるために、残留液（製品）が不均一になる。

以上は、薄膜蒸発機の垂直1枚翼の流動状態をモデル化しての定性的な説明であるが、垂直1枚翼と垂直2段翼の液膜部とフィレット部の混合状態を定量的に示した村上²⁾らの実験結果を紹介する。

村上らは、翼間における液膜部とフィレット部の流体混

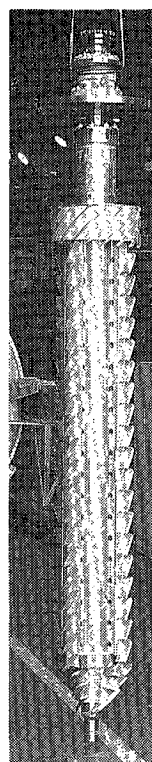


写真1
多段傾斜攪拌翼
Photo. 1
Multiple-pitched blades of EXEVA

合の評価法として、流体交換率Mを次に定義する。

$$M = \frac{C_{fB2} - C_{fA2}}{\bar{C} - C_{fA2}}$$

但し、

$\bar{C}$: 軸に垂直な断面内の平均濃度

C_{fA2} : トレーサ投入後のプローブAのフィレット部の平均濃度

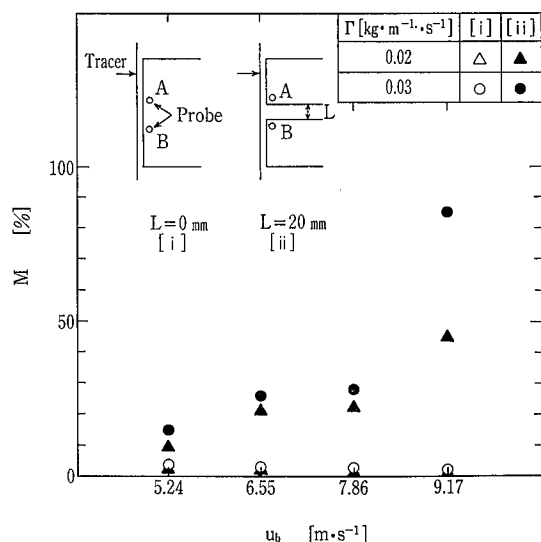
C_{fB2} : トレーサ投入後のプローブBのフィレット部の平均濃度

実験は、缶壁から電解溶液（トレーサ）を液膜部に注入し、翼前面のフィレット部に設置されたプローブAとBで濃度を測定して、前に定義した流体交換率Mで液膜部とフィレット部の混合度を判定基準とした。

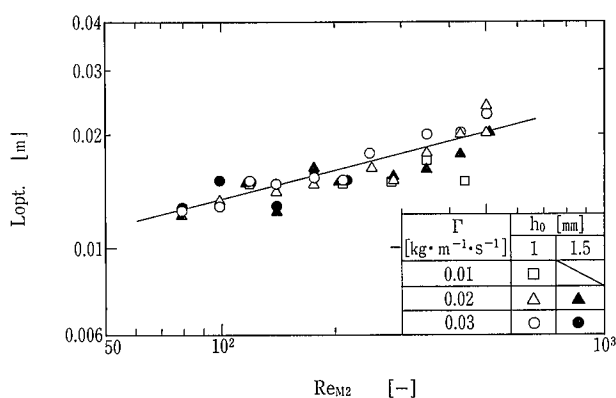
第3図²⁾に1枚翼である翼間隔 $L=0$ mm と2段翼である $L=20$ mm の場合の流体交換率Mを翼先端速度 U_b [m・s⁻¹] に対してプロットしたものを示す。プローブ間の間隔は両者とも等しくしている（30 mm）。翼の分割のない1枚翼の流体交換率Mは、2段翼のそれと比較して、 U_b 及び I [kg・m⁻¹・s⁻¹]（単位侵辺長当たりの流量）によらず非常に小さいことがわかる。このことは、液膜部とフィレット部間の流体交換が極めて少ないことを示すものである。これに対して、2段翼の場合、流体交換率Mは U_b の増加につれてかなり高くなっている。このことは、液膜部とフィレット部の流体を翼間で合流させて、翼エッジ部の攪拌作用により液膜部とフィレット部の流体混合が促進されていることを示している。

更に、村上らは、2段翼の最適翼間隔を求めている。

第4図²⁾に流体交換率Mを翼間隔Lに対してプロットし



第3図 1枚翼と2段翼における流体交換率Mの比較
Fig. 3 Comparison of fluid exchange rate (M) of a single-blade apparatus with that of a double-blade apparatus.



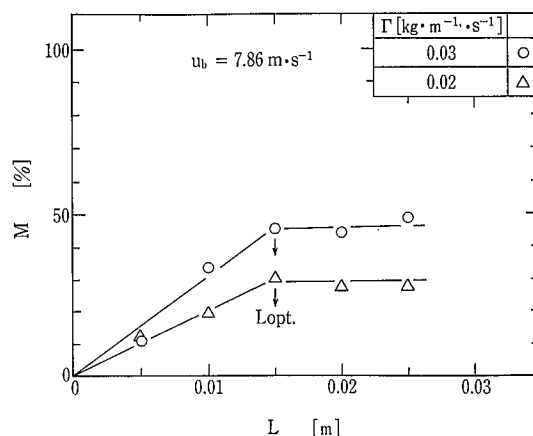
第5図 最適翼間隔 L_{opt} と攪拌レイノルズ数 Re_{M2} との相関
Fig. 5 Correlation between the optimum distance (L_{opt}) and the mixing Reynolds number (Re_{M2}).

たものを示す。これより、供給量が多い程流体交換率は大きくなる事がわかる。また翼間隔 L が大きくなる程流体交換率 M は上昇するが、ある一定の翼間隔以上になると流体交換率 M は一定値に漸近する。従って、翼間隔は翼による流体の表面更新作用を考えた場合、出来るだけ小さい方がよいことから、最適な翼間隔 L_{opt} が決定される。

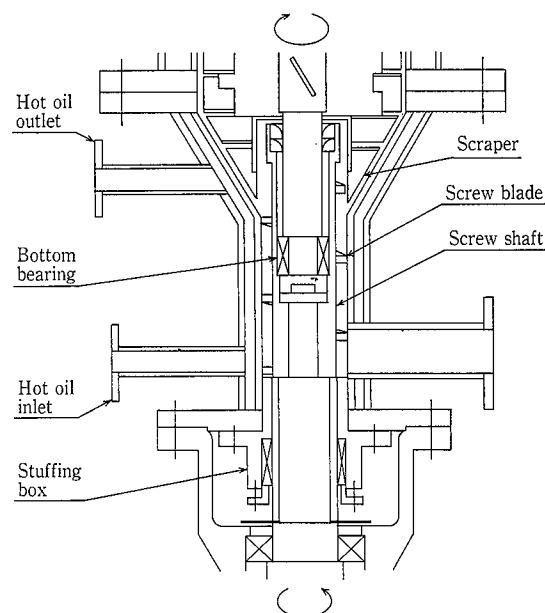
第5図²⁾に実験で求めた最適翼間隔 L_{opt} を、缶径 d を代表長さとした攪拌 Reynolds 数 $Re_{M2}(=\rho nd^2/\mu)$ に対してプロットしたものを示す。 Re_{M2} の増加につれて L_{opt} もわずかに増加するがクリアランスの依存性はない。これより、 L_{opt} は第5図中の実線で示される次式により相関される。

$$L_{opt} = 0.005 \times Re_{M2}^{1/4}$$

これらの結果より、多段翼が1段連続翼より優れている



第4図 2段翼の翼間隔による流体交換率Mの影響
Fig. 4 Effect of distance between upper and lower blades (L) on fluid exchange rate (M).



第6図 スクリュー排出部の断面図
Fig. 6 Sectional drawing of the screw discharger.

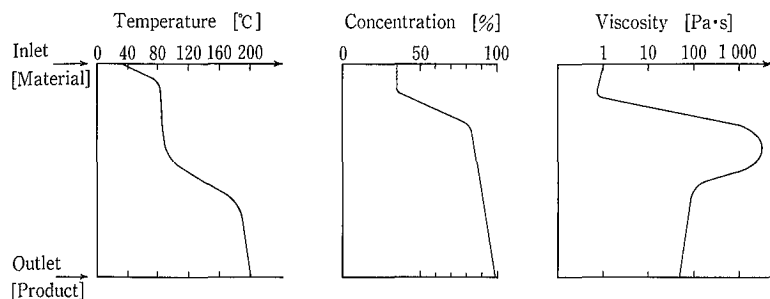
ことが明らかである。

垂直翼では、供給量が一定量を超えるとフィレット部を通過する流量が非常に増えてくるが、傾斜翼では、このようなことは生じない。傾斜翼は、翼先端前面のフィレット部の大きさが垂直翼に比較して格段に小さいので、供給量の変化によって、缶内ホールドアップ量は変化しない。

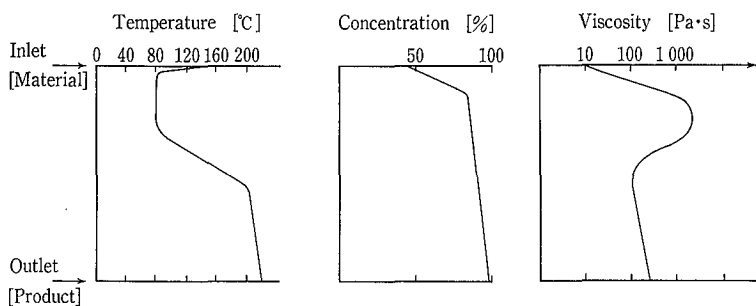
2.2 スクリュー排出部

従来の高粘度液用薄膜蒸発機の排出部は、缶体底部に真空用のギャポンプを取り付けて、自然落下してきた高粘度液を払い出しているが、エクセバは、スクリュー軸を付属した排出部を内蔵しており、缶体下部のコーン部で傾斜スクレーパによって強制移送されてきた高粘度液をスクリュー軸によって一定の吐出圧で排出する。

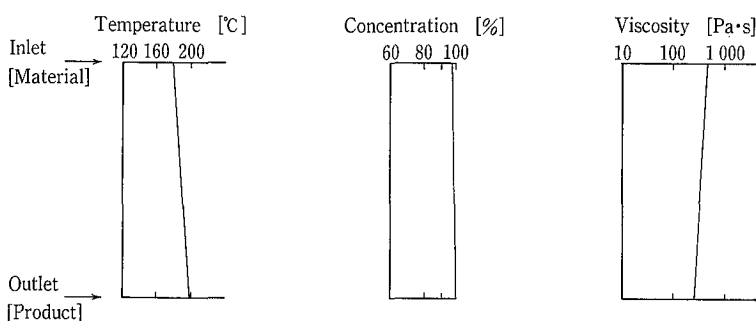
第6図にスクリュー排出部の断面図を示す。



第7図 原料から製品までの温度、濃度、粘度変化
Fig. 7 Changes of temperature, concentration, and viscosity from material inlet to product outlet.



第8図 原料から製品までの温度、濃度、粘度変化
Fig. 8 Changes of temperature, concentration, and viscosity from material inlet to product outlet.



第9図 原料から製品までの温度、濃度、粘度変化
Fig. 9 Changes of temperature, concentration, and viscosity from material inlet to product outlet.

スクリー軸は、1軸押出機と同じ原理であるが、スクリー軸の回転方向は、攪拌翼の回転方向と逆にするによって、スクリー軸への高粘度液の流入を容易にし、低い回転数で充分な吐出量を可能とする構造に設計されている。この低い回転数のため排出動力は小さくなり、熱エネルギーへの変換が少ないので、この部分でのポリマーの熱変質を防止している。また、スクリー軸の内部に攪拌軸の軸受を設けることによって、エクセバには、下部軸受がないのと同じ効果を得ることが出来る。高粘度液用薄膜蒸発機では、攪拌翼の負荷が大きいため、どうしても下部軸受が必要であり、この部分で高粘度液を強制移送する機構を設けることが出来ないため処理液粘度は2000 Pa·sまでが限界であった。また、下部軸受サポート部で内容液の付着が生じて、この付着物が熱により劣化して、製品へのコンタミネーションの原因となる。エクセバでは、これらが全て解決され、粘度は10000 Pa·sまで処理することが出来る。エクセバは、これらの特殊機構を装備することによって、より高効率な蒸発性能と超高粘度液からの脱揮等数々の優れた特長を有することが可能となった。

3. 特長

- ① 超高粘度物質の処理が可能である。
- ② 伝熱係数が高い。

- ③ 滞留時間が短い。
- ④ 省エネルギーである。
- ⑤ 分解点検が容易である。
- ⑥ 広い粘度域での処理が可能である。

4. 攪拌系の設計

エクセバは、超高粘度液を処理するため攪拌系への負荷は大きく、しかも缶体と攪拌翼とのクリアランスが狭いので、攪拌系の設計には十分な配慮を必要とする。また、スケールアップ時、実機での缶体と攪拌翼のクリアランスはテスト機のそれと同等なため、大型になるほど攪拌系の設計では、製作公差、負荷によるたわみ量等を考慮しなければならない。

4.1 攪拌系の荷重条件

攪拌動力は、テストで歪ゲージを利用して実測したトルク値をパソコンでオンライン処理して求めており、そのデータを基に攪拌動力の計算式を用いて実機に適用している。しかし、実機の攪拌系の設計の基になる攪拌荷重条件は、処理物質によっていろいろな場合が想定される。同等の攪拌動力であっても、攪拌翼に作用する分布荷重は異なる場合がある。攪拌翼に作用する分布荷重は、内容液の粘度に最も影響されるので、ポリマー溶液が蒸発していく過程で内容液の粘度変化を考えてみる。

供給口から出口まで、内容液中の溶剤が蒸発するに従って徐々に内容液の粘度が増していくと考えると攪拌翼にかかる分布荷重は、出口に近づくに従って増えてくると考えられるが、薄膜蒸発機内での変化はその様に単純ではない。

① 第7図に溶剤を多く含むポリマー溶液が供給口から蒸発を伴い出口へ移送されていく過程での内容液の温度、濃度、粘度の変化の1代表例を示す。供給された内容液の蒸発が始まるまでの顕熱部では、溶剤が多いので粘度も低いが、沸点(80℃)に達すると溶剤の蒸発が一気に始まりポリマーの濃度が高くなるが、ポリマーの温度は蒸発温度と等しく低いので、ポリマー粘度は非常に高くなっていく。この部分から、ポリマーが軟化する温度(130℃)まで蒸発がほとんどおこらず、ポリマー固体と熔融ポリマーが混在した極めて高粘度の領域がある。その後、ポリマー温度が上昇するに従って、ポリマー粘度は急激に低くなっていく。通常、溶剤分が数%以下になると溶剤の減少による粘度上昇より温度による粘度低下の方が大きく残留液出口では粘度が下がってくる。

この場合の攪拌翼に作用する分布荷重は、第7図の内容液粘度に比例した値にほぼ等しいと考えられる。

② 前述例はエクセバに供給された内容液が加熱されて蒸発が始まる場合であるが、エクセバ内に蒸発温度以上の液温で供給され、すぐに蒸発が始まる場合の内容液温度、濃度、粘度の変化の例を第8図に示す。供給された内容液は、ディストリビュータ部ですぐに蒸発が始まり、第7図に示される顕熱部と蒸発温度から粘度が最も高くなる領域の直前までの区間がなくなった状態になり、ポリマー固体と熔融ポリマーの混在領域を経て、その後は同じ過程を経ると考えられる。

この場合の攪拌翼に作用する分布荷重は、第8図の内容液粘度に比例した値にほぼ等しいと考えられる。

③ 第9図に原料中に含まれる揮発分が数%以下または数1000 ppm以下と少ないものを残留揮発分100 ppm以下にする場合の例を示す。本例の場合、内容液は処理温度で供給されるので入口から出口まで内容液の温度が多少上がる程度で、揮発分の変化は無視出来る程度であるので、内容液粘度は少し低下していく。

この場合の攪拌翼に作用する分布荷重は、入口から出口までほぼ一定と考えられる。

また、原料中に多量の溶剤を含み蒸発後も揮発分を数10%残留させたいもの、沸点の異なる溶剤を含む場合の蒸発

等さまざまな場合があり、それぞれで攪拌翼に発生する分布荷重条件が異なってくる。

4.2 攪拌軸の設計

攪拌軸に発生する主な荷重は、攪拌トルクによるねじり荷重と攪拌トルク変動によっておこる曲げ荷重である。薄膜蒸発機では、高粘度液のため攪拌トルクは大きく、また蒸発を伴うので機内で粘度変動が大きくそのため攪拌トルク変動も大きくなる。この攪拌トルク変動は、攪拌系の荷重条件で示されている攪拌翼の分布荷重に比例した値の変動成分であり、それが軸に作用する曲げ荷重に相当する。

エクセバは、下部軸受をスクリュウ軸内に内蔵する特殊構造を有している故に攪拌軸の設計は、従来のものに比較して複雑である。攪拌軸の上部は、缶体上部の軸受で支持された自由端固定であるが、その下部は、スクリュウ軸内に設けられた軸受で支持されているので、スクリュウ軸のたわみ量に影響を受ける自由端固定となる。それ故、攪拌軸の強度計算は、スクリュウ軸の強度も関係しており、攪拌軸系とスクリュウ軸系も含めた全体構造で解析を行わなければならないので、有限要素法プログラム ANSYS を用いて解析している。エクセバは、缶体と攪拌翼先端とのクリアランスが狭いため、攪拌軸の設計は、攪拌軸の最大たわみ量で決定される。最大たわみ量を求めるためには、攪拌軸系とスクリュウ軸系を含めた全体構造で計算する必要がある。

むすび

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」を開発して蒸発業務に携わってきたが、従来機器にない特殊構造を有している故に、実機の設計、製作上では多くの考慮を払っている。

ポリマーの高品質化に伴って、モノマー及び溶剤の許容値はますます厳しくなっており、また地球環境問題から廃棄物中の溶剤回収も必要になってきている。今後とも、エクセバの適用範囲は広がっていくものと考えており、本稿が高粘度液の蒸発に携わっている方々に少しでも参考になれば幸いである。

最後に、本開発に関して有益な御助言を頂き、また本稿に引用しました文献を提供して頂いた九州大学工学部化学機械工学科村上泰弘教授に深く感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) Komori, S., K. Takata and Y. Murakami : Chem. Eng. Japan Vol. 21, No. 6, (1988)
- 2) Komori, S., K. Takata and Y. Murakami : Chem. Eng. Japan Vol. 22, No. 4, (1989)

64 Mbit 向け超純水装置の紹介

An Introduction of the Ultrapure Water System for 64-Mbit Semiconductor Device Manufacture



(環)技術部 計画第4課
金 澤 浩 二
Koji Kanazawa

The ultrapure water system composed of GOLDEP WHITE material for manufacturing 64-Mbit semiconductor devices has been operated for two months at a commercial plant. The system functions include heat sterilization, TOC destruction, and catalytic dissolved oxygen removal. The analysis has proved that the ultrapure water produced clears the requirements for the next-generation IC device manufacture, resulting in a resistivity of more than 18.2 MΩ·cm, a TOC below 2 ppb, a dissolved oxygen concentration of 3 ppb, 0.08 μm particle one count or less per milliliter, etc. The leachability from GOLDEP WHITE pipes was scarcely detected.

ま え が き

超LSIの集積度が向上し、64~256 Mbit の時代を迎えようとしている。それに伴い、ウェハー洗浄用超純水への要求水質がますます厳しくなっている。また、汚染物を効果的に洗浄するために、高温超純水やオゾン添加超純水といった、より洗浄能力の高い超純水が求められている。超純水製造要素技術としては、超純水中の不純物を除去するだけでなく、配管からの不純物の溶出を出来るだけ少なくする等のウルトラクリーン化技術が重要である。

最近、これらに対応出来る新しい配管材料を採用した超純水製造システムを納入し、実用運転に入った。本装置で造られた超純水は、64 Mbit 以上のLSI製造・研究用として既に半導体製造ラインで使用されている。現在、運転を開始してから約2ヶ月が経過しているが、順調に稼働中である。本報告では、装置立ち上げ直後の水質分析結果をもとに、64 Mbit 向け以上の水質を満足している本超純水製造システムを紹介する。

1. 目標水質

これまでの各世代で要求されてきた超純水水質と、64 Mbit に要求されるであろう水質を第1表¹⁾にまとめた。本装置では、第1表の64 Mbit 向けの超純水水質以上のグ

レードを目標とし、イオン、微粒子、バクテリア等の除去はもちろん、TOC、溶存酸素を極限レベルまで除去出来るシステムを採用した。

2. システム全体の紹介

第1図に本超純水装置のフローシートを示す。本システムでは、超純水槽、触媒樹脂、イオン交換樹脂、UFモジュール以外の機器、配管材料として全てGOLDEP WHITEを使用した。

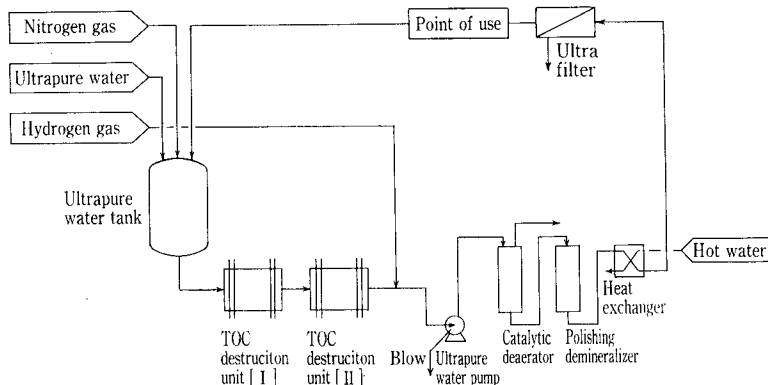
当社では、次世代の半導体製造向けの要求水質に対応出来る配管材料のひとつとして、表面に酸化クロム(Cr₂O₃)の不動態膜を持つオーステナイト系ステンレス鋼『GOLDEP WHITE』の開発を進めてきた。この材料は、低溶出性の他に様々な特性を持ち、次世代向け超純水装置を構成する材料として注目されている。写真1にこの配管パーツの写真を示す。GOLDEP WHITE 材を使用することにより、従来の樹脂材料をメインとするシステムに比べて、溶出するTOCは極小となり、熱殺菌直後よりハイグレードな超純水水質を得られることが期待出来る。

中圧RO膜→混床塔→非再生ポリシャ→低圧RO膜のシステムによる比抵抗値が約18 MΩ·cmの1次純水を原水として、第1図のフローシートに従って処理していく。

第1表 集積度と超純水への要求水質

Table 1 Integration level vs required ultrapure water quality

DRAM generation		64K	256K	1 M	4 M	16M	64M
Design rule	(μm)	3	2	1.2	0.8	0.5	0.35
Resistivity	(MΩ·cm)	>16~17	>17.5	>17.6~18	>18	>18.1	>18.2
Particle	>0.2 μm	<50~100	<30	<10	<1	---	---
	>0.1 μm			<30	<10~20		
	>0.07 μm				<30	<10~20	
	>0.05 μm					<20	
	>0.03 μm						<10
Bacteria	(cfu/100 mL)	<50~100	<50	<10	<1	<0.1	<0.1
TOC	(μg/L)	<200	<100	<50	<10~30	<5~10	<1
Silica	(μg/L)	<20~30	<10	<5	<3	<3	<0.2
Na	(ng/L)		<1 000	<1 000	<100	<50	<10
Fe	(ng/L)						<10
Zn	(ng/L)						<10
Cu	(ng/L)		<2 000	<1 000	<100	<50	<10
Dissolved oxygen	(μg/L)	<100	<100	<50	<50	<20	1~5



第1図 GOLDEP WHITE 製超純水装置フローシート

Fig. 1 Flow diagram of ultrapure water treatment system made of GOLDEP WHITE.

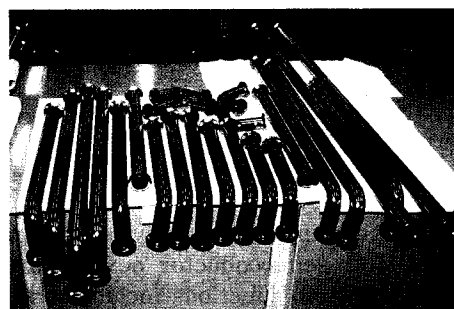
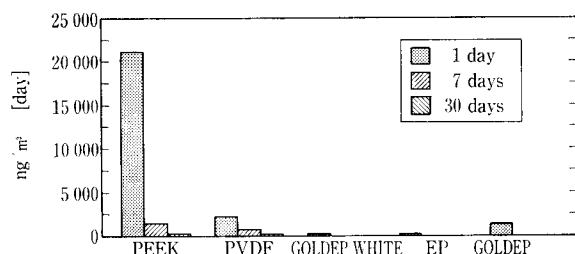


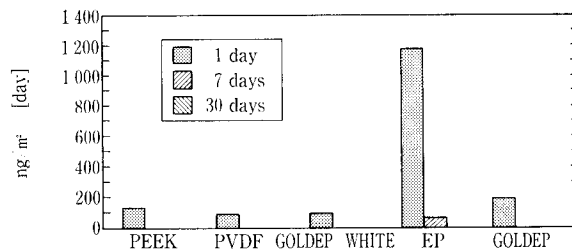
写真 1 GOLDEP WHITE の配管パーツ

Photo. 1 Pipe fittings made of GOLDEP WHITE



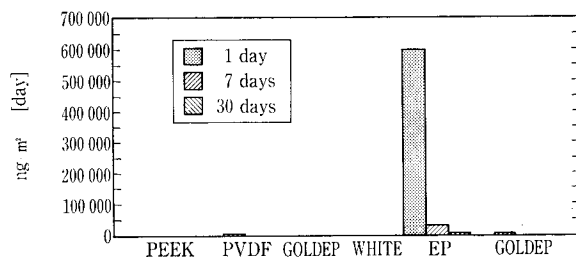
第2図 高温超純水における溶出テスト (Na)

Fig. 2 Leachout in hot ultrapure water (Na).



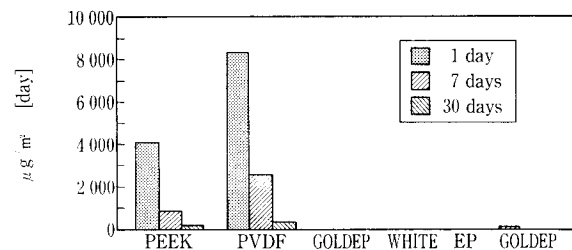
第4図 高温超純水における溶出テスト (Fe)

Fig. 4 Leachout in hot ultrapure water (Fe).



第3図 高温超純水における溶出テスト (Cr)

Fig. 3 Leachout in hot ultrapure water (Cr).



第5図 高温超純水における溶出テスト (TOC)

Fig. 5 Leachout in hot ultrapure water (TOC).

一方、使用材質面では配管等の表面処理だけでなく継手部にも注意を払い、パッキン、Oリング等は低溶出性の材質を選定し、滞留部の無い構造のものを使用している。また、当社独自の配管技術により機械的強度も十分に確保されている³⁾。

2. 1 GOLDEP WHITE の性能²⁾

2. 1. 1 GOLDEP WHITE について

ステンレス鋼を機械研磨した後、電解研磨し十分洗浄する。高温酸化雰囲気において一定時間保持させると、黄金色をした不動態被膜が形成される。これを GOLDEP と名付けた。さらに表面をエッチングすると、酸化クロム主体の不動態被膜が露出され、表面の色も黄金色が白色の金属光沢を持った表面に変化する。酸化クロム主体の不動態被膜を露出させることにより耐食性をさらに向上させること

が出来た。これが GOLDEP WHITE である。樹脂配管材にはない金属材の性質も備った GOLDEP WHITE についての主な特長を次に示す。

- ① 常温及び熱水通水時における不純物の低溶出性
- ② 耐熱性、機械的強度に優れている。
- ③ 耐オゾン性に優れている。
- ④ 電解研磨処理により、内面が滑らかである。
- ⑤ 非帯電性である。

2. 1. 2 超純水に対する耐溶出特性

SUS材質の GOLDEP WHITE, GOLDEP, EP (電解研磨) と樹脂材質の PEEK, PVDF の、高温超純水での溶出比較テストの結果を第2～5図に示す。

試験片の単位表面積当たりの溶出量を、浸漬時間を変えて比較した。SUS材質の場合、EP→GOLDEP→GOLDEP

WHITE になるにつれて金属イオンの耐溶出性は良くなっている。表面粗さはどれも同レベルだが、酸化工程→エッチング工程を経て表層の形態が変わっていくにつれて耐溶出性が向上していることになる。GOLDEP WHITE は、TOC はもちろん、金属類の溶出も、樹脂配管材同等、あるいはそれ以上に耐溶出性に優れている。

2. 2 超純水製造装置の各システム及び採用機器の紹介

2. 2. 1 TOC 分解装置

TOC は主に バクテリア の栄養源として考えられていた。しかし、ウェハー表面に付着した有機物により、有機物の下の酸化膜除去が不完全となりやすいことなどが明らかになってきている。

1 次純水装置の RO 装置により TOC 値は 30 ppb 以下まで低減されているが、さらに TOC 成分を除去するために低圧 UV 酸化装置を設置した。184.9 nm の波長の紫外線照射により TOC 成分を有機酸や CO_3^{2-} 、 HCO_3^- に酸化分解してイオン状にし、後置のイオン交換樹脂により除去する。TOC を極限まで分解させるため紫外線照射装置を 2 段階に分けて設置し、1 段目で分解しきれなかった残 TOC 成分をさらに分解する。そうすることにより、TOC 濃度を 0.5~2.0 ppb まで分解することが可能となった。

2. 2. 2 ポンプ

超純水ポンプは、モータ部と回転子部とが一体になったキャンドポンプを採用し、外気からの汚染を少なくしている。また、モーター部・軸受部の冷却と循環のために少量の吐出液が流れるが、これらの水を再度吐出水に戻すと軸受部で発生した微粒子等が混入してしまう。これらの汚染を防ぐために冷却水をブローする構造としている。

2. 2. 3 脱溶存酸素（触媒樹脂脱気器）

溶存酸素によりウェハー上に自然酸化膜が形成され、それらがデバイスの性能に悪影響を及ぼすことが言われている。また、溶存酸素を減らすことにより生菌の繁殖を抑制出来ることにも有効である。水中の溶存酸素を除去する方法としては色々あるが、本設備では低濃度まで除去可能な触媒樹脂脱気法を採用した。ほぼ飽和に近い溶存酸素濃度を超純水装置で 20 ppb 以下まで除去することが可能である。

脱溶存酸素法は、超純水中に高純度 H_2 ガスを注入して、この水素を含んだ超純水を触媒樹脂脱気器に通水す

る。パラジウム金属でコーティングされた触媒樹脂と接触させ、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応で溶存酸素を除去する方法である。 H_2 ガスは可燃性ガスのため、安全対策には十分注意しなければならない。微量の注入流量や圧力を一定にするため、マスフローコントローラーによりコントロールしている。また、 H_2 ガスが触媒樹脂脱気器入口にて完全に混合溶解するために、 H_2 ガスの注入点は超純水ポンプの入口とした。

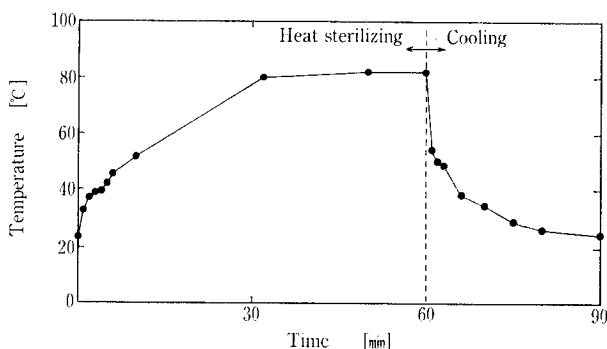
2. 2. 4 熱交換器

熱交換器はプレート型熱交換器で、熱殺菌時に高温水を供給して加熱するためのもので、通常運転時は、昇温せずに通水している。接液部は全て GOLDEP WHITE 処理している（写真 2）。

2. 2. 5 熱殺菌システム

殺菌方法として、過酸化水素・ホルマリン等による薬品殺菌等が挙げられるが、本設備では、TOC 分解装置が殺菌効果もあるため、これにより連続殺菌し、間欠殺菌法としてこの熱殺菌を採用している。全工程が自動で行われ、短時間で手軽に出来る殺菌方法である。また、薬品を使用しないため廃水処理が必要な廃液がなく、立ち上がりも非常に速い。近年、UF 等の膜の耐熱化が向上し、80~90℃ まで使用出来る有機膜が開発されてきた。それと併せて GOLDEP WHITE の耐熱性・高温超純水に対する耐溶出性が良いなどから、熱殺菌は本設備において最適な殺菌方法といえる。

熱殺菌は、ユースポイントで超純水が 2 時間以上使用されないことを確認した上、通常運転モードから熱殺菌モードにスイッチを切り換えるだけで行われる。殺菌工程（昇温）→冷却工程→循環と、タイマーにより自動的に工程が進んでいく。昇温方法は、非再生ポリシャー等の樹脂は高温に耐えられないので、ポリシャーの後に熱交換器を設け、循環している超純水を加温する。昇温時間も含めて 1 時間、80℃ で殺菌する。加温された超純水で UF 等を殺菌洗浄し、ユースポイントを廻って配管内の殺菌をする。リターン温水は冷却器で冷却してブローする。殺菌工程が終わると、熱交換器への温水の供給を停止し、熱交換器、配管等を十分冷却する。ほぼ常温に戻ってから循環運転に入る。この熱殺菌工程表（工程＋水温の変化）を第 6 図に示す。



第 6 図 熱殺菌システム

Fig. 6 Heat sterilization system.

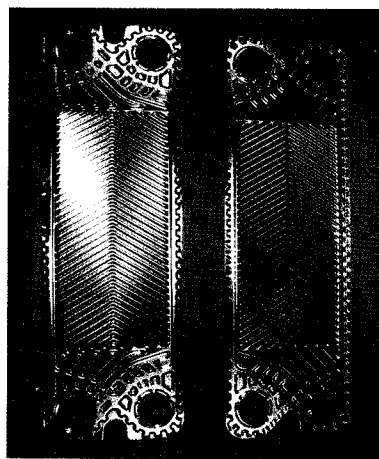
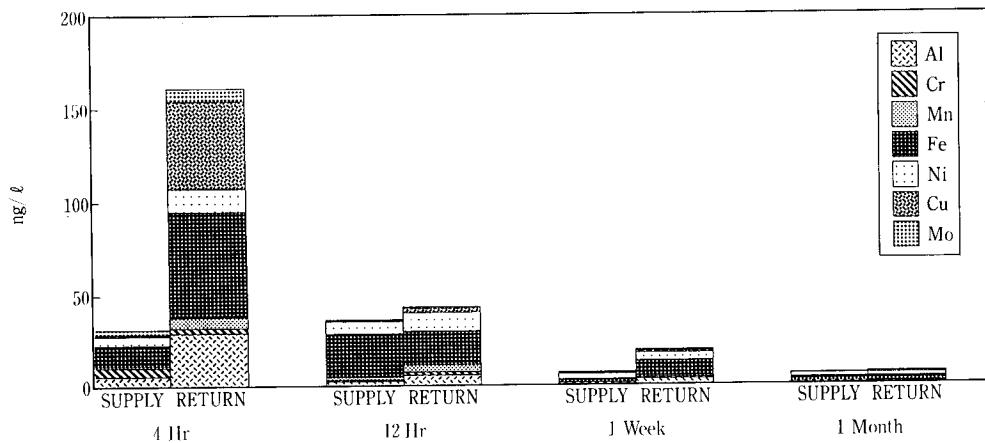


写真 2

熱交プレート
(GOLDEP WHITE)

Photo. 2

Heat exchanger plate
(GOLDEP WHITE)

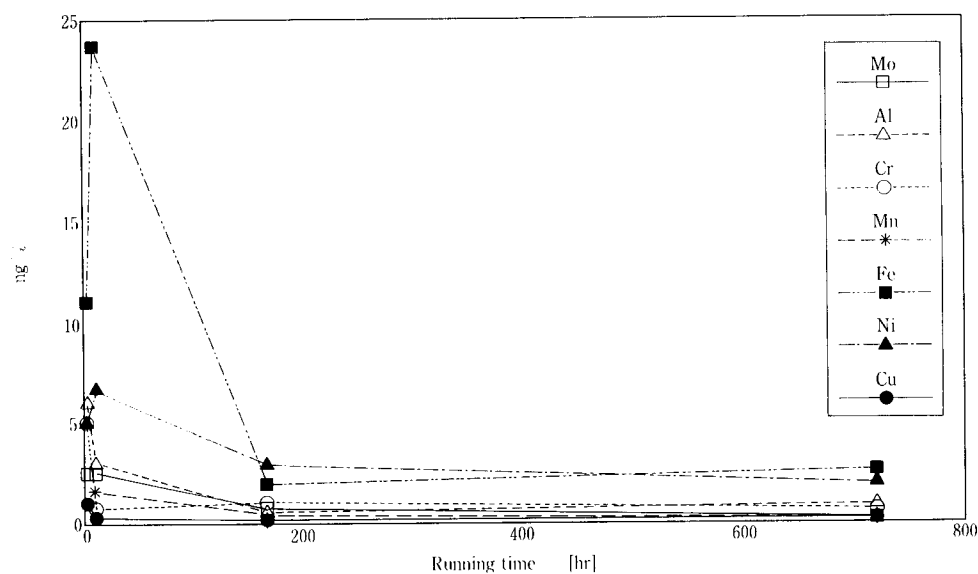


第7図

4 hr 後, 12 hr 後, 1 週間後, 1 ヶ月後の金属イオンの総溶出量

Fig. 7

Total leachout of metallic impurities (after 4 hr, 12 hr, 1 week, and 1 month).

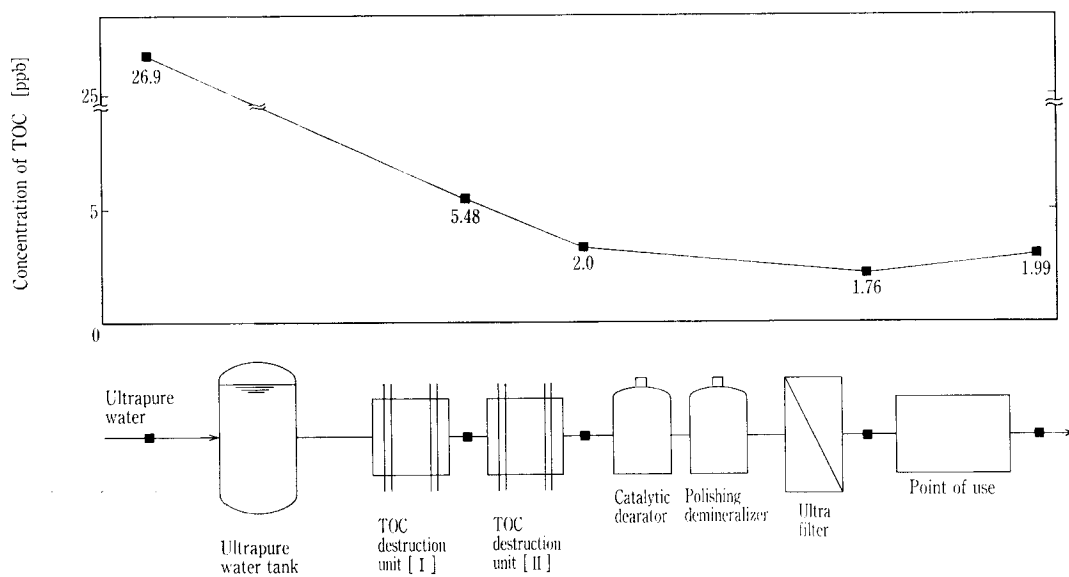


第8図

各金属イオンの溶出量と運転時間の関係

Fig. 8

Relationship between metallic ion leachout and operation time.



第9図

TOC濃度変化

Fig. 9

TOC curve

第 2 表 超純水中の微粒子数

Table 2 Particle counts in ultrapure water

Resistivity	(M Ω ·cm)	18.23
Particle	>0.2 μ m	0.04
	>0.1 μ m	0.08
	>0.08 μ m	0.4
	>0.05 μ m	
Total		0.52
Bacteria	(cfu/100 mL)	<1
TOC	(μ g/L)	0.55
Silica	(μ g/L)	<5
Na	(ng/L)	0.6
Fe	(ng/L)	1.9
Zn	(ng/L)	0.7
Cu	(ng/L)	0.2
Dissolved oxygen	(μ g/L)	3~4

3. 運転結果

第 2 表に本設備で製造された超純水の水質分析結果をまとめた。ほとんどの項目について、64 Mbit 用の要求水質に対して十分満足する結果である。

3.1 微量金属イオン分析

金属材料を超純水装置に採用する際、最も懸念されるのが金属イオンの溶出である。本装置を立ち上げて連続運転に入ってから 4 時間後、12 時間後、1 週間後、1 ヶ月後のサプライ水（ユースポイント送り）、リターン水を採水し、ICP-MS（セイコー電子工業 SPQ8000）により金属微量分析を行った。サプライからリターンまでの配管総表面積は約 12 m² である。この水質分析結果を、主な 7 金属元素について比較したので第 7、8 図に示す。第 7 図は、サプライ水とリターン水中の各元素を比較して溶出量を見る。時間経過と共に装置が立ち上がっていく様子も総イオン量でわかる。第 8 図は、サプライ水中の各元素濃度と運転時間の関係を示した。この 2 つの結果から次のことが言える。

サプライ水とリターン水中の各元素濃度の差をとって、配管からの金属イオンの溶出量を計算すると、ユースポイント配管のクリーン度としては 12 時間後には立ち上がっていると見える。しかし、サプライ水中の総イオン濃度から、装置全体として立ち上がったのは 1 週間後くらいである。1 ヶ月後の各イオンの濃度のほとんどが 1 ppt 以下と十分満足しており、GOLDEP WHITE を使用することにより微量金属イオンの溶出は非常に低レベルにおさえられていると言える。

3.2 TOC

1 次純水、TOC 分解処理後、UF 出口（ユースポイント送り）、リターン水の TOC 濃度をオンライン分析計にて測定した。第 9 図に TOC 分解処理前後の TOC 濃度の変化を示す。分析計器は、オンラインのアナテル TOC 計（A-100P SE）による。また、オフラインにても高温加圧湿式酸化法により分析した。TOC 成分が確実に分解され、TOC 濃度が減少していく様子が判る。これと同時に、TOC 分解装置後で比抵抗値が低下していたことから、TOC 成分が分解されて有機酸あるいは CO₂ 等に分解されたことがわかる。2 段の TOC 分解装置により 2 ppb 以下の TOC 値を達成した。

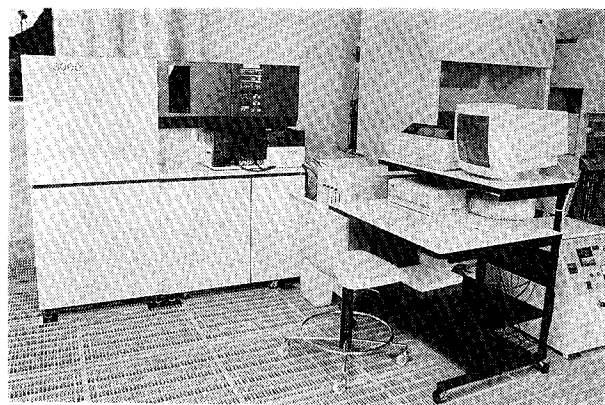


写真 3 ICP-MS (セイコー電子工業 SPQ8000)

Photo. 3 ICP-MS (Seiko-SPQ8000)

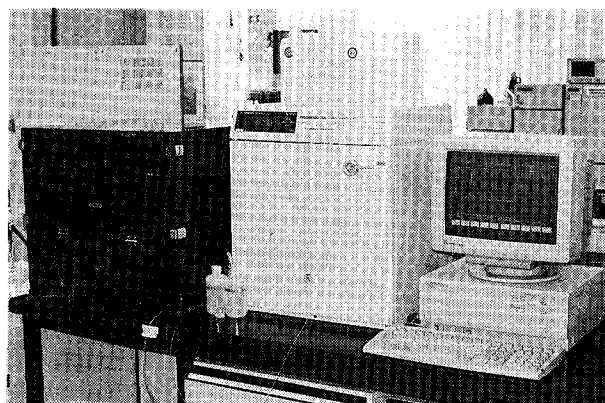


写真 4 IC (横河製 IC7000M)

Photo. 4 IC (YOKOGAWA-IC7000M)

3.3 微粒子数

測定方法は、NANOLYZER PC30 によりオンラインで測定した。評価は、15 分毎に 6 時間連続でカウントし、平均した。本計器の粒径測定限界は 0.08 μ m であるが、0.03 μ m まで測定可能となる今後の分析機器の精度の向上が待たれる。

3.4 生菌

生菌が存在すれば、それは微粒子としてもカウントされ、栄養源があれば増殖していく。増殖を防ぐためにも TOC、溶存酸素の除去等は重要な問題である。本装置の TOC 分解装置が殺菌の効果もあるため、増殖は抑えられている。また、熱殺菌システムの導入により、殺菌が容易に出来るようになったため、バクテリアフィールドモニター法にて数サンプルとってコロニーカウントして平均すると、1 個 / 100 cc 以下という結果である。

3.5 溶存酸素

理論量よりやや過剰の H₂ ガスを注入することにより、8 ppm あった溶存酸素を 3~4 ppb まで除去することが出来た。除去が不十分で、溶存酸素が高濃度となった場合は溶存酸素計にて検知され、警報を発するシステムになっている。余剰水素が存在した場合も、溶存水素計にて検知され、警報を発する。

4. 超純水分析技術の紹介

当社では、超純水の製造技術だけでなく、微量分析技術

についても常に微量分析精度の向上を計って研究開発している。今回の報告の分析方法についていくつかの例を紹介する。

4. 1 サンプルング要領

クリーンルーム内で洗浄したテフロン製の継ぎ手とチューブをサンプル口につなぎ、十分な流量でフラッシングする。その後、サンプルングマニュアルに従い、手袋、上着、帽子、マスクを着用して環境からのコンタミネーションを極力少なくする方法でサンプルングする。

4. 2 微量イオン

微量金属イオンを分析するのに ICP-MS (写真3) を使用する。原理は、高周波誘導結合プラズマをイオン源とし、試料中の金属元素をイオン化し、検出器に質量分析計を用いて測定する。この機器は、元素分析において最も高感度な機器であり、検出下限は一般的にシングル ng/l まで多元素同時に分析出来る。しかし、本設備で製造される超純水のグレードは、この機器の測定限界を越えた水質であるため、機器のみによる定量分析は不可能である。

当社では、このグレードの水を分析するために、クリーンルーム内で、前処理として試料を蒸発濃縮した後、ICP-MSを用いて分析し、より低濃度の分析が可能な技術を確認した。

また、非金属の陰イオン類の分析はイオンクロマトグラフ法 (写真4) により分析を行っている。

4. 3 TOC

TOC分析計は、紫外線照射や加熱あるいは酸化剤の添加などを行い、有機物を CO_2 に酸化変換し、 CO_2 を定量してTOC濃度を求める。これらの方法では、分解されにくい有機物が多く存在すると正確な測定が出来ない等の問題点があった。このうちの乾式法で 50 ppb、湿式法だと定量下限は 10 ppb と言われている。

当社では、どのような有機物が存在していても効率よく分解し、計測出来る高温加圧湿式酸化法によるTOC分析器 (写真5) により、定量下限1 ppb までの測定技術を確認した。

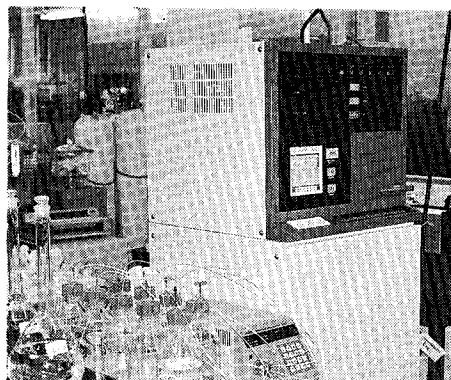


写真5 TOC分析器 (TOKICO TOC1000)

Photo. 5 TOC automatic analyzer (TOKICO-TOC1000)

む す び

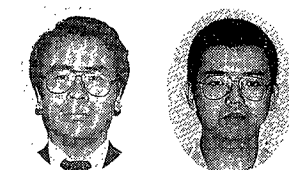
本装置は、次世代の半導体製造にも対応出来る超純水装置を目的としてつくられた。現在のところ、水質は64 Mbit 向けの超純水として十分満足されている。実際の製造現場で使用されている本装置の今後のデータをフォローしていくことにより、本システムの水質経緯を把握するとともにさらなるシステム改善に役立てたい。さらに水質のグレードアップを計るためには、除去技術は勿論、系内よりの汚染を防止する目的で配管材料よりの溶出の低減、継ぎ手部よりの発塵防止といった技術等の課題はまだたくさんある。一方分析技術については、分析限界の低下にともない、サンプルング時の環境からの微量の汚染が無視出来なくなってきたため、サンプルング方法、容器、輸送方法も含めた分析技術の精度向上が必要である。

〔参考文献〕

- 1) 牛越健一ら, ウルトラクリーンテクノロジー, Vol. 3, No. 1 (1991) p. 57
- 2) 杉澤政宣, 牛越健一, 神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 2 (1992) p. 30-33
- 3) 梶山吉則, 佐藤栄祐, 神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 2 (1993) p. 25-29

アルミニウム溶解炉塩素精錬排ガス向け IWS (イオンスクラバー) の実績紹介

An IWS (Ion Scrubber) for the Treatment of Exhaust Gases and Fumes Generated in Aluminium Melting Furnaces



(気)生産部 技術第1課
小 出 鉄 一
Tetsukazu Koide
服 部 孝 弘
Takahiro Hattori

Shinko Pantec delivered an IWS (ion scrubber) in February 1994 to an aluminium manufacturer. The delivered IWS, Model #3000, is the largest of its kind and is intended for the removal of exhaust gases and fumes which are generated in the aluminium melting furnace during the chlorine refining process.

Presented in this paper is an outline of the IWS, which has been operated satisfactorily since the end of February 1994.

ま え が き

工場等による大気汚染が社会的に問題となって久しいが、地域的には工場周辺に住宅地が密集している場合も数多く見られ、大気汚染についての人々の関心がますます高まってきている。特に、工場の煙突から排出されるガスが、煙（ダスト、ヒューム及びミスト）として目視により確認される場合は、大きな問題となる。このような状況のもとで当社は、高効率の集塵、有害ガス除去装置である湿式のIWS（イオンスクラバー）を製造販売しており、1994年2月に最大級のIWSを納入した。

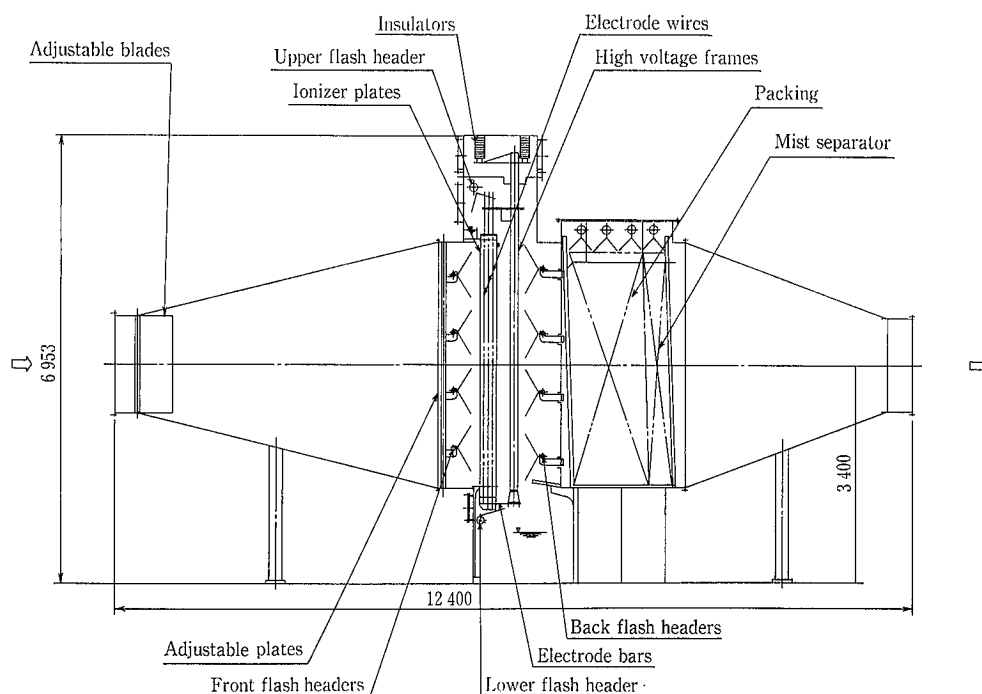
その納入先ではアルミニウムの製造を行っており、その一工程であるアルミニウム溶解炉での塩素精錬において、ヒューム及び有害ガスが発生する。それらを同時に除去す

ることを目的として、IWSを納入したが、本装置は1994年2月より連続運転に入り、現在順調に稼働している。

本稿では、そのIWSの概要を紹介する。

1. アルミニウム溶解炉塩素精錬工程からの排出ガス

溶解炉にて塩素により精錬を行うと、ヒューム（Al, Fe, Mgの塩化物及び酸化物）及び有害ガス（Cl₂, HCl）が発生する。また排ガス中にヒュームが含まれることにより、煙として目視される。現在9台の溶解炉が稼働しているが、それらが順々に精錬を行っており、1回の精錬工程は15~20分である。精錬は単独炉で行われる場合と複数炉で同時に行われる場合とがあり、重複運転は最大3炉までとなるよう制御されている。



第1図 #3000 IWS断面図
Fig. 1 Sectional view of #3000 IWS

装置の概要

IWSは集塵と有害ガスの除去を同時に行うことが出来る装置であり、第1図にIWSの断面図、第2図に装置全体のフローを示す。溶解炉より排出されるガスは、充填塔入口のプレクーラー部で循環液と直接接触することにより、断熱飽和温度まで冷却され、充填塔へ入る。充填塔内では循環液により洗浄され、ヒューム及び有害ガスの一部が除去された後、IWSに導入される。IWS内ではヒュームが高電圧イオン化部で荷電され、充填部において循環液と接触し有害ガスとともに除去、洗浄される。

IWS入口のコーン部分には、ガスを均一に分散させるために、整流ガイドが取り付けられている。さらにコーン部分と本体の間には多孔板が設置されており、高電圧イオン化部ガス通過断面の流速の均一化を図っている。

高電圧イオン化部は、イオナイザープレート、放電線及び高圧電源装置にて構成されている。30 kVの直流高電圧によりコロナ放電を発生させヒュームを荷電させている。イオナイザープレートは、その頂部から循環液を連続的にオーバーフローさせて、その表面に濡れ壁を形成し、ヒュームならびに析出物が付着成長しない構造となるよう工夫されている。

充填部は、充填材、散水装置、ミストセパレーターで構成されており、充填材上部より循環液をスプレーすることにより気液接触させ、ヒュームと有害ガスを同時に除去する。有害ガスの吸収除去のために循環液に NaOH 水溶液を自動注入している。

IWS内部には充填材を洗浄するために洗浄配管を設置している。洗浄は定時刻に自動的に開始し、終了後通常運転に復帰する。また、オペレーターの判断により、任意の

時刻に洗浄を行うことも可能であり、押しボタンスイッチ一つで自動的に洗浄を開始出来る。

循環液は充填塔より連続的に抜き出し、減少分はレベル計のコントロールにより、IWSの循環液を補給する。IWSの循環液の減少分は工水を補給する。抜き出された循環液は沈殿槽に入り、沈殿槽下部より、固形分の多い濃縮液を連続的に抜き出し、排水処理設備へ排出する。沈殿槽上部の上澄水はIWS循環へ戻し、排水量を出来る限り少なくしている。

ガス量は、排風機のモーターの回転数を、インバーター制御により変化させて調節している。全ての溶解炉における精錬状況をシーケンサーに取り込み、精錬待機中、1炉での精錬、2炉以上での精錬と3段階に分けてガス量を調節し省エネ対策を行っている。

循環槽の液位、循環液の pH 等は、すべて運転に適した量に保つよう自動的に調節される。安全対策として、装置

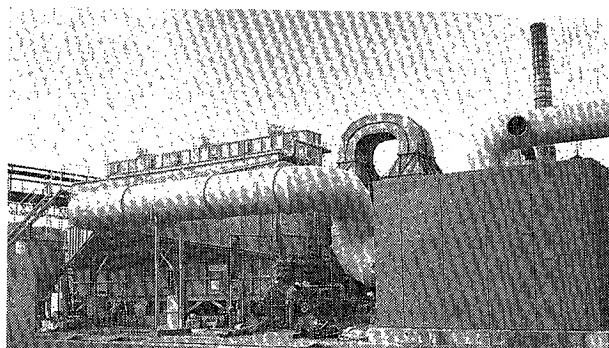
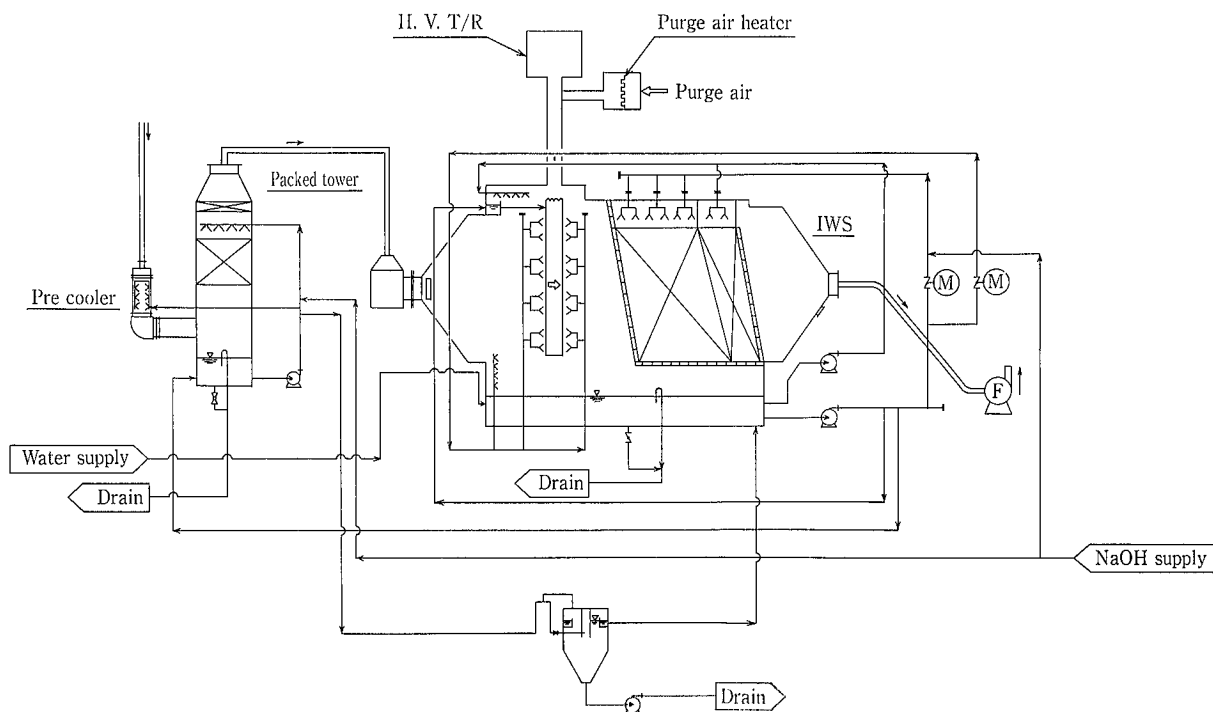


写真 1 IWS装置外観

Photo. 1 Outside view of the IWS



第2図 #3000 IWSフローシート

Fig. 2 Flowsheet of #3000 IWS

内の静圧がその耐圧にまで達すると、排風機が自動停止することになっている。また、充填塔内に流入するガス温度が高くなると、IWSの荷電がOFFとなり、それと同時に緊急水弁が開き、ガスを冷却するシステムとなっている。

装置全体は自動シーケンスを組み込んでいるため、押しボタンスイッチ一つで一連の動作及び運転、停止を行うことが出来る。

3. 納入装置仕様

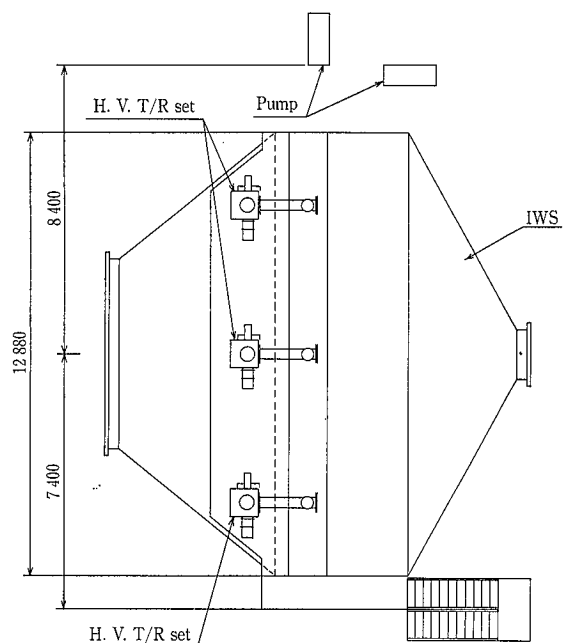
納入装置の外形図を第3図に示す。また、設計条件及び仕様は次の通りである。本装置を設計するに当たっては、パイロットテスト機（型番 #40）によるテストを実施し、テストデータを基に最適設計を行った。

3.1 設計条件

処理ガス量	1 200 m ³ N/min・wet
処理ガス温度及び湿度	100 °C(max), 3 vol%
入口ヒューム濃度（充填塔入口）	150 mg/m ³ N・dry
（Al, Mg, Fe の合計, 2 炉同時運転時）	
出口ヒューム濃度（IWS 出口）	2 mg/m ³ N・dry 以下
（1 炉運転）	
5 mg/m ³ N・dry 以下	
（2 炉同時運転時）	
入口 HCl 濃度（充填塔入口）	max 2 000（平均400）mg/m ³ N・dry
出口 HCl 濃度（IWS 出口）	10 mg/m ³ N・dry 以下
入口 Cl ₂ 濃度（充填塔入口）	max 500（平均100）mg/m ³ N・dry
出口 Cl ₂ 濃度（IWS 出口）	1 ppm 以下
排水量	0.8 m ³ /hr
排水水質	pH 10~11
	SS 4 900 mg/ℓ
塩濃度	1 %（NaClO 0.12 %）
圧力損失	70 mmAq（充填塔～IWS～排風機）
洗浄液質	NaOH 水溶液
薬品注入方式	pH 計による ON-OFF 制御

3.2 装置仕様

IWS	型番 #3000 1 台
	12 400 L×12 880 W×6 500 H
充填塔	型番 VSP350(0) 1 台
	φ3 500×6 050 H
プレクーラー	1 000L×3 100W×2 500H
沈殿槽	φ2 000×3 500 H 1 台
直流電源装置	30 kV×280 mA×3 台
排風機	1 500 m ³ N/min×550 mmAq×250 kW
IWS 循環ポンプ	5.4 m ³ /min×20 mAq×30 kW
IWS 洗浄ポンプ	3.3 m ³ /min×20 mAq×18.5 kW
充填塔循環ポンプ	3.7 m ³ /min×17 mAq×18.5 kW
沈殿槽引抜ポンプ	20 ℓ/min×10 mAq×0.75 kW
薬注ポンプ	7 ℓ/min×30 mAq×0.2 kW—2台



第3図 #3000 IWS外形図
Fig. 3 Outside view of #3000 IWS

現場操作盤	2 500 L×800 W×2 000 H	1 面
排風機盤	2 000 L×800 W×2 000 H	1 面

3.3 IWS主要部材材質

本体	FRP
イオナイザープレート	SUS316L
放電線	ハステロイC
内部金物	SUS316
充填材	PP
ミストセパレーター	PP
内部配管	FRP, PVC
外部配管	FRP, PVC
スプレーノズル	PP, テフロン
階段及び歩廊	SS400（塗装処理）

3.4 充填塔主要部材材質

本体	FRP
充填材	PP
ミストセパレーター	PP

第 1 表 性能テスト結果

Table 1 Result of performance test

Item	Measured value	
	Packed tower inlet	IWS outlet
Concentration		
fume (mg/m ³ N)	127.9	4.2
HCl (ppm)	450	1
Cl ₂ (ppm)	200	1
Gas quantity (m ³ N/min, wet)	—	1 190

第 2 表 パイロットテスト結果

Table 2 Result of pilot test

Item	Measured value	
	Packed tower inlet	IWS outlet
Concentration		
fume (mg/m ³ N)	152.0	3.62
HCl (ppm)	250	<1
Cl ₂ (ppm)	110	1.0
Gas quantity (m ³ N/min, wet)	—	23.0

散水管

スプレーノズル

FRP

メラミン樹脂

4. 運転結果

1994年2月より運転を開始しているが、その性能テストの結果を第1表に示す。ヒュームの濃度は、排ガスを洗浄びん中の弱酸溶液に通すことにより捕集される Al, Fe, Mgの合計値とした。HCl, Cl₂ 濃度は検知管により測定した。この表により、設計条件をほぼ満足しているといえる。

また、パイロットテスト時のデータを第2表に示す。これと比較すれば、テスト時とほぼ同じ性能が出ていることがわかる。

また、IWSは、運転中煙が目視されない状況からもヒューム除去に効果があることが確認された。精錬中にIWSの荷電をOFFにした場合の煙の状況を写真2、IWSの荷電をONにした場合の煙の状況を写真3に示す。

IWSの荷電をOFFにした場合は、煙がはっきりと目視されるが、IWSの荷電をONにした場合は煙は見えないか、かすかに見える程度となった。

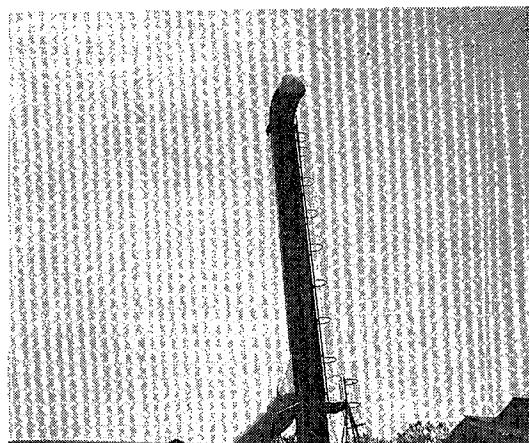


写真 2 IWS 荷電OFF時の煙の状況

Photo. 2 Smoke from the IWS (electric charge turned off)

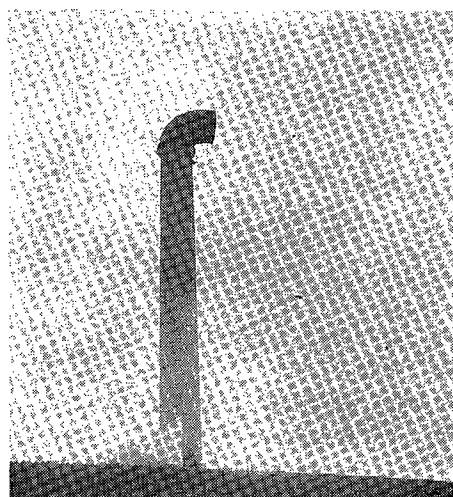


写真 3 IWS 荷電ON時の煙の状況

Photo. 3 Smoke from the IWS (electric charge turned on)

む す び

今後とも、地球環境保全に対するニーズがますます大きくなると考えられるが、本装置はそれらのニーズに十分対応するものと確信している。

本稿がユーザー各位の排ガス処理装置を選定される際のご参考になれば幸いである。

社内ニュース TOPICS

吸着材併用型効率生物脱臭装置 B-D Oシステム

(社)日本機械工業連合会主催 第14回優秀省エネルギー機器表彰受賞

1994年2月23日、(社)日本機械工業連合会が主催する第14回優秀省エネルギー機器表彰が東京・キャピトル東急ホテルで行われ、受賞した14件の1つに当社の「吸着材併用型生物脱臭装置(商品名 B-D O [ビードゥー])システム」が選ばれた。

同制度は、1980年より国の省エネルギー推進政策に呼応して、機械工業の立場からこれを推進するため、省エネルギー効果が著しい優秀機器を開発し、それを実用化した企業を表彰する制度である。当社は第6回に「PANBIC」が受賞して以来2度目の受賞である。

今回受賞の「B-D Oシステム」とは吸着材に生物付着担体を用い、吸着材に吸着された悪臭成分を自然界に生育する生物により分解無臭化させる脱臭方式である。

微生物を付着させた吸着材を上下二段に充填したリアクター部と、処理水を散布する散水設備、活性炭の吸着塔で構成されており、悪臭は上部から下部に向け通気され、物理化学作用と生物反応作用を利用して処理する。

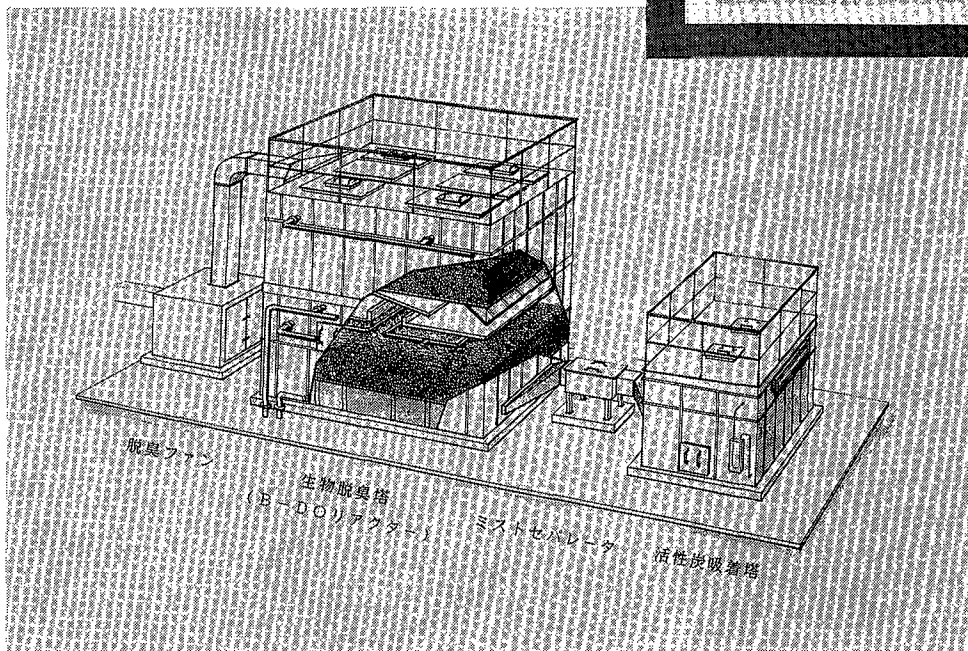
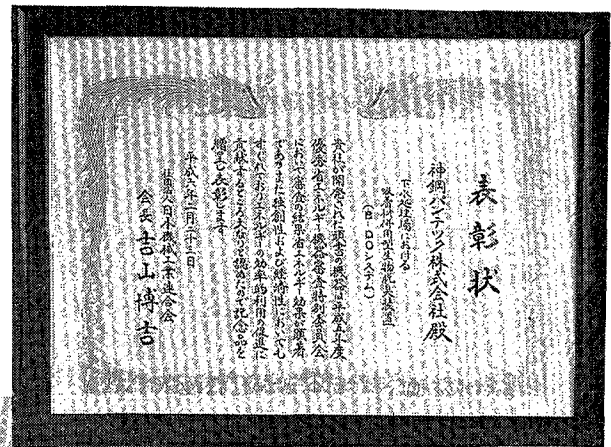
薬品等も使用しないため維持管理が容易であり、吸着材を併用しているため、土壌法に比べ約20倍の高速で脱臭が可能である。

吸着材は生物学的に自己再生するため運転費も安価で、薬液を使った洗浄法に比べてポンプ等の動力を含めたエネルギー消費量を2分の1に、ランニングコストを半分以下に低減する。

今回の表彰は、運転経費が安価で、かつ維持管理が容易であることが評価されたものである。

近年、下水処理場周辺の宅地化の進行に伴い、臭気は重要な問題となりつつある。

当社では今回の受賞を機に、下水処理場、地域し尿処理施設を中心に積極的な販売活動を開始している。



B-D Oシステム鳥観図

ISOに基づいたラインアップで化学産業発展をサポートする

Shinko Pantec assists Chemical industries to develop with a line up of various types of tank containers to be built on the ISO Codes

神鋼パンテックは、液体、液化ガスのあらゆる物流ニーズに立脚したISO（国際標準化機構）に基づいたタンクコンテナ（TC）のラインアップを図っている。国内外の関係基準・法規に適応した設計、生産からメンテナンスまでタンクコンテナに関わるハード、ソフト両面にわたる技術力には定評がある。同社は液体、液化ガスの国際物流の担い手であるタンクコンテナを通じて化学産業発展を強力にサポートしている。

同社は国内最大手のタンクコンテナメーカー。1974年にドイツのW&W社と技術提携を結び、化学工業用機器装置で培った製造技術、耐食ライニング技術を活用してタンクコンテナを事業化した。また1992年3月には播磨製作所（兵庫県加古郡播磨町）に生産拠点を移管、最新鋭設備による製造体制を整え、高品質なタンクコンテナを世に送り出している。

タンクコンテナは液体、液化ガスの合理的、効率的な陸海一貫輸送手段。国際間物流はさることながら日本国内でも今後、使用拡大が期待されている。しかし合理的、効率的な輸送手段である半面、国際的な規格、基準に合致することが不可欠で、各国の法規、規格などに精通、これに対応した設計が要求される。

現在、同社は高危険物用「IMOタイプ1」（下部排出型、上部排出型）、低危険物用「同タイプ2」、常温液化ガス用「同タイプ5」をベースに加熱装置付き、特殊（耐食）ライニングタイプなど内容物、用途に合わせた幅広い品揃えを行っている。とくに液体危険物向けに高い実績を誇つほか、代替フロンなど特殊用途、物流単位的大型化に対応した製品開発に意欲的に取り組んでいる。

また、これまでの国内トップメーカーとしての実績を背景とした各種輸送関連法規、規格に対応したタンクコンテナづくりも同社ならではの技術力。国際物流関連ではコンテナの安全規格（CSC）といった一般海上コンテナの型式承認からIMDG CODO（危険物輸送に関する国際規格）、49CFR（危険物輸送に関する米国規格）、RID

/ADR（危険物の欧州道路、鉄道輸送協約）、FRA（米国鉄道輸送関連法）、AAR（米国鉄道協会規格）、CTC（カナダ輸送委員会規格）などに合わせたタンクコンテナを迅速に供給することができる。さらに国内危険物輸送関係証明書など国内関連規格、法規にも熟知している。

このほか、メンテナンスでは法定定期保守点検にも対応した万全な体制を確立、ユーザーからの評価も高い。今後、液体、液化ガス物流手段としてタンクコンテナの活躍の場が広がることが見込まれる。同社は多種多様なユーザーニーズに応じたタンクコンテナの開発に力を注ぎ、同事業の拡大を図っていく考えである。

（'93.12.11 化学工業日報）

混合可能粘度は水の3百万倍以上

神鋼パンテック

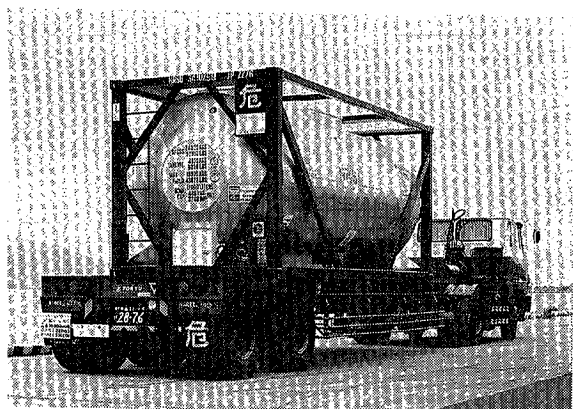
A new ribbon impeller, "LOGBORN", able to mix viscoas materials up to 3,000 Pa·s with much improved efficiency

産業機器メーカーの神鋼パンテックは、高粘度の液体を効率よく攪拌する高粘度攪拌翼「ログボーン」を開発、販売を始めた。

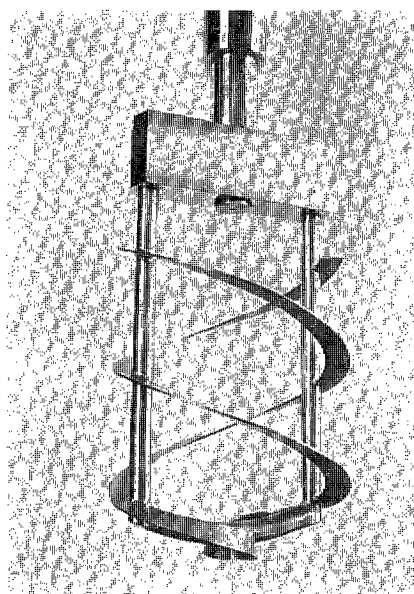
翼の回転を促進する二本のフレームにリボン状の翼を巻き付けたリボン翼構造。従来の攪拌軸の代わりに、翼の最低部に渦巻き状のボトムリボン翼を採用したのが特徴。液体の中心部と低部の混合不良などを解消した。混合可能粘度は水の300万倍の毎秒3000パスカル以上を実現。品質向上や処理時間短縮などが可能となった。

攪拌装置の価格は、容量30立方メートルの場合、1基当たり5千万円から1億5千万円程度。

（'93.11.8 日本工業新聞）



20フィートタンクコンテナ、IMO1
20' TANK CONTAINER, IMO1



高粘度攪拌翼「ログボーン」
High viscosity mixer "LOGBORN"