

## 目次

## CONTENTS

- |    |  |  |
|----|--|--|
| 1  | 最新のウェット洗浄プロセスによるシリコンウエハ表面からの有機物除去              | Organic Contaminants Removal from Si Water Surface by an Advanced Wet Cleaning Process                                     |
| 6  | PSミキサーのスケールアップ                                 | Scaling up of the PS MIXER   |
| 10 | ヤコブソンミルの基本性能とその適用例                             | The Grindability of JACOBSON MILL and Its Application  |
| 14 | ガラスライニング缶ジャケットへの無電解Niめっきの適用                    | Application of Electroless Plating to Glass-Lined Vessels  |
| 21 | BCFによるDMSO含有廃水の処理                              | Treatment of Wastewater Containing DMSO -Biological Contact Filter   |
| 26 | 精密ろ過膜の浄水処理への適用                                 | Application of Microfiltration to Drinking Water Treatment   |
| 34 | 水道水質の水質基準対応分析技術(Ⅱ)<br>—PT-GC-MSによる揮発性有機化合物の分析— | Analytical Technique Conforming to Drinking Water Quality Standards(Ⅱ)<br>—PT-GC-MS Method for Volatile Organic Compounds— |
| 40 | 冷却塔用FRP製ファン・スタックの動的振動特性について                    | The Dynamic Vibration Characteristic of FRP Fan Stacks for Cooling Towers  |
| 45 | 部品管理と手配システム                                    | Parts Management and Issue System  |
| 50 | 社内ニュース   | TOPICS   |



### 〈写真説明〉

当社は1994年3月、東京ガス(株)新宿新都心地域冷暖房センターに冷凍設備能力7,000冷凍トン相当(5,024m<sup>3</sup>/h)の鋼製重層式冷却塔を納入した。この地域冷暖房用設備は、東京都庁等の超高層ビル群に冷温熱を供給するもので、Ⅱ期工事によってⅠ期工事分と合わせ冷凍設備能力は59,000冷凍トンに増強され、名実ともに世界最大規模の地域冷暖房設備となった。これらの冷却塔がその役割の一翼を担っていることはいうまでもない。

この地域冷暖房センターに隣接して超高層ビルである“新宿パークタワー”が建設されているため、この冷却塔には低騒音対策、白煙防止対策はもとより周囲の景観への配慮がされている。

In August of 1994 Shinko Pantec delivered a double deck type 7,000 RT(5,024 m<sup>3</sup>/h) steel cooling tower to the Shinjyuku New Midtown District Heating and Cooling (DHC) Center of Tokyo Gas Co., Ltd.

This DHC system is used for district heating and cooling of a host of superhigh-rise buildings such as the Tokyo Metropolitan Government Office and others. By the second term construction works, the capacity of the cooling facilities was increased to 59,000 RT, including the capacity achieved by the first term construction works, thus the world's largest scale DHC facilities have been materialized in reality as well as in name.

It is needless to say that our cooling tower is performing a part role of these DHC facilities. Preserving the beauty of the surrounding view has been considered in the design of the cooling tower, to say nothing of low-noise and plume abatement measures, since the “Shinjyuku Park Tower,” a superhigh-rise building, had already been built adjacently to the District Heating and Cooling Center.

# 最新のウェット洗浄プロセスによる シリコンウエハ表面からの有機物除去

## Organic Contaminants Removal from Si Wafer Surface by an Advanced Wet Cleaning Process



技術開発本部  
安井 信 一  
Shinichi Yasui



東北大学工学部 電子工学科教授  
大見 忠 弘  
Tadahihiro Ohmi

The Ozonized Ultrapure Water cleaning has been gaining increasing attention as an organic removal method to replace the SPM ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 wt%):  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 wt%) = 4:1) cleaning. This method features not only the capability to perform a low-temperature treatment but also various other advantages: better operability, no need for chemical waste processing, and realization of a closed system.

Meanwhile, the Dynamic Spin Cleaning System is also attracting increasing attention as it can overcome various problems which the conventional Static Batch Cleaning System is facing: to prevent cross contamination, to reduce chemical consumption, to shorten cleaning time, and to suppress native oxide growth.

An Advanced Cleaning Method which combines the spin cleaning method and ozonized ultrapure water has been found. It features a much higher cleaning efficiency than the conventional method, suppressing native oxide growth and realizing perfect organic contaminants removal in a short time.

### ま え が き

近年、SPM(硫酸/過酸化水素)洗浄に取って替わる有機物除去法としてオゾン添加超純水による洗浄が注目され、その有効性が見い出されてきている。この洗浄法においては、洗浄プロセスの低温化、操作性の向上、廃液処理の不要化、クローズドシステムの実現をも可能とすることが出来る。

一方、ダイナミックなスピニング法は、現在一般的に用いられているスタティックなバッチクリーニング法において問題となっているクロスコンタミネーション、薬液使用量の低減化、洗浄時間の短縮化を解決し、さらには自然酸化膜の生成を抑制することが可能であるという点から注目されつつある。

スピニング法とオゾン添加超純水とを組み合わせた新しい洗浄法は、従来法に比べてはるかに優れた洗浄能力を有し、自然酸化膜の生成を抑制しつつ、短時間でウエハ表面から有機物を完全に除去することが明らかにされた。

### 1. 有機物の影響と除去方法

ウエハ表面から除去しなければならないコンタミネーションの1つとして有機物汚染がある。汚染源としてはクリーンルーム内の空気、ウエハキャリア、ウエハボックス、薬品、洗浄道具等、多種多様に渡るものと考えられている。

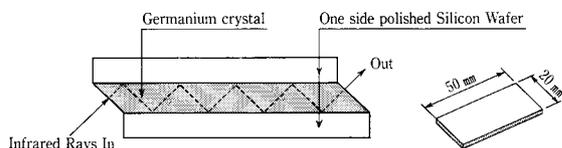
ウエハ表面に物理的に吸着する有機物分子はパーティクルあるいは薄膜状で表面を覆い、洗浄薬液との接触を遮るために洗浄効率(メタル、パーティクル除去)の低下、表面の不均一なエッチング、その他、エピタキシャルシリコン層の成長や、ゲート酸化膜のブレイクダウン特性等に悪影響を与えることが知られている。従って、ウエハ表面上の有機物除去は洗浄工程においてまず最初に完璧に行わなければならないことが言われている。<sup>1)</sup>

現在、ウエハ表面からの有機物除去(酸化分解)においては濃硫酸に過酸化水素を添加し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の高温で処理を行うSPM洗浄法( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=4:1$ )が用いられている。しかしながら、この洗浄法は高温処理であるために操作性が悪く、コスト的にも多大な廃液処理を必要とすること。また、クリーンルームへの負担、環境への影響を考えた場合、問題点が多いと考えられている。

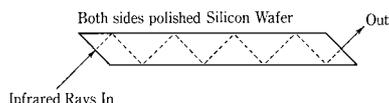
近年、SPM洗浄法に取って替わる有機物除去法としてオゾンガスを超純水に溶解させたオゾン添加超純水による洗浄法が注目され、その有効性が見い出されてきている。<sup>2)</sup>この洗浄法においては、洗浄プロセスの低温化、操作性の向上、廃液処理の不要化、クローズドシステムの実現を可能とすることが期待されている。本稿では、オゾン添加超純水を用いたウエハ表面からの有機物除去について紹介する。

## 2. オゾン添加超純水の調整

極微量のコンタミネーションを問題とするウエハ・デバイス製造ラインではオゾンガス中に含まれる金属、パーティクル、窒素酸化物等が障害となる。また、オゾンガスをウェットプロセスで利用する場合、発生させたオゾンガスを効率よくかつ安定して超純水に溶解させる技術が必要とされる。最近、これらの問題に対して固体電解質と金属酸化触媒を利用し超純水を直接電気分解することによって高純度のオゾンガスを発生させる技術と、ガス透過膜を通じてオゾンガスを超純水に効率よく溶解させることが出来る技術が開発された。この方法によって調整されたオゾン添加超純水は、不純物濃度が超純水とほぼ同等レベルであるという特長を持つことからウエハ表面の有機物除去を目的とした洗浄に応用することが可能となっている。しかしながら、この場合調整されたオゾン添加超純水をユースポイントへ安定供給するためには、配管材料の耐オゾン性についての十分な検討が必須となる。



Silicon Wafer = Sample, Germanium crystal = Prism



Silicon Wafer = Sample = Prism

第1図 FT-IR-ATR 法  
Fig. 1 FT-IR-ATR Method.

## 3. 有機物除去評価例

### 3.1 評価方法

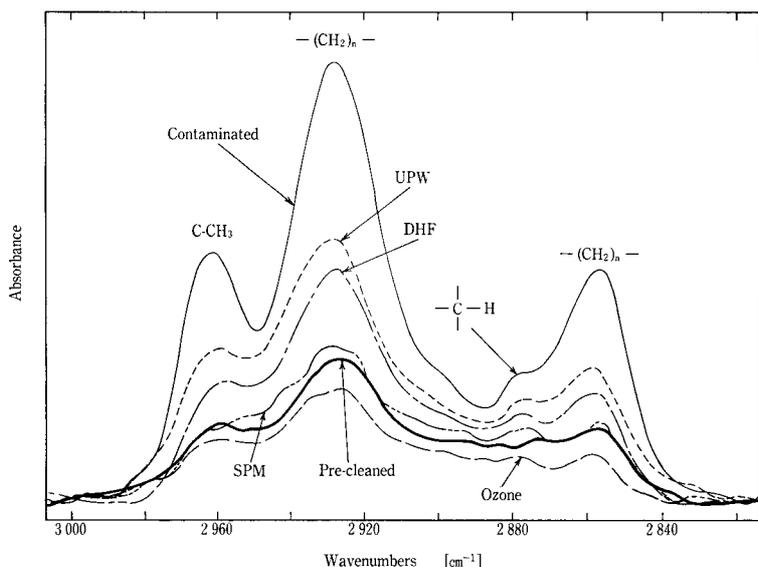
模擬有機物を用いた洗浄評価実験には、ウエハへの薬液の濡れ性を向上させるためにデバイス製造プロセスに広く応用されている界面活性物質がよく用いられる。

有機物は、親水性-疎水性、揮発性-不揮発性、イオン性-非イオン性といったカテゴリーに分類することが出来るが、清浄なベアウエハ(酸化膜:  $\text{SiO}_2$  の無い Si が露出したウエハ)は疎水性であることから、一般的に疎水性でかつ揮発性の低いものがベアウエハ表面に吸着した場合、これらの除去が困難であると考えられている。

一方、ウエハ表面の有機物の評価には接触角法といった簡便な手法がよく用いられているが、測定対象物の表面状態による値のばらつき、ウエハ上でベアウエハと同じ接触角を示す有機物が存在することから、最近、FT-IR-ATR法が用いられるようになってきている。ATR法には、ゲルマニウム等のクリスタルをプリズムとして用いる場合と、サンプルであるシリコンウエハ自体をプリズムとして用いる場合があるが、評価の目的によって使い分けられている(第1図)。

### 3.2 オゾン添加超純水の洗浄効果

第2図は、有機物汚染させたウエハ(Contaminated)を超純水洗浄(UPW)、0.5 vol% 希フッ酸溶液洗浄(DHF)、硫酸/過酸化水素洗浄(SPM)、10 ppm オゾン添加超純水洗浄(Ozone)それぞれにより洗浄後、ウエハ表面をFT-IRで観察を行い洗浄薬液による除去効率の比較を行った結果の1例である。洗浄方法は、従来法であるバッチクリーニング法(浸漬法)が用いられている。Pre-cleaned というのは、有機物汚染させる前のウエハでウエハメーカーより受取後、前洗浄(SPM洗浄×2回)のみを行った清浄なウエハのスペクトルを示している。



第2図 洗浄薬液による除去効率の比較  
Fig. 2 Comparison of removal efficiency by various Batch treatments.

図中、有機物中の  $-(CH_2)_n-$ 、 $C-CH_3$ 、 $-C-H$  の吸収ピークが観察されている。また、ウエハに吸着した有機物は、超純水や希フッ酸洗浄によってはその除去は困難であるが、SPM、オゾン添加超純水洗浄によっては可能であること、さらに10 ppmまで濃度を上げることによって常温のオゾン添加超純水は、SPM洗浄 ( $100^\circ C <$ ) と比較してなら遜色ない除去効率を有することが確認される。

### 3.3 有機物除去メカニズム

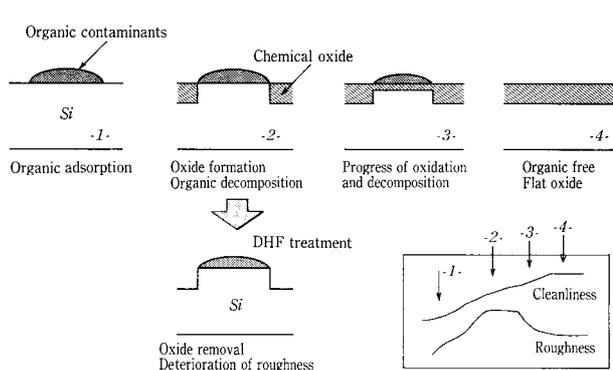
FT-IRによる観察によって有機物は、アイランド状あるいは少なくとも不均一な厚さを持って物理的に吸着しているものと既に推定されている。<sup>3)</sup>

有機物の除去には酸化分解を利用する洗浄法が用いられているが、洗浄後のウエハ表面においてシリコン酸化膜が形成されるため、酸化膜を除去するための洗浄（希フッ酸洗浄等）が組み合わされて行われるのが一般的である。

SPM洗浄、オゾン添加超純水洗浄とも基本的に有機物を完全に分解することが必要であり理想的であるが、有機物の中には数10分の洗浄時間内では分解不可能なものが多いと考えられる。この場合、本来酸化膜を除去するための洗浄が有機物除去に対して助力を与えることが推定されている。<sup>4)</sup> これら一連の洗浄による有機物除去メカニズムは次のように考えられる。

第3図は、除去メカニズムを模式的に表したものである。

有機物によって汚染されたウエハが洗浄液（硫酸/過酸化水素、オゾン添加超純水）中に浸漬されると、酸化反応、すなわち有機物の酸化分解あるいは有機物が吸着していない部分ではシリコンの酸化がはじまる。さらに酸化反応が進むと、ウエハ表面全体に渡ってシリコン酸化膜が形成され、なお分解されずに残った難分解性の有機物は酸化膜上に乗った形となる。従って、有機物を完全に分解しなくともこの時点で酸化膜を除去する操作を行えば、有機物をウエハ表面から除去することが可能である。しかしながら、酸化膜の形成が面内不均一であると、洗浄後ウエハ表



第3図 有機物除去メカニズム  
Fig. 3 Mechanism of organic contaminants removal.

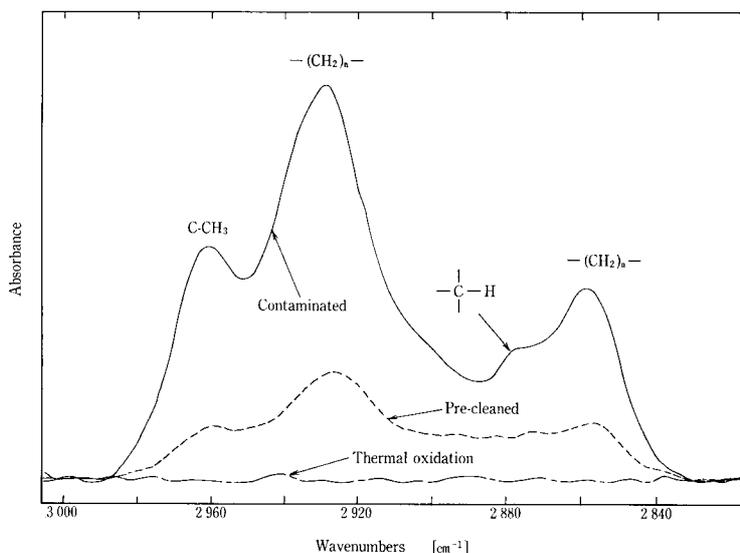
面のラフネスを増加させることとなるので適切な酸化時間を設定することが必要である。

## 4. 新しい洗浄方法

### 4.1 スタティックな洗浄法（バッチクリーニング法＝浸漬法）の問題点

従来より、ウエットプロセスにおいてウエハ表面に吸着している有機物は、有機物除去洗浄（SPM洗浄）を数回行うことによって除去されるものと考えられており、また、たとえ微量の有機物が残留していても製造されるデバイスの性能、生産性にはメタル不純物、パーティクル程、著しく影響を及ぼすものではないと考えられていた。しかしながら、集積度の急激な高度化により要素技術の超高品質化が絶対条件となってきている現在、ウエハ表面に存在する極微量の有機物について議論する必要がある。

先に、FT-IRという既存の有機物評価方法をATR法を取り入れることによってウエハ表面の評価へ適用させた例について紹介したが、この手法によって新たな知見が得られてきている。<sup>3)</sup> 3.2の洗浄薬液による除去効率の比較では、メーカーから受取直後のウエハにスタティックな洗



第4図 バッチクリーニング法の能力限界  
Fig. 4 Limitation of cleaning capability in Batch-Mode (FT-IR spectrum).

浄法で前洗浄のみを加えたものを、有機物汚染の無いウエハ（リファレンス）とし、相対的な評価を行った。しかしながら、スタティックな洗浄法によって得られるウエハ表面は有機物汚染が完全に取り除かれていないことが次のような実験を行うことによって確認出来る。

第4図は、前洗浄のみを行ったウエハのスペクトル（Pre-cleaned）と有機物が完全に熱分解されているとみることが出来る1000°Cで熱酸化処理を行ったウエハのスペクトル（Thermal oxidation）を示している。後者には、有機物の存在を示すピークが検出されないが、前者には明確に確認することが出来る。また、この傾向はオゾン添加超純水洗浄、SPM洗浄の場合とも同様な結果が得られることから、従来より用いられているスタティックな洗浄法には洗浄能力に限界があることが示唆される。

#### 4.2 ダイナミックな洗浄法

従来のスタティックな洗浄方法における、ウエハの大口径化に伴う洗浄能力の低下、クロスコンタミネーション等の問題点を改善する手段として、ダイナミックかつ枚葉処理を基本とした洗浄方法が提案されている。

ここではダイナミックな洗浄方法の1つであるスピנקリーニング法について紹介する。

第5図にはスピנקリーニング装置の概略図が示されている。

この装置において、ウエハは洗浄チャンバー内のチャックにマウントされ、高速回転されるとともに可動式のノズルによって洗浄薬液、あるいは超純水が供給される。

フード上部には高純度窒素の導入ポートがあり、常時パージすることによって、クリーンルーム中の空気による汚染、並びに自然酸化膜生成を抑制することが可能となっている。

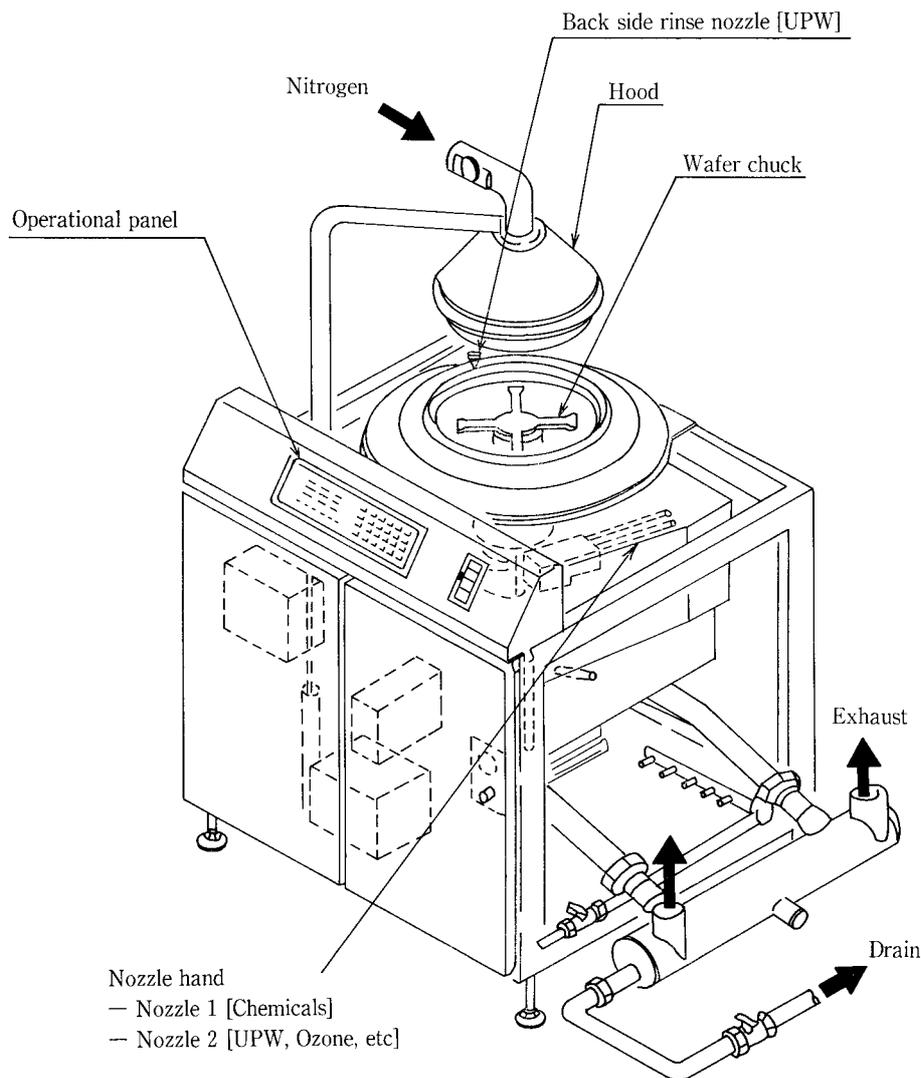
また、この装置は有機物除去に限らず、メタル不純物、パーティクル除去洗浄を含めた全ての洗浄工程を一つの洗浄チャンバー内で実行することが可能である。

この方法においては、ウエハ表面上へ常にフレッシュな薬液を供給し、回転による遠心力で均一な流れを作り、不要な反応生成物を瞬時にウエハ表面から取り除くという優れた特長がある。<sup>5)</sup>

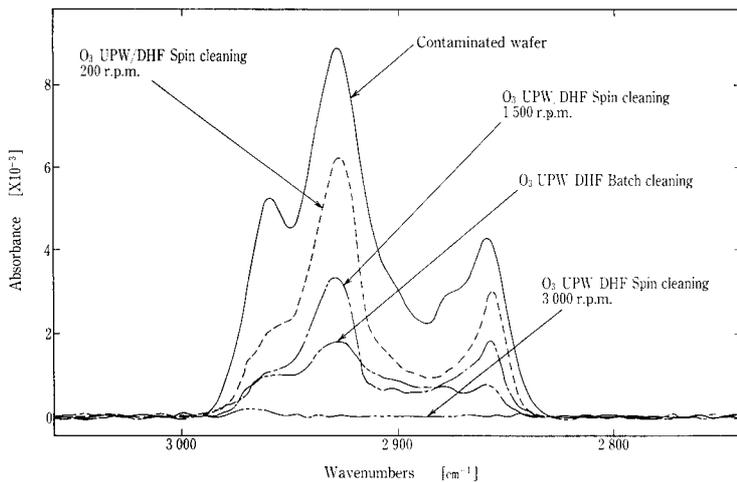
#### 4.3 スピנקリーニング法による除去特性

第6図は、スピנקリーニング装置によって有機物除去洗浄を行った結果を示している。

スピנקリーニング法、バッチクリーニング法とも5分間（バッチ洗浄は10分間）の10ppmのオゾン添加超純水



第5図 スピנקリーニング装置  
Fig. 5 Nitrogen gas-sealed Advanced Spin Cleaning System.



第6図 スピニングクリーニング法の除去効率  
Fig. 6 Removal efficiency of Spin Cleaning Method.

洗浄，超純水リンス，希フッ酸洗浄，最終超純水リンス洗浄が，有機物汚染されたウェハに対してそれぞれ行われている。

スピニングクリーニング法においては，回転数の増加とともに除去率は上がり，1500 rpm 程度ではバッチクリーニング法と比べて低い除去率しか得られないが，3000 rpm 以上回転させた場合，有機物を示すピークが全く検出出来ないほどに除去されることが分かる。また，この洗浄方法においては同時に，Si-OH，Si-O-Si の生成を完全に抑制出来ることが確認されている。

さらに，このような装置では，あらかじめ設定された工程手順に従い，完全に制御された条件の下で洗浄が実行されることから，均一性，再現性において優れた洗浄方法であるとみなすことが出来る。

### むすび

ウェハ表面の極微量に存在する有機物の検出が可能になったこと，さらにダイナミックな洗浄法によって従来法では得られない高純度なウェハ表面の供給が可能となったことは，現在まで不明瞭であった有機物の影響を解き明かす切り口となり，強いてはデバイスの高性能化，微細加工技術の進歩を含めた生産歩留まりの向上に大きく寄与出来

るものであると考える。早急な課題としては，有機物汚染のメカニズムと抑制手段の検討であり，さらにウェハ表面の有機物がデバイス性能に与える影響を定量的に把握することであると考える。

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

### 〔参考文献〕

- 1) T. Ohmi, M. Miyashita, and T. Imaoka, *Microcontamination* 91, pp. 491-510, October 1991.
- 2) T. Ohmi, T. Isagawa, M. Kogure, and T. Imaoka, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 3, March 1993.
- 3) S. Yasui, N. Yonekawa, and T. Ohmi, *Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference*, San Jose, California, March 1994.
- 4) M. Kogure, T. Isagawa, T. Futatsuki, N. Yonekawa, and T. Ohmi, *39th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences*, Vol. 1, pp. 282-287, Las Vegas, Nevada, May 1993.
- 5) F. Kunimoto, F. W. Kern, Jr., and T. Ohmi, *38th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Science*, May 1992.

# PSミキサーのスケールアップ

## Scaling up of the PS MIXER



(化)技術部 設計第2課  
半田裕利  
Hirotohi Handa

The PS MIXER is a high-speed shearing type mixer which can mix several types of powder substances in a short time, using its powerful force.

This paper describes the scaling up of the PS MIXER. A calculation formula for estimating the agitation force is presented, using the ratio of the blade's peripheral speed, the amount of powder fed, and the vessel capacity.

The mixing characteristics are also examined by performing the coloring test to indicate that the scaling up is possible with the peripheral speed kept constant.

### まえがき

PSミキサーは第1図に示すような構造をもち、高速回転する攪拌翼とチョッパーによる複合作用により、数種の粉体を短時間で精密な混合を行うことの出来る高速剪断型の混合機である。また、単なるミキシングだけでなくその幾構を活かし、凝集物の解砕混合、繊維状物質の開織、攪半造粒、真空乾燥も行うことが出来る。

PSミキサーの混合機構、特長については既に紹介した<sup>1)</sup>が、本稿ではPS-100型(全容量1060Lt)で攪拌動力、混合性能のテストを実施する機会を得たのでその実験結果とあわせてPSミキサーのスケールアップについて紹介する。

### 1. 攪拌動力

#### 1.1 主翼の攪拌動力

パドル型混合機の動力推算式は(1)式の形でまとめられることが報告されている<sup>2)</sup>。

$$N_P = K_1 N_M^{-1} + K_2 \quad (1)$$

ここで、 $N_P$ は液体攪拌における動力数、 $N_M$ はレイノルズ数に相当する無次元数である。

$$N_P = P g / \rho B R^4 N^3, \quad (2)$$

$$N_M = N^2 R^2 / g \mu H_0 \quad (3)$$

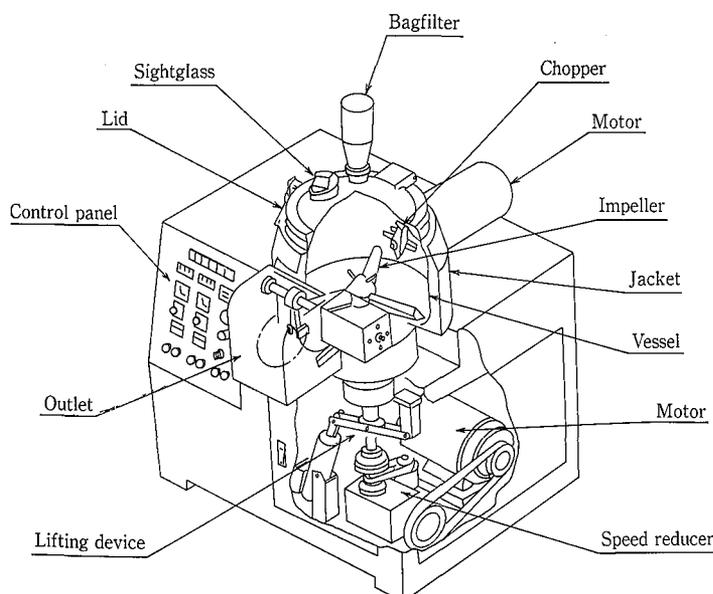
PSミキサーでは $N_P$ 、 $N_M$ を(4)、(5)のように定義し、比較的粉体物性の似かよった試料について実験したところ

$$N_P = P g / \rho R^2 A \pi (R+r) N^3 \quad (4)$$

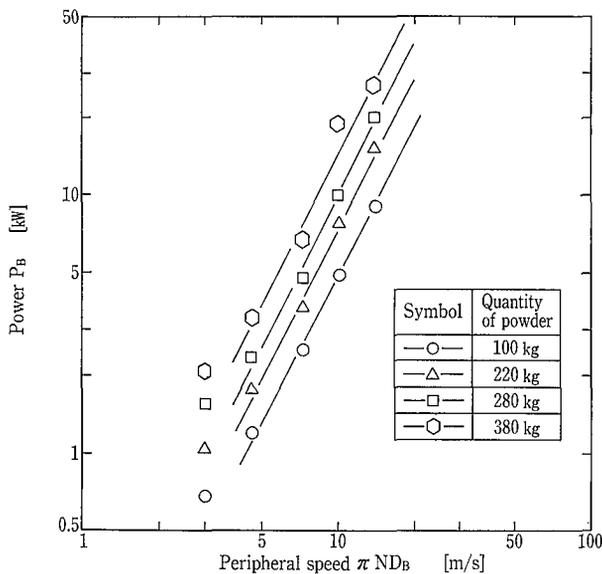
$$N_M = N^2 R^2 / g \mu H_0 \quad (5)$$

$$N_P = K_1 N_M^{-0.6} + K_2 \quad (6)$$

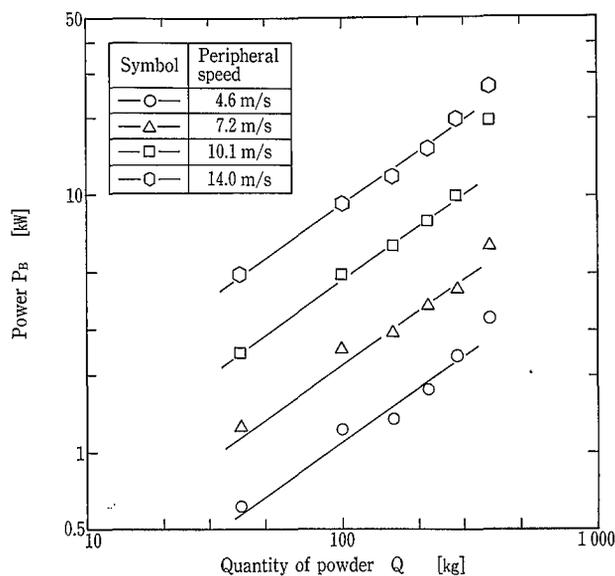
で関連されることが分かっている<sup>1)</sup>。



第1図 PSミキサ概略図  
Fig. 1 PS MIXER.



第2図 周速と動力の関係  
Fig. 2 Relationship between peripheral speed and power.



第3図 投入量と動力の関係  
Fig. 3 Relationship between quantity of powder and power.

前述の式で使用した文字は次の通りである。

- P : 攪拌動力 (kg・m/sec)
- N : 翼回転数 (1/sec)
- $\rho$  : 試料かさ密度 (kg/m<sup>3</sup>)
- A : 翼投影面積 (m<sup>2</sup>)
- R : 翼半径 (m)
- r : ボス半径 (m)
- $\mu$  :  $\tan \phi$        $\phi$  : 安息角
- H<sub>0</sub> : 仕込高さ (m)
- $\mu_1$  : 粉体の静止摩擦係数
- B : 翼幅

しかし現実には高速回転型の粉体混合機の内部流動状態はとくに粉体物性(粒径, 粒子形状, 流動性等)により大きく異なり上式で一概に取り扱うことは困難である。

本稿では, あくまで装置を幾何学的相似条件でスケールアップし, 所要動力は少容量の実験装置により確認することを前提として攪拌動力の推定を行なうものとする。

### 1. 1. 1 攪拌翼周速の関係

実験に用いた試料は一般市販用の軽質炭酸カルシウム( $\rho=0.42$ ,  $d_{50}=2\mu$ )で攪拌翼の回転数を変化させ主翼の所要動力  $P_B$  を測定したものを第2図に示す。

これより先端速度が5 m/s以上で(7)式の関係が得られた。

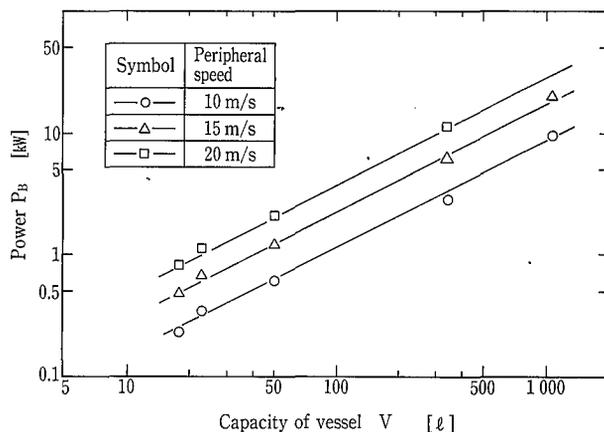
$$P_B \propto (ND_B)^{1.8} \quad (7)$$

式中のDは翼スパン, 添字Bは主翼を意味する。

これは各サイズのPSミキサー, 槽容量18 Lt, 23 Lt, 50 Lt, 340 Ltでも同様の関係が得られている。周速が5 m/sより小さい場合, 容器内の粉が乱流状態にならず特に投入量の多い場合は粉体層上面がうまく流動しないことが目視で確認された。

### 1. 1. 2 投入量の関係

同様に投入量Qを変化させ所要動力を測定したものを



第4図 槽容量と動力の関係  
Fig. 4 Relationship between vessel capacity and power.

第3図に示す。

充填率が70%以下で(8)式の関係が得られた。

$$P_B \propto Q^{0.7} \quad (8)$$

試料の物性及び翼回転数により異なるが粉の投入量が約70%を越えると粉体が移動し得る空間がなくなり十分な対流混合を行なうことが難しくなる。

### 1. 1. 3 槽容量との関係

槽容量Vが各18 Lt, 23 Lt, 50 Lt, 340 Lt, 1060 LtのPSミキサーで軽質炭酸カルシウムを60%充填し, 周速を10 m/s, 15 m/s, 20 m/sで運転したときの槽容量と所要動力の関係を第4図に示す。

これより(9)式の関係が得られた。

$$P_B \propto V^{0.9} \quad (9)$$

### 1. 1. 4 主翼所要動力の推定式

以上より小容量の実験装置で得られた所要動力をもとに、スケールアップした場合の所要動力は(10)式で推定される。

$$\frac{P_{BS}}{P_{BT}} = K_B \left( \frac{V_S}{V_T} \right)^{0.9} \left( \frac{N_S D_{BS}}{N_T D_{BT}} \right)^{1.8} \left( \frac{Q_S/V_S}{Q_T/V_T} \right)^{0.7} \quad (10)$$

添字のS, Tはそれぞれスケールアップ装置の場合と小容量実験装置の場合をあらわす。

### 1. 2 チョッパーの攪拌動力

チョッパーについても主翼と同様に回転数, 投入量, 槽容量の関係を実験的にもとめると次のようになる。

式中の添字Cはチョッパーを意味する。

#### 1. 2. 1 先端速度の関係

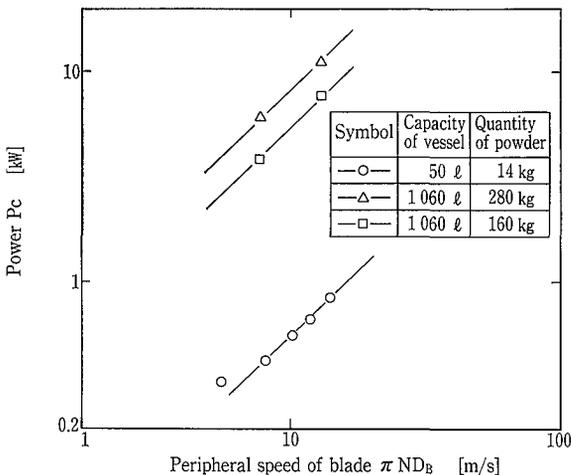
$$P_C \propto (ND_C)^{1.8} \quad (11)$$

#### 1. 2. 2 投入量の関係

$$P_C \propto Q^{0.7} \quad (12)$$

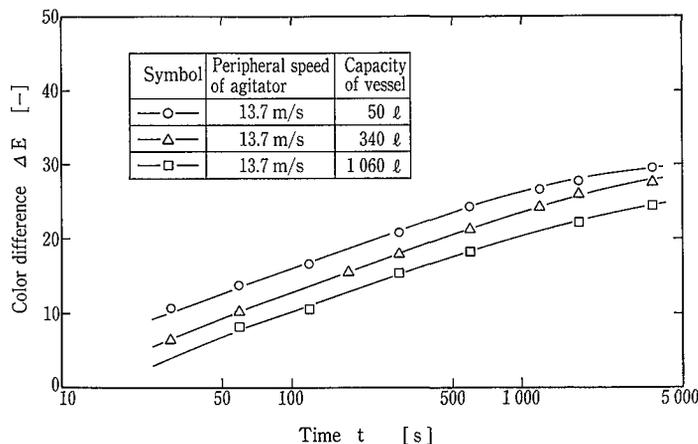
#### 1. 2. 3 槽容量との関係

$$P_C \propto V^{0.6} \quad (13)$$



第5図 主翼周速のチョッパー動力への影響

Fig. 5 Effect of peripheral speed of blade on chopper.



第6図 着色度比較テスト 槽容量の影響 (周速一定)

Fig. 6 Coloring test: effect of vessel capacity at constant peripheral speed.

### 1. 2. 4 主翼先端速度との関係

チョッパーは主翼が槽内の粉体を全体的に対流混合させるのに対し, 局部的に剪断力を粉体を与え混合を促進させる役目をする。主翼の攪拌動力がチョッパーの回転数にあまり影響されないのに対し, チョッパーの攪拌動力は主翼の回転数の変化による槽内の流動状態の違いに大きく作用され変化する。チョッパーの回転数は固定で主翼の回転数を変化させたものを第5図に示す。

これより(14)式の関係が得られた。

$$P_C \propto (ND_B)^4 \quad (14)$$

### 1. 2. 5 チョッパー所要動力の推定式

以上より小容量の実験装置で得られた所要動力をもとに, スケールアップした場合の所要動力は(15)式でまとめられる。

$$\frac{P_{CS}}{P_{CT}} = K_C \left( \frac{V_S}{V_T} \right)^{0.6} \left( \frac{N_S D_{CS}}{N_T D_{CT}} \right)^{1.8} \left( \frac{Q_S/V_S}{Q_T/V_T} \right)^{0.7} \left( \frac{N_S D_{BS}}{N_T D_{BT}} \right) \quad (15)$$

添字のS, Tはそれぞれスケールアップ装置の場合と小容量実験装置の場合をあらわす。

## 2. 混合特性

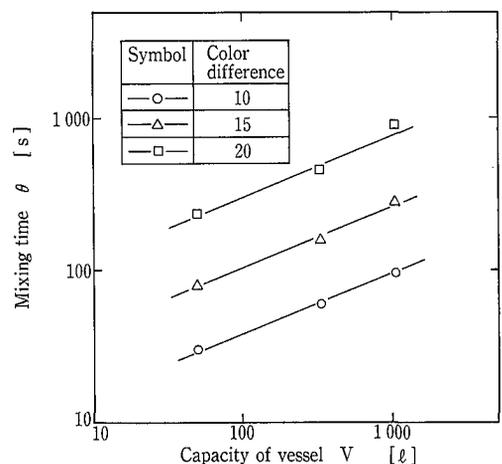
### 2. 1 実験条件

装置をスケールアップした際, 満足すべき混合状態が小容量実験機と同じように得られるかどうかの問題となる。混合度の目安として炭酸カルシウム (白色) に1wt%の弁柄 (赤色) を加え運転し着色度の時間経過を測定した。弁柄が炭酸カルシウム中に分散されていくにしたがって赤色が濃くなっていくが, 混合開始前の炭酸カルシウムに対する各サンプルの色差を着色度と定義し色差計 (スガ試験機製) を用い色差を測定した。

### 2. 2 主翼周速一定の場合

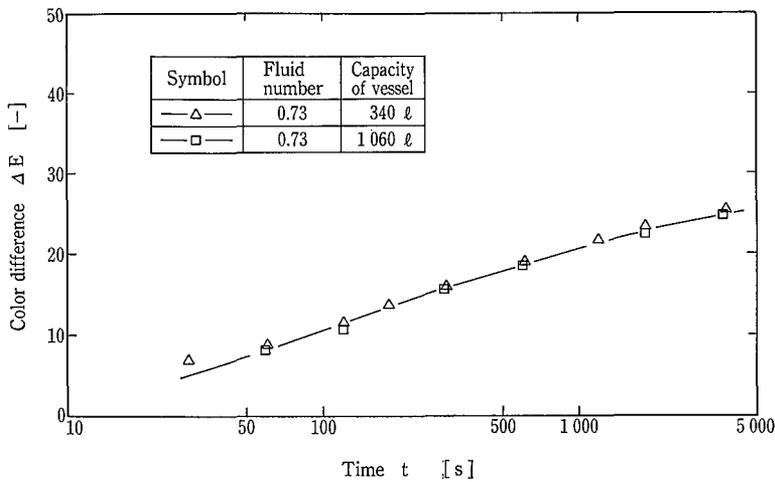
チョッパーを用いずに主翼のみで攪拌し, 周速を一定にした場合, 各槽容量 50 Lt, 340 Lt, 1 060 Lt での着色度の結果を第6図に示す。

装置が大型になるほど所定の着色度に到達するのに時間を要していることがわかる。

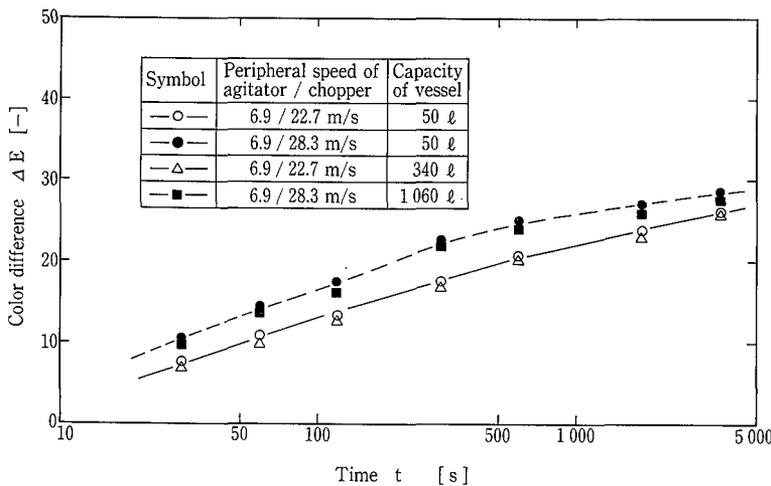


第7図 槽容量と運転時間の関係

Fig. 7 Relationship between vessel capacity and mixing time.



第8図 着色度比較テスト 槽容量の影響 (Fr 数一定)  
Fig. 8 Coloring test: effect of vessel capacity at constant fluid number.



第9図 着色度比較テスト 槽容量の影響 (周速一定)  
Fig. 9 Coloring test: effect of vessel capacity at constant peripheral speed.

ただし、槽内の着色度のバラツキはいずれも1分程度混合すればなくなっていた。

第6図より色差が10, 15, 20のポイントで槽容量Vと運転時間θとの関係をプロットすると第7図のようになり、その関係は(16)式であらわされる。

$$\theta \propto V^{0.4} \quad (16)$$

### 2.3 主翼フルード数一定の場合

チョッパーを用いずに主翼のみで攪拌し、フルード数を一定にした場合、槽容量340 Lt, 1060 Ltでの着色度の結果を第8図に示す。

フルード数は(17)式で定義される。

$$Fr = N^2 R / g \quad (17)$$

フルード数を一定にすれば同程度の混合性能は得られるが、動力の観点からモータを大型化しなくてはならず非現実的となる。

### 2.4 主翼、チョッパー周速一定の場合

主翼、チョッパーともに周速を一定にした場合、各槽容量50 Lt, 340 Lt, 1060 Ltでの着色度の結果を第9図に示す。

これよりチョッパーを用いた場合、周速を一定にスケールアップを行えば、大型機でも同程度の混合性能が得られることがわかった。

### むすび

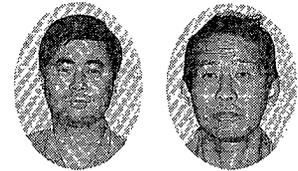
PSミキサーを混合機として使用した場合のスケールアップの一例を実験データをもとに紹介させて戴いた。前述のように粉体の物性によって動力特性、混合特性は異なり定量的に取り扱うことは難しく、さらに経験を積む必要があると考える。また、PSミキサーを攪拌造粒機、乾燥機として使用した場合のスケールアップについても今後検討をしていきたい。

#### 〔参考文献〕

- 1) 半田裕利, 田中英美, 谷口十一: 神鋼パンテック技報 Vol. 36, No. 2, 1992
- 2) 宮南啓: 化学装置 23, (1), 75 (1981)

# ヤコブソンミルの基本性能とその適用例

## The Grindability of JACOBSON MILL and Its Application



技術開発本部 粉体技術室  
田 中 英 美  
Hidemi Tanaka  
(化)大阪営業部  
谷 口 十 一  
Toichi Taniguchi

An experimental study was conducted on the grindability of the JACOBSON MILL, an air-swept pulverizer. The median diameter of pulverized material depends on the mill tip speed and throughput. The net power consumption is in proportion to the mill tip speed, and a large quantity of material to be ground requires power at the rate of 20 to 70 kg/KW·h. An example of extrapolation of the grindability of the commercial type machine from the test result obtained with a test machine is shown. Some test results are also given as an application of the JACOBSON MILL.

### まえがき

ヤコブソンミルとは、アメリカJACOBSON社で開発されたエアースエプト方式の軸流型高速回転式衝撃粉碎機であり、分級機構を内蔵した分解、洗浄性の良い乾式微粉碎機である。ヤコブソンミルの概要については前報<sup>1)</sup>で既に報告したのでここでは、当社テストセンターに設置したテスト機12-H型（写真1参照）により行った粉碎特性に関する基本的な実験と、種々の試料に対する粉碎テスト結果を報告する。

### ヤコブソンミルの機構

ヤコブソンミルは、粉碎機内に空気を取り入れ、粉碎物とその空気の流れにのせて、輸送しながら機外へ取り出すエアースエプト方式の粉碎機である。

第1図によりミルの機構を説明する。粉碎室中心には主軸②が通っており、その主軸にはランナ④のついた複数のビータープレート(粉碎板)③と、ミルプレート(分級板)④が取り付けられている。粉碎原料は、供給フイダ等により量的にミル入口①より粉碎室⑦に供給され、遠心力によ

り回転板の円周方向に進み、ランナ④で衝撃作用を受ける。また、粉碎室内壁に取り付けられたライナ⑧とランナとの間で剪断作用を受け、粉碎される。さらに、高速回転するランナの後に生じる渦流中で、粒子同士の摩擦による粉碎が進行する。

ライナは軸方向に歯形状の多数の溝を有し、ランナの回

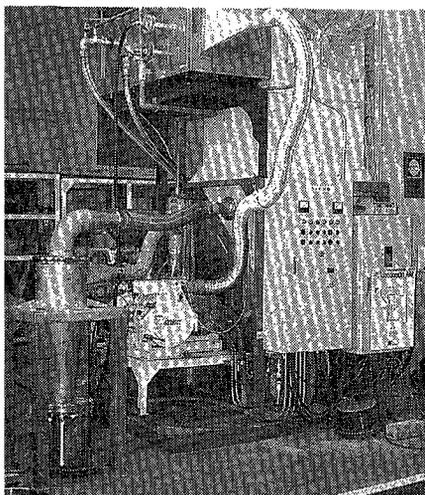
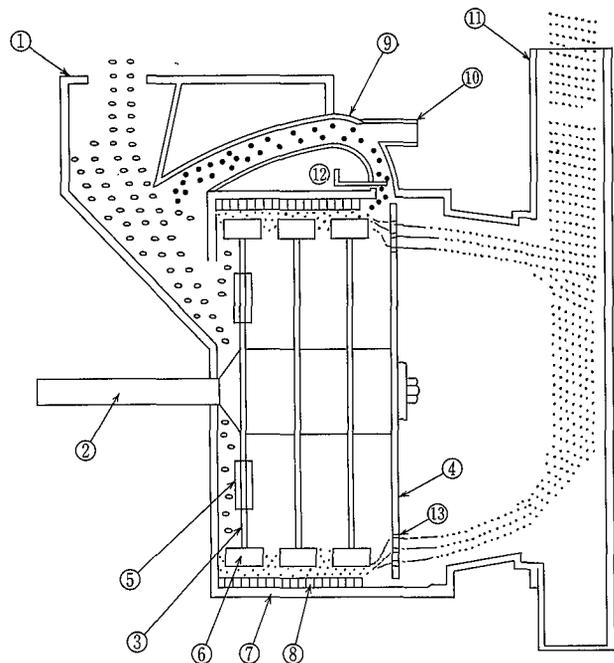
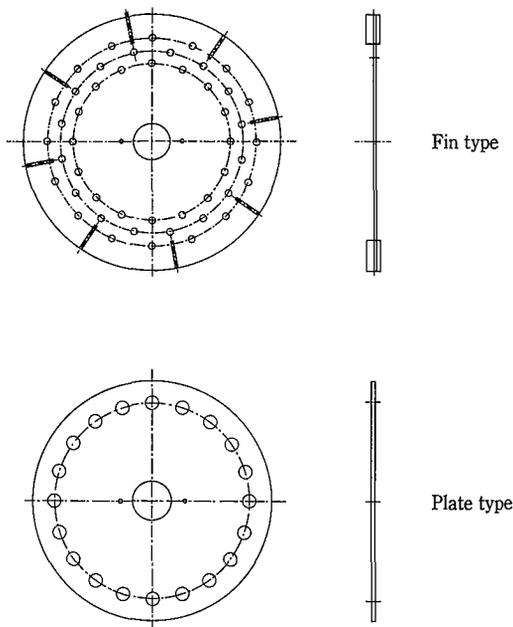


写真1 テスト機 12-H型システム  
Photo. 1 Jacobson Mill 12-H test machine.

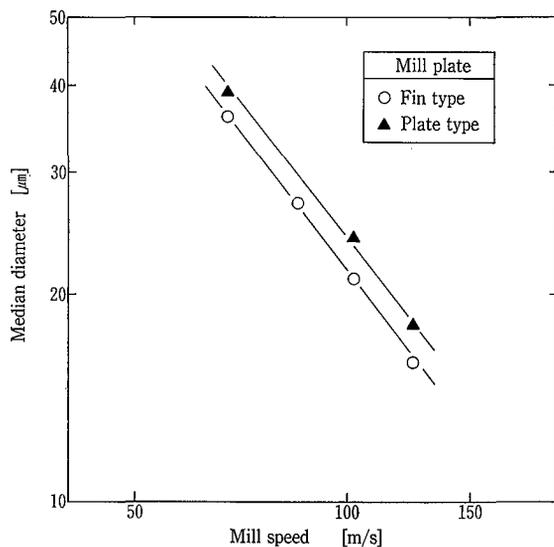


- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| ① Mill inlet    | ⑧ Liner           |
| ② Shaft         | ⑨ Recycle housing |
| ③ Beater plate  | ⑩ Air inlet       |
| ④ Mill plate    | ⑪ Product outlet  |
| ⑤ Primary angle | ⑫ Recycle opener  |
| ⑥ Runner        | ⑬ Hole            |
| ⑦ Chamber       |                   |

第1図 ヤコブソンミル概念図  
Fig. 1 Schematic diagram of Jacobson Mill.



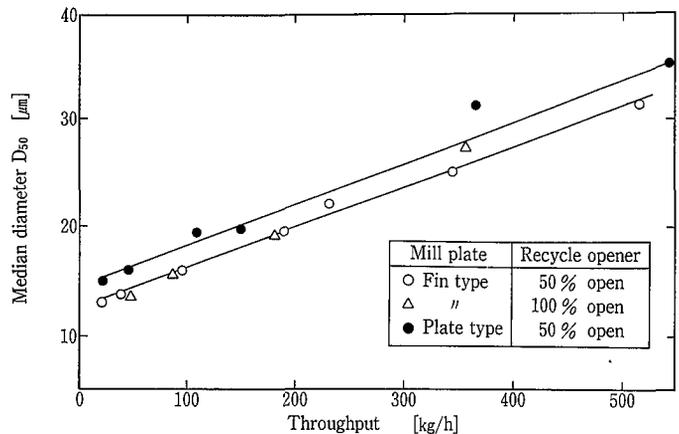
第2図 ミルプレート  
Fig. 2 Mill plate.



第3図 ミル周速と平均粒径の関係  
Fig. 3 Mill speed vs median diameter.

転により溝内に生じる乱流内で粒子が互いに磨砕しあい粉砕効果を高める働きをしている。このライナは、円周一ヶ所をカットしてあり（C形となっている）、楔により壁面に押し広げるように固定されている。このため楔をはずせば容易に取り替えられる。

粉砕された粒子は、気流によってミルプレート方向へ進み、ミルプレート上を遠心力の作用で円周方向に移動し、微粉はミルプレートに設けられた孔⑩を通り、ミル出口⑪から排出され、その下流に設置されたバグフィルタ等により製品として捕集される。粗粉は、孔⑩を通過せずにさらに円周方向に移動し粉砕室先端付近の開口部から空気取り



第4図 処理量と平均粒子径 D<sub>50</sub> の関係  
Fig. 4 Throughput vs median diameter.

入れ口⑩につながる循環路⑨を通り、吸引される一次空気とともに入口側へ戻り、再び粉砕される。このように、分級のための二次空気を必要としない。

粉砕により試料は発熱するが、粉砕機内へ排風機によって主に空気取り入れ口より吸引される空気により冷却される。また、プラスチックの粉砕等では、水の蒸発潜熱を利用して冷却出来るように、粉砕室に液添加用ノズルが付属している。なお、ミルプレートは、第2図に示すフィン有するフィンタイプと、フィンの無いプレートタイプがある。

処理対象物の種類や粉砕条件に応じてビータープレートの枚数と、ミルプレートの種類を選ぶが、シャフト端部の締付けナットをはずすことにより、容易に構成を替えることが出来る。

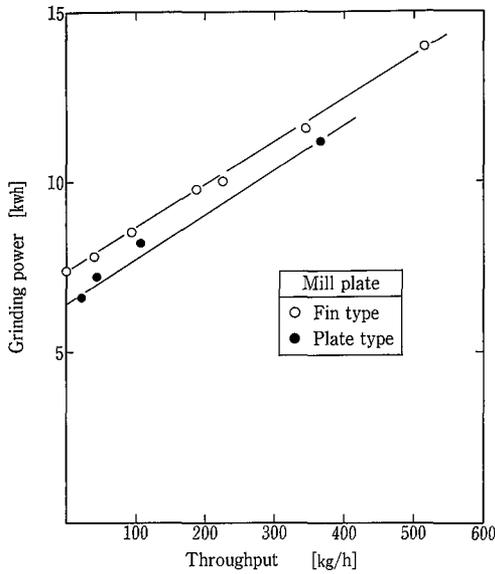
当社テスト機（12-H）では、ミルに碎料を供給するスクリーフィーダ用のモータと、ミル用のモータに各インバータを設けており、回転数を変化出来るようにしている。

また、ミルの空気入口に熱交換器を取付けることにより加熱、あるいは冷却した空気を取り入れることが可能で、加熱あるいは、冷却雰囲気で行粉砕することが出来る。

## 2. ヤコブソンミルの特長

粉砕システムを構成する上で、ヤコブソンミルは次の大きな特長を有している。

- 1) ミルの構造が横軸型で、粉砕板片持構造のため、ミル前面扉を開けて、極めて容易に点検、清掃等のメンテナンスが出来る。
- 2) 分級用の二次空気の必要がないためミル排風量が少なく、経済的なシステムで設計が出来る。
- 3) 熱感性材料の粉砕に対しては、冷風を使って低温度で粉砕が出来る。
- 4) 熱ガスを導入することにより乾燥操作が粉砕と同時に行える。
- 5) 粉砕室に水を添加して蒸発潜熱で粉砕温度を低くする方法も可能である。
- 6) 粉砕品を強制的に排出するため、原料の内部への付着、生成を抑えることが出来る。



第5図 処理量と粉砕動力の関係  
Fig. 5 Throughput vs pulverizing power consumption.

7) ビータープレートの枚数, ミルプレートの種類, ミルの回転数等を変化することにより, 種々の砕料及び要求粒度に対応することが可能である。

### 3. 基本的な粉砕特性

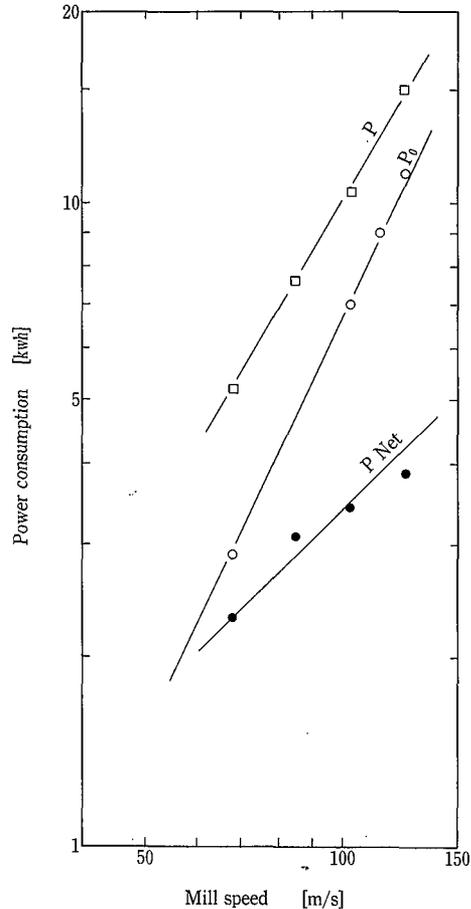
種々の砕料に対して要求される粒度が異なるため, 全ての砕料に適合する操作条件をあらかじめ決定することは難しく, 経験や実粉体でのテストにより条件を見い出している。そこで一例として, 重質炭酸カルシウム (砕料平均粒子径  $d_{50}$  = 約  $250 \mu$ ) に対する操作変数の粉砕に与える影響の実験結果を紹介する。

第3図は, 処理量を  $200 \text{ kg/H}$  で一定にしてミルのビータープレート回転数を変化させ, 周速と粉砕物の平均粒子径 ( $d_{50}$ ) の関係をみたものである。また第4図は, ミル回転数 (周速  $100 \text{ m/s}$ ) を一定とし, 処理量を変化させて処理量と平均粒径の関係を調べたものである。これらのデータから一定の相関が得られ, 同一処理量に対しては, ミル周速を早くすることにより粉砕粒度は小さくなり, またミル周速一定でも処理量を減らすことにより粉砕粒度が小さくなることわかる。

ただし, このようなことは炭酸カルシウムの場合には顕著であるが, 非常に粉砕容易な塩や, 逆に粉砕が極めて困難なグラファイトのような物質の場合には, 処理量を変化させても粉砕粒度はそれ程変化しない。一般的に, 種々の砕料に対して, その粉砕粒度に一番影響を与えるのはミル周速であるといえる。

次にミル動力について調べたのが第5, 6図である。動力消費量は, 処理量とミル周速が大きくなる程, ミルの動力は大きくなる。ミルの運転動力 ( $P$ ) と処理量 ( $Q$ ) との関係は, 第5図に一例を示すように  $P \propto Q$  となる。

第6図は, 処理量  $200 \text{ kg/H}$  におけるミル周速と運転動力及び無負荷動力の変化を示したものである。無負荷時の動力 ( $P_0$ ) と周速 ( $V$ ) の関係は, およそ  $P_0 \propto V^2$  となっている。図には同時に運転動力 ( $P$ ) から無負荷の動



P : operating power consumption  
P<sub>0</sub> : power consumption with no load  
P<sub>net</sub> : net power consumption

第6図 ミル周速と動力の関係  
Fig. 6 Mill speed vs power consumption.

力 ( $P_0$ ) を差し引いた正味の粉砕動力 ( $P_{NET}$ ) と周速 ( $V$ ) の関係を示したが  $P_{NET}$  はほぼ周速に比例している。

これらのデータから運転動力はミル回転数の  $1 \sim 2$  乗に比例することがわかる。小型テスト機では, 高速回転になる程, 無負荷動力値がモータ容量に占める割合が大きくなり, 実際に粉砕仕事に寄与出来る動力が少なくなる。

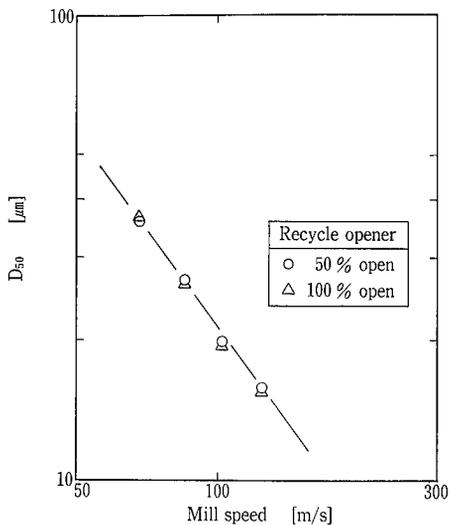
ミルプレートは, フィンを有するフィンタイプと, フィンの無いプレートタイプのものがあるが, その特性については, 第4, 5図から, フィンタイプの方が若干粉砕動力が大きくなるものの, 粉砕品の平均粒度は微粉側にシフトしており, リサイクル効果が大きいことを示している。

リサイクルバルブの開度は, 全閉にするとリサイクル効果が無くなり粗粒が増加するが, 第4, 7図に示すように開度50%以上では大差ない場合が多い。

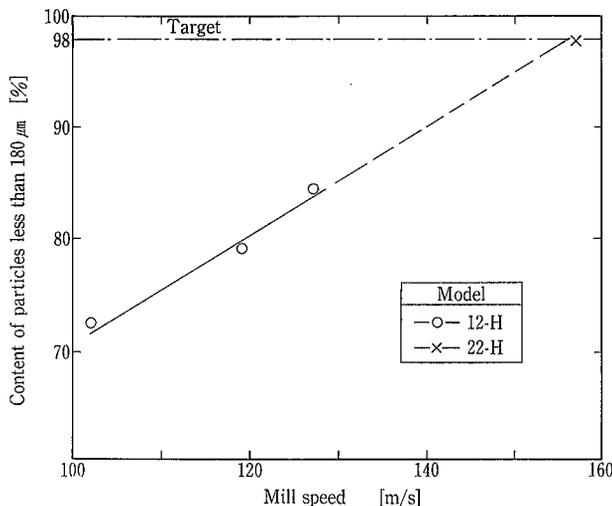
### 4. 粉砕例

各種の試料を処理した実施例を第1表に示す。この表に示す様に, ヤコブソンミルは, いろいろな分野に適用することが出来る。

原料の種類, 原料サイズ, 要求粒度が各々異なっているが, 単位動力当たりの処理量から物質の粉砕の難易度を比



第7図 リサイクルバルブの影響  
Fig. 7 Effect of recycle opener.



第8図 CMC粉砕における目標粒子の割合と周速の関係  
Fig. 8 Relationship between particle size and mill speed for pulverizing CMC.

較すれば、難粉砕性のものとしては、ゴム質、天然の繊維質のものが、正味単位動力当たりの処理量は、1~10 kg/KWh 程度、また、易粉砕性のものとして塩、顔料等は 100~300 kg/KWh 程度の処理が出来る。一般的には、正味単位動力当たりの処理量として20~70 kg/KWh 程度のものが比較的多い。

第1表に示した試料の多くは、現在主として他形式の軸流衝撃式ミル、ハンマーミルあるいはジェットミル等にて粉砕されており、ヤコブソンミルがこれらの代替として使用可能なことが確認出来た。

一方、テスト機(12-H)は、ベアリングの限界回転数が最高8000 RPM(周速130 m/s)となっている。第3図に示したように粉砕操作は、ミル周速を大きくする程、微粉砕が可能となる。

テスト機としての上限周速で粉砕を行っても、その粉砕がまだ十分でない場合には、周速と粒度の関係から外挿す

第1表 ヤコブソンミル粉砕例

Table 1 Examples of pulverized material by JACOBSON MILL

Name	Material size	Product size
Powder coating	Flake 10*20*1 mm	Av. 35 μ
Toner	Less than 2 mm	Av. 20 μ
Engineering plastics	Flake 20*40*1	Av. 350 μ
Phenol resin	5~10 mm	Less than 150 μ
Melamine resin	Av. 26 μ	Av. 6 μ
PVC	5~10 mm	Less than 1 mm
Rubber hose	Less than 8 mm	Less than 1 mm
Salt	Av. 400 μ	50~100 μ
Spice	Miscellaneous	Av. 60 μ
Rice	Grain	Av. 40 μ
Calcium silicate	Av. 100 μ	Av. 50 μ
CMC	Max. 3 mm	Less than 180 μ
Toner additives	Av. 20 μ	Av. 8 μ
Herbal medicine	10*10 mm dia	Less than 150 μ
Cellulose	Cotton-like	Av. 20 μ
Organic pigment	Av. 20 μ	Av. 1 μ
Mirabilite	Av. 400 μ	Av. 50 μ
Fish meal	Av. 200 μ	Av. 70 μ

ることにより、大型機で実現出来る最大周速の範囲(150~160 m/s)で得られる粒度を推測することが出来る。次に一例を紹介する。

第8図はテスト機と中規模生産機(22-H)を用いてCMCを粉砕した例であり、180 μm以下の粒子が98%以上という目標に対して、12-H型の上限周速近くでの粉砕品の180 μm以下の粒子割合とミル周速の関係をプロットした。この関係を外挿すると周速150~160 m/sで目標を達成出来ると推測される。これを確認するために、22-Hを用いて周速157 m/sで粉砕テストを行い、その粉砕品の180 μm以下の粒子割合を同じく第8図に示した。この結果から、周速の外挿により粉砕粒度を推測することが実機の周速範囲内で可能であると判断出来る。

### むすび

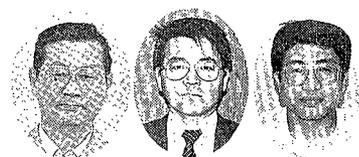
ヤコブソンミルは上市以来、粉砕性能はもちろんのこと、メンテナンス性の良い微粉砕機として広く認められてきた。このヤコブソンミルについての基本性能と粉砕例を紹介した。当社の技術研究所には12-H型粉砕機が用意され、粉砕試験を通じ、適用分野拡大へのお手伝い出来ることを念願しています。

### 〔参考文献〕

- 1) 谷口：「ヤコブソンミルの紹介」, 神鋼パンテック技報 Vol. 36, No. 3 (1992)

# グラスライニング缶ジャケットへの 無電解 Ni めっきの適用

## Application of Electroless Plating to Glass-Lined Vessels



(化)プラント部 エンジニアリング課  
栗林 宏 明  
Hiroaki Kuribayashi  
(化)製造部 焼成課  
沢田 雅 光  
Masamitsu Sawada  
(化)製造部 生産技術課  
渡邊 和 義  
Kazuyoshi Watanabe

The previous paper presented the electroless Ni-plating technique for jackets of stainless steel vessels, including an explanation of corrosion resistance, scale resistance and environmental treatment of the plated surface. There have been efforts extended to broaden its range of application to jackets of glass-lined vessels, Shinko Pantec's main products, with a good result.

Now that conditions for application of the electroless Ni-plating technique have been clarified and a prospect of its commercialization looks promising, this paper attempts to present the findings to date.

### ま え が き

前報<sup>1)</sup>では、ステンレス容器ジャケット部への無電解 Ni めっき施工技術の紹介と、めっき面の耐腐食性、耐スケール性、及び環境処理を含めて解説した。<sup>1)</sup>

本報では、ステンレス容器ジャケットに続き、当社の主力製品であるグラスライニング缶ジャケットへの無電解 Ni めっき施工も試み、その施工条件が把握され、製品化の目途がついたのでここに報告する。

### 反応機のジャケット内防食方法

反応装置の内容物への加熱・冷却には、通常ジャケットを設け、槽本体の壁面を通して熱移動を行う。一般にジャケット材質として炭素鋼が使用されているため、ジャケット内部は伝熱媒体による腐食の問題をかかえており、経年変化により大量の錆の発生あるいはスケールの付着がみられ、伝熱抵抗の増加や缶体寿命に影響し大きな経済的損失となる。

この対策として一般に冷却水に清缶剤を投入したり、ジャケット内面を被覆して環境物質を遮断する方法がとられ、塗装やめっきをする等の対策の他、より耐蝕性の優れた金属を使うことも一つの防食法といえる。たとえば缶本体の両面にクラッド鋼板の採用や本体のみならずジャケット側内面にクラッド鋼を採用するケースもある。塗装による方法は寿命の点で問題があり、また塗り直しが困難である。缶本体が両面クラッド、ジャケットが炭素鋼の場合、ジャケット側からの貫き錆による問題もあり、ジャケットもクラッド鋼を採用した場合は経済面でやや不利である。

## 2. 無電解 Ni めっきのグラスライニング缶ジャケットへの適用

### 2.1 無電解 Ni めっきとは

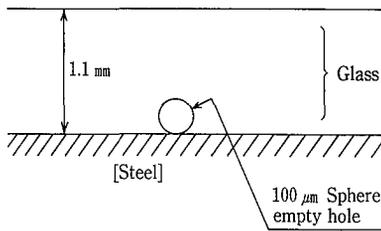
めっきを利用して、素材に耐蝕性や耐磨耗性を付与する方法の一つに無電解 Ni めっきがある。このめっきは Ni 塩と次亜りん酸塩を主成分とする温浴中に被覆物を浸漬し、化学的な還元作用によって行うものである。最近では、めっき液が大幅に改良され、コストダウンが進み非常に簡単な技術と設備でめっき作業が行えるようになった。

### 2.2 グラスライニング缶ジャケットへの適用

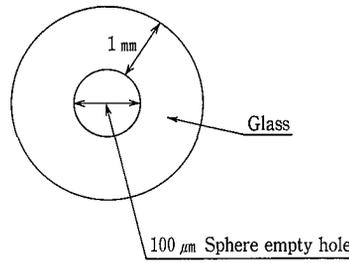
当社では、1980年にすでにその特性に着目し、主にステンレス容器ジャケット内面への適用を行ってきた。この場合の納入実績はすでに15基に及ぶが、グラスライニング缶ジャケットへの適用には、片面がガラスという点で特別な配慮が必要である。一般にグラスライニング（以下GLと略す）は、次のような種々の要因によりGL飛びを起こす場合がある。

酸洗時の水素蓄積による酸ショック、静電気、圧縮残留力のアンバランス、ガラス厚み過多、衝撃、下引きガラス層の焼成過不足、異物混入遅れ破壊、泡の発生等。

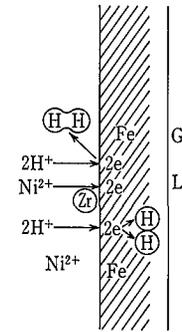
一方、既報の如くめっきの工程（水洗—酸洗—水洗—めっき—水洗—アルカリ処理—水洗—乾燥）中、酸洗は金属表面の活性化の目的でめっき上避け得ない工程のため、酸による水素蓄積酸ショックに注意を払う必要がある。酸ショックは、焼成後から2～4週間後にかけて、GL表面が鱗片状に剝離する現象をいう。その他の要因は特にめっき施工上の問題とはならない。



第1図  
Fig. 1



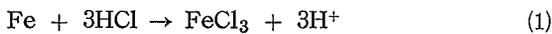
第2図  
Fig. 2



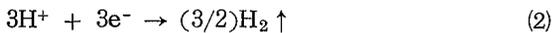
第3図  
Fig. 3

### 2.3 GL面への影響

GL機器の母材側が酸性溶液により腐食された時、その裏側のガラスが剝離する現象は「酸ショック」とか「酸衝撃」と呼ばれている。その一例を写真1に示す。この現象は母材である鋼に侵入した水素が、ガラスと鋼の界面に存在する空孔（ガラスの泡、鋼の表面欠陥等）にトラップされて、高圧になりガラスを破壊するものである。<sup>2)</sup> 鋼が例えば塩酸溶液により腐食されれば、(1)式に示されるような移動性水素が発生する。



この移動性水素は、一部がその場で電子を受けて分子状水素となって大気中に放出されるが、残りは鋼中に固溶される。固溶された水素の一部は粒界、格子欠陥、不純物原子、ガラス-鋼界面の空孔等にトラップされる。<sup>3)</sup> トラップされた水素は(2)式によりやはり分子状水素となる。



ガラス-鋼界面にトラップされた水素ガスはやがて非常に高圧になる。<sup>4)</sup> ガラスを破壊に至らしめるに必要な水素ガス圧力を試算してみた。第1図に示す様に1.1 mmのGL層下部に直径100 μmの球状の空孔が存在し、そこに高圧の水素ガスがトラップされているとした。計算にあたりこの状態を第2図にモデル化した。直径100 μmの内圧PKg/cm<sup>2</sup>の球状空間が厚み1 mmのガラスに囲まれている。この場合、JIS B 8271<sup>5)</sup>から周囲のガラスを破壊させる内圧Pは(3)式で与えられる。

$$P = 200 \cdot \sigma \cdot (Z - 1) / (Z + 2) \quad (3)$$

ここでZは(4)式で表される。

$$Z = \{(t/0.5D) + 1\}^3 \quad (4)$$

いまガラスの引っ張り強さσを7 Kg/mm<sup>2</sup>とし、厚みtが1 mm、球の直径Dが0.1 mmであるから、



写真1  
ガラス上の酸ショック  
Photo. 1  
Acid blistering on glass lining

$$Z = \{(1 \div 0.5 \times 0.1) + 1\}^3 = 9261$$

$$P = 200 \times 7 \times (9261 - 1) \div (9261 + 2) \approx 1400$$

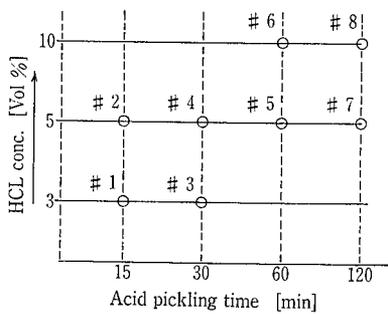
このことから、酸衝撃によるガラスの破壊は、鋼とガラスの界面の空孔に1400気圧程度の水素がトラップされる結果と考えられる。

それでは鋼が酸液により腐食されることでどれ程の水素が発生するのか、簡単な実験を基に考察する。厚み4.5 mmの鋼板の片面にGLが施されたテストピースの鋼板側を10%硫酸で腐食させたところ、約1週間であらゆる酸ショックを起こした。この時の腐食面積は約5000 mm<sup>2</sup>で腐食された鋼の深さは0.5 mmである。腐食された鋼の重量は19500 mgであり、一方(5)式から、発生する水素量は腐食された鉄の1.5倍当量に相当する。



腐食された鉄は(19.5/55.8)で0.35 molなので水素はその1.5倍の0.53 molになり、その体積は常温で11760 cm<sup>3</sup>である。直径100 μmの球状空間の15×10<sup>7</sup>倍の体積に相当する量であり、腐食により発生した水素のうちどれほどが鋼とガラスの界面にトラップされるか明かでないものの、1400気圧以上になるには十分な量の水素が発生することが示唆される。

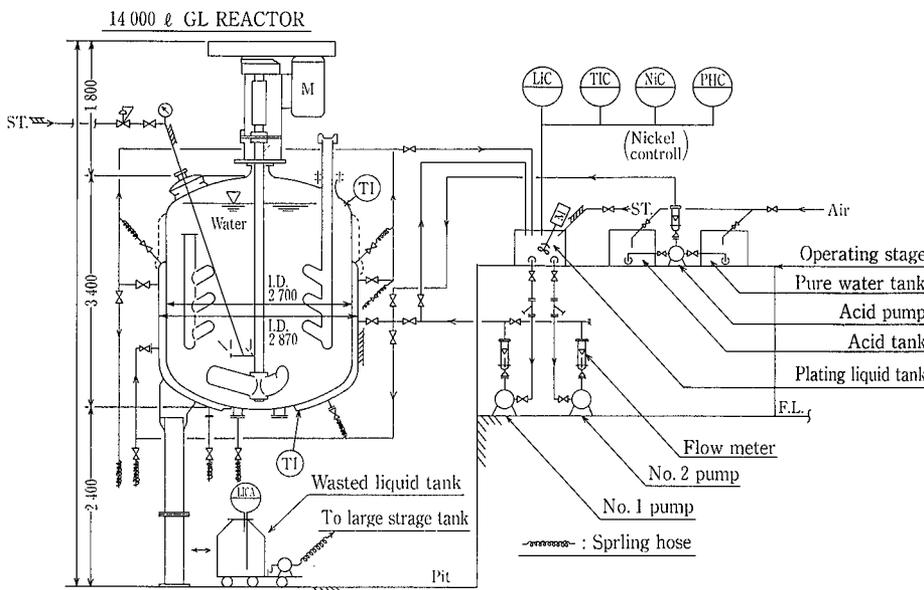
GLの裏側の鋼板表面に無電解ニッケルメッキを施すことは第3図に示されるように、触媒として使用される塩酸と鋼板との反応の結果、水素が発生し前述したような酸衝撃が懸念される。



第4図 酸洗テスト図  
Fig. 4 Acid pickling test

第1表 酸洗テスト結果表  
Table 1 Acid pickling test results

No.	Temp. (°C)	HCl conc. (vol. %)	Pickling time (minutes)	Plating thickness (μ)		Pinhole test		
				No shooting	Shooting	A few minutes after plating	1 and 2 months after plating	Baking test (2 months after plating)
1	60	3	15	0	30.7	Nil	Nil	Nil
2	60	5	15	0	31.5	Nil	Nil	Nil
3	60	3	30	0~0.5	35.4	Nil	Nil	Nil
4	60	5	30	0~0.5	36.0	Nil	Nil	Nil
5	80	5	60	0~0.5	40.7	Nil	Nil	Nil
6	80	10	60	0~1	40.9	Nil	Nil	Nil
7	80	5	120	0~1	51.3	Nil	Nil	Nil
8	80	10	120	0~1	53.6	Nil	Nil	Nil



第5図 グラスライニング缶ジャケットの無電解Niめっきフローシート略図  
Fig. 5 Electroless Ni-plating flowsheet for glass-lined reactor jacket

### 3. 実験方法

#### 3.1 テストピースによる各種GL酸衝撃試験

大型実証試験は下地調整ショットブラストが欠かせないため、同一缶で何度も行うことは出来ない。

このため、テストピースによる操作条件下でのGL酸衝撃確認試験を実施した。

使用テストピース 100×6 t GL #9000  
標準酸洗条件 温度 60 °C  
塩酸濃度 5 wt. %  
浸漬時間 15分

前述の標準酸洗条件に対し、大型GL容器へ適用する場合、前処理としての酸洗の最悪条件は次のように想定される。

温度 80 °C

塩酸濃度 10 wt. %

浸漬時間 120分

ただし、浸漬時間は通常30分までであり、これ以上は通常あり得ないが、GL飛びするまで行う意味で、実施した。

また、ショットブラストの有無によるめっき施工テストも併せて実施した。

以上の各組み合わせテストの条件及び結果を第4図及び第1表に示す。

#### 3.2 大型実証試験

##### 3.2.1 適用GL缶体及びGL用概略フロー

使用テスト缶体は10年使用後の14,000 Lt., グラス番号3100, で第5図に示す寸法, 形状のジャケットに無電解Niめっきを実施した。

またこの時のめっきフローも併せて第5図に示した。

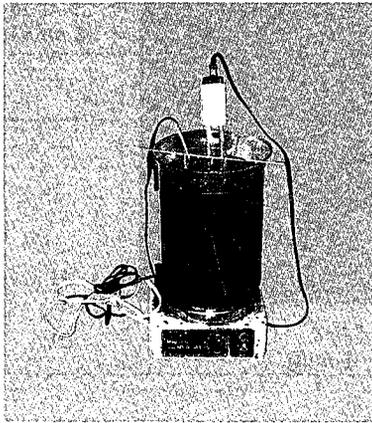


写真 2 ショットプラスト無い場合の反応ガス状況  
Photo. 2 Shotless plating is no-bubbling

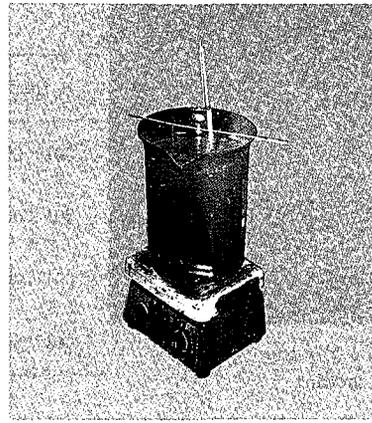


写真 3 ショットプラストした場合の反応ガス状況  
Photo. 3 Shot plating is high bubbling

### 3. 2. 2 作業工程

テスト缶体が既製品のため、再ショットの必要があり、次に示す工程でテストした。

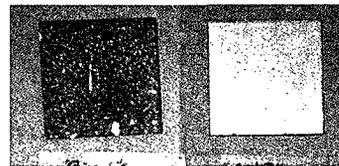
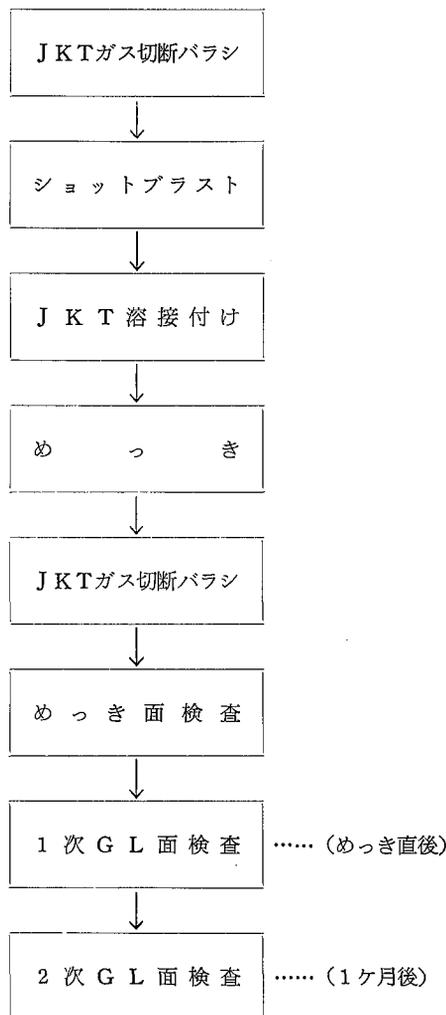


写真 4 右テストピース：ショットプラスト施工  
左テストピース：ショットプラストなし  
Photo. 4 Right : Shotted plating  
Left : Shotless plating

## 4. 実験結果及び考察

### 4. 1 テストピースによる試験結果及び考察

結果については第1表に示す。

この結果、ショットなしの場合にはほとんどめっきがされないのは当然のことであるが、素地の比較的良好箇所でも、全くめっきされない事が確認された(写真2, 3, 4参照)。

これは金属表面に活性化が無いため、電子の授受が行われず、還元反応が進行しないので、Ni 付着の起点がなく、ガス発生も認められなかったものと考えられる。

酸衝撃テストは、DC 20 000 Vピンホールテストを行いめっき直後、1か月後、及び2か月後の各テスト及び2か月後は念のため焼成促進テスト(200°C 2時間焼成)も併せて実施した。

通常めっき条件より遙かに過酷な条件下でテスト実施したにも拘らず、ピンホールは全く認められなかった。

この理由に関しては後で詳しく述べる。

### 4. 2 大型実証試験施工結果及び考察

ジャケット切断バラシ、ショットプラスト前の状態を写真5, 6に示す。めっき施工後の状況を本体に関し写真7, ノズルに関し写真8に示し、本体胴部は写真9に示す。

ただし、ジャケット上部シーラー部はガスが溜まり易い構造のため、ガス抜きノズル数を追加し、かつノズル先端をU字型にする等の工夫が必要である。

次に、めっき前後の2KVスパークテスト結果としては、まったくピンホールは認められなかった。(写真10参照)

以上テストピースによるテスト結果と併せてめっきによ

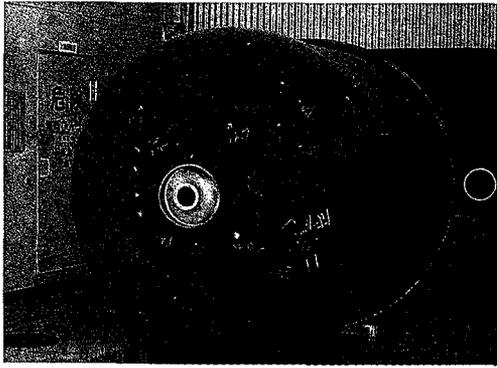


写真 5 ショット前ジャケット  
Photo. 5 Jacket before shotting

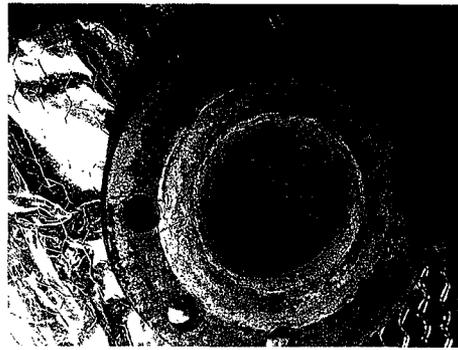


写真 6 ショット前ノズル  
Photo. 6 Nozle before shotting

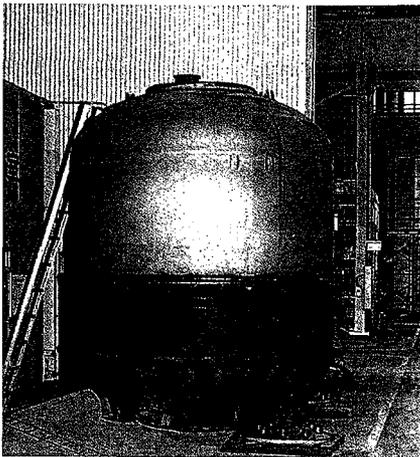


写真 7 めっき後ジャケット  
Photo. 7 Jacket after plating

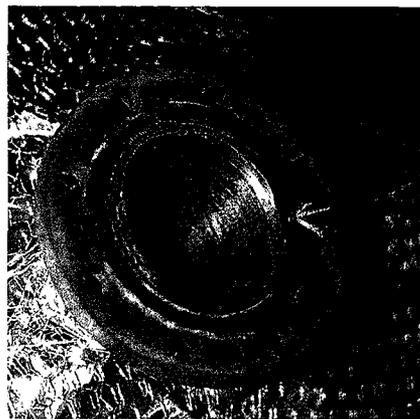


写真 8 めっき後ノズル  
Photo. 8 Nozle after plating

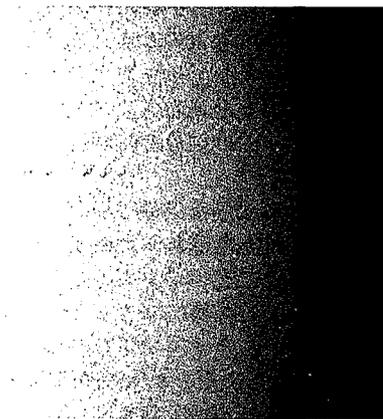


写真 9 ジャケット胴めっき面  
Photo. 9 Erectroless plating for Shell jacket

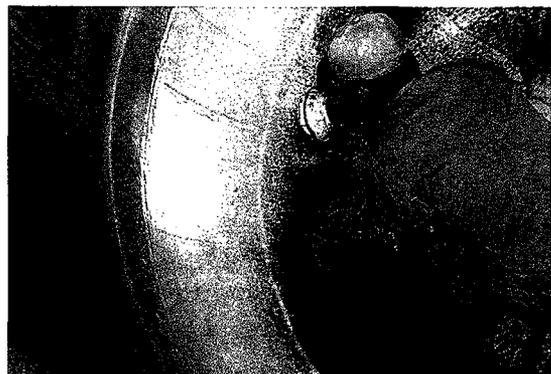
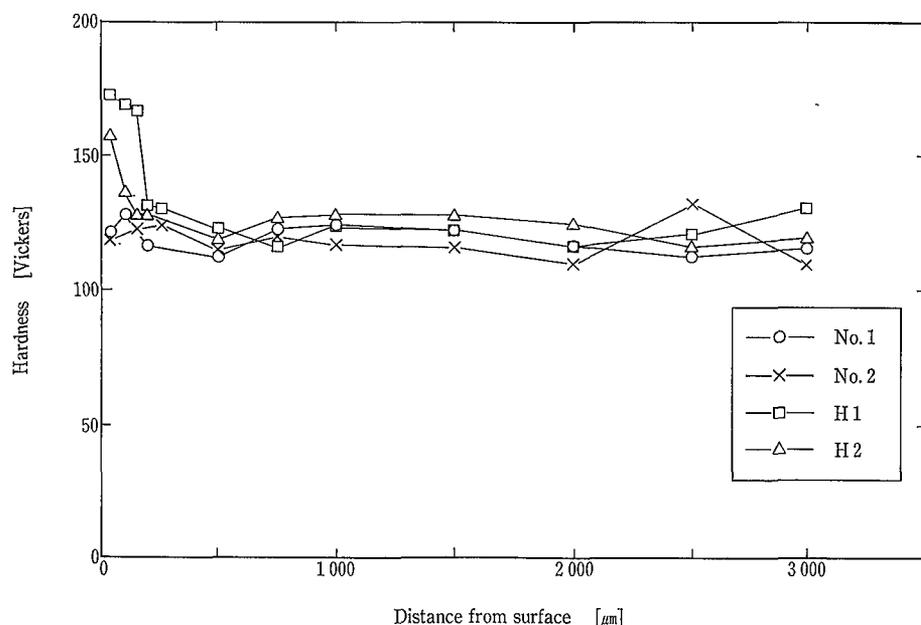
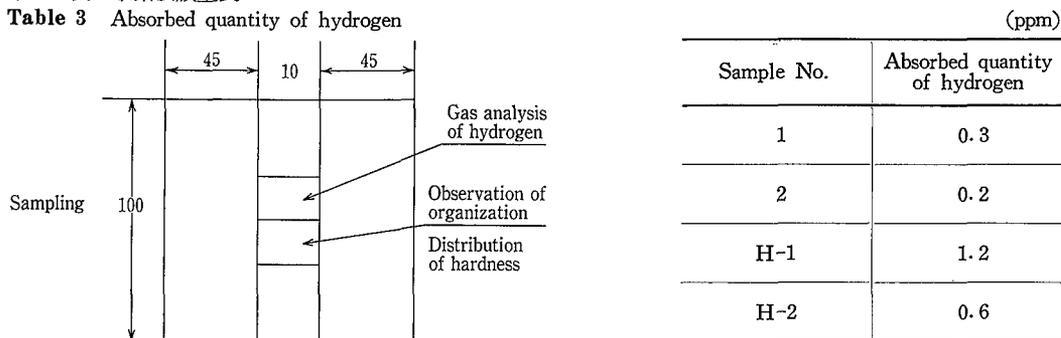


写真 10 20 KVスパークテスト  
Photo. 10 20 KV Spark test

第 2 表 供試材明細  
Table 2 Sample description

No.	Glass-lined #9000	Electroless Ni-P plating (30 μm)	Size (mm)
1	Yes	No	2.4×100×100
2	Yes	No	2.4×100×100
H1	Yes	Yes	2.4×100×100
H2	Yes	Yes	2.4×100×100

第 3 表 水素吸蔵量表  
Table 3 Absorbed quantity of hydrogen



第 6 図 無電解 Ni-P めっき鋼板の硬度分布  
Fig. 6 Hardness distribution of electroless Ni-P-plated steel plate.

る酸衝撃の心配はないと判断される。

テストピース試験及び大型実証試験結果より、通常の酸洗条件より遙かに過酷な条件下（特にテストピース試験）でも GL 飛びは認められなかった。この結果に対しては、次のような理由が挙げられる。

- 1) めっきによる水素ぜい性破壊理論と同様に酸洗いはなるだけ薄い酸で短時間で処理すると水素吸蔵量も少なく酸衝撃も起きにくい。当社では、めっきフロー上の特別な配慮によりジャケット—酸タンク間距離を出来

るだけ短くし、酸濃度を 3~5 wt%, 酸洗時間を標準で 3~5 分以内に抑えた設計を採用している。(SUS の場合は 30 分以内)

- 2) GL 施工後 Ni めっきを施すと、水素吸蔵量はめっき無しでは、0.2~0.3PPM、めっきすると 0.6~1.2 PPM を示し、そのときの硬度は 100~150 um (HV) から 172 um に増加した。(第 2, 3 表, 第 6 図参照) この結果より水素吸蔵量は 3~4 倍に増加するが、大部分の水素はニッケル 1 原子当たり 0.7 原子の水素



写真 11 中古ジャケット上のめっき  
Photo. 11 Plating on old rusty jacket

濃度で水素化ニッケルとなっていると報告されている。<sup>6)</sup>

このことから大部分の水素はもっぱらニッケルめっき皮膜中に含まれていると考えられる。

- 3) Niめっきの前処理として、当社ではショットブラスト処理を行っているが、これは結晶粒界が大きくなり、粒界にそって侵入水素がショット側(めっき面側)へ放出しやすくなるといわれている。<sup>7)</sup>

前述の各理由により通常のNiめっき操作条件よりかなり過酷な条件下でも今回酸衝撃によるGL飛びに至らなかったものと考えられる。ただしより確実な方法として一般にいられているめっき後のベーキング(210°C 2時間焼成)処理やめっき前の電解研磨処理も吸蔵水素の放出には有効ではあるが、かなりのコスト高となり、推奨出来ない。

むしろ、前述のごとく、めっき前処理操作条件である酸洗温度、濃度、時間の厳密な管理を行えば、酸衝撃によるGL飛びは起きないものと判定される。

なお、参考までにショットブラストの代わりに高压ジェットにて錆を落とし、めっき可能か否かのテストを650 Lt. GL反応槽の中古品ジャケットにて無電解Niめっきを試みたので紹介する。

10年間使用後のため、錆びの発生がひどく、高压ジェット(350 Kg/cm<sup>2</sup>)洗浄実施後めっきしたところ、錆上でもめっきされているが、ごく一部めっきされていない部分があった。(写真11 矢印部参照)めっきされていない部分の錆びの組成を分析してみたところ、無電解Niめっき上の触媒毒とされている、亜鉛、鉛が多量に含まれている事が判明した。(第4表参照)

従って、錆、スケールの種類により、めっき阻害因子がなければ、中古GLでもめっき可能な場合がある。

しかし、健全なめっき面を得るためにはジャケットを取り外し、再ショットブラストすることが必要である。

第4表 錆分析表(単位:%)

Table 4 Analysis of rust composition (%)

Component	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
	0.065	3.42	0.15	0.006	57.7
Component	Sn	B	Ca	Pb	Zn
	35 ppm	0.011	0.41	11 ppm	60 ppm
Component	Na				
	0.06				

## 5. まとめ

今回グラスライニング缶ジャケットへの無電解Niめっき適用のための問題点を抽出し、主に酸衝撃に関する理論的考察と各種テストピース、大型実証試験の実験を実施し、ステンレス製圧力容器ジャケットへの無電解Niめっき操作条件に近い(GLの場合 酸洗時の時間制限を設ける)操作でGL面の酸衝撃のない無電解Niめっきが可能である事が実証された。

## むすび

今回グラスライニング反応缶ジャケットへの無電解Niめっきに関する研究の一端を紹介したが、めっきそのものの原理、作業手順、作業方法、検査、めっき後のエンドユーザーにおける維持管理等は、既報のステンレス製圧力容器の場合と同一であり、スケール付着、腐食、U値低下防止の意味からも; 前報<sup>1)</sup>の「神鋼パンテック技報; ジャケットの腐食と防食(その2)」を参照(インヒビターの添加等)され、長期にわたり、安心してご使用賜れば幸甚である。

### 〔参考文献〕

- 1) 栗林宏明, 宮崎公志: 神鋼パンテック技報 Vol. 35, No. 3, (1991/12) p. 20~25  
栗林宏明, 宮崎公志: 神鋼パンテック技報 Vol. 37, No. 3, (1993/12) p. 16~23
- 2) J. Klarding: Ceramic Abstracts, Vol. 19, No. 1, p. 7 (1940)
- 3) 飯島, 平野: 日本金属学会会報, 第14巻, 第8号 p. 600 (1975)
- 4) C. A. Zapffe, C. E. Sims: Jour. Amer. Ceram. Soc., Vol. 23, No. 7, p. 193 (1940)
- 5) JIS B 8271-1991
- 6) T. C. Franklin and D. Potts. Plating, Vol. 55, p. 262 (1968)  
N. Thon, D. G. Kelemen, L. Yang. Plating, Vol. 38, p. 1055 (1951)  
M. Smialowski. Hydrogen in Steel, Addison-Wesley, Reading, Mass (1962), p. 16
- 7) 吉見晃武: 亜鉛メッキによるパネ材の水素せい性とその回復 Ibid, 10, 19 (1971)

# BCF による DMSO 含有廃水の処理

## Treatment of Wastewater Containing DMSO -Biological Contact Filter



(環)製品開発室  
知 福 博 行  
Hiroiyuki Chifuku

Dimethyl sulfoxide (DMSO) has wide application in various fields for its high solubility and permeability to inorganic and organic substances. Decomposition and recycling of DMSO have long been problems to be solved from the standpoint of environmental conservation. UV oxidation, reverse osmosis treatment and biological treatment were compared for the purpose. As a result, the biological contact filter (BCF) was selected for a pilot study. It was proved to be capable of stable treatment of wastewater, suppressing odors from the sulfur content.

### ま え が き

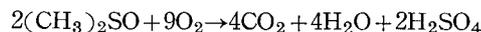
ジメチルスルホキシド (DMSO) はポリアクリロニトリルの重合糸系溶媒として多量に使用されているばかりでなく、各種の無機及び有機化合物に対する強い溶解力と浸透力のために、溶剤や剝離剤、洗浄剤としても使用されている。<sup>1)</sup> 特に剝離剤や洗浄剤としての性能は電子工業の分野においても注目されている。

一方、DMSO 含有廃水の処理は濃縮分離、分解の2つのケースが考えられる。しかし、1992年10月に通商産業省より主要な業界団体に対し「環境に関するボランタリープラン」策定の要請があり、各社が省資源・リサイクル対策を含めた廃棄物量の削減に取り組んでいる現状より、濃縮分離液の場外委託処分は今後難しくなり、再利用または分解処理が必要となると予想される。

本稿ではDMSO濃度が300~600 mg/l (TOC濃度で約100~200 mg/l) 程度のDMSO含有廃水の処理方法について検討した結果、生物処理によって良好な処理結果を得たので報告する。

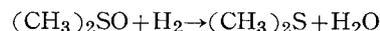
### 1. DMSO含有廃水の特徴

DMSOの物性及びその構造式を第1表及び第1図に示した。DMSOはその中に硫黄を含んでおり完全に酸化されると次の反応式のように硫酸根を生成する。



この反応式のように、1モルのDMSOより1モルのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を生成するため、反応の前後でpHの低下が著しくpHの調整が重要となる。また硫黄の酸化にも酸素を必要とするため、この分をも見込んだ十分な酸素を供給しなければならない。

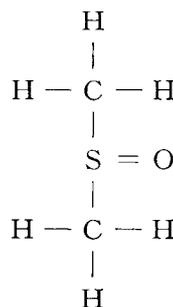
DMSOが還元雰囲気中で分解された場合、悪臭成分である硫化メチルやメチルメルカプタンが生成する。次に硫化メチルの生成反応式を示した。



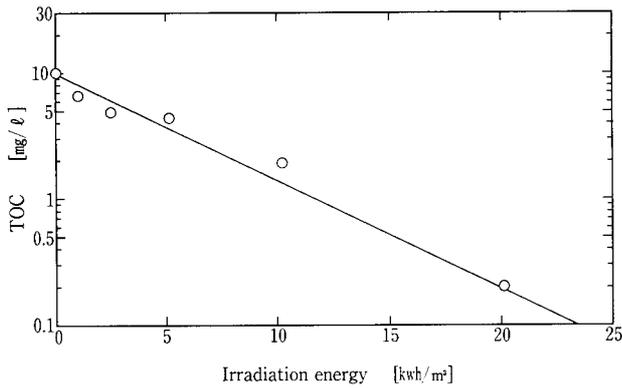
硫化メチルやメチルメルカプタンは指定8悪臭物質に含まれており臭覚に感知しやすい物質であるため極力これらの生成を抑制しなければならない。

第1表 DMSOの物性<sup>1)</sup>  
Table 1 Properties of DMSO<sup>1)</sup>

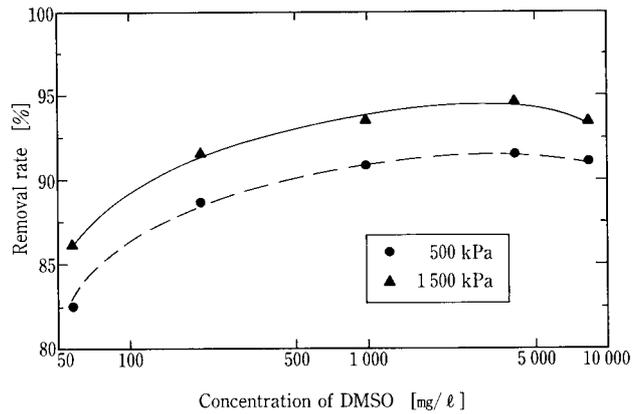
Property	Value
Boiling point (at 760 mmHg)	189 °C
Fusing point	18.4 °C
Flash point	95 °C
Specific gravity (at 20 °C)	1.1
Viscosity (at 25 °C)	1.98 cp



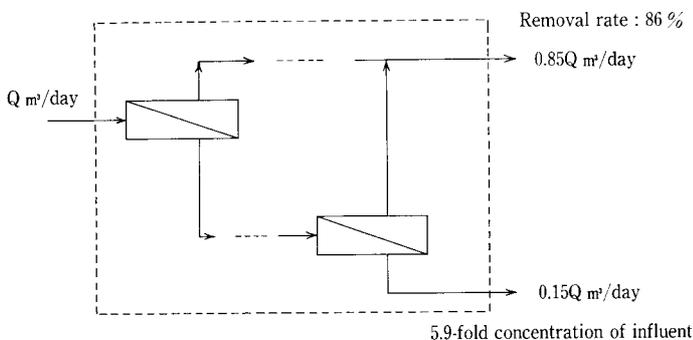
第1図 DMSOの構造  
Fig. 1 Molecular structure of DMSO



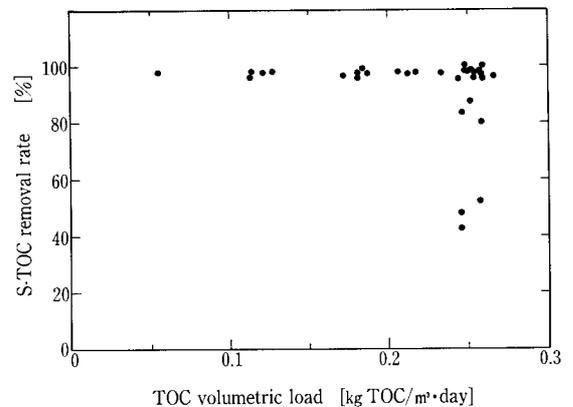
第2図 DMSOのUV酸化結果  
Fig. 2 UV oxidation of DMSO



第3図 DMSOの逆浸透膜処理  
Fig. 3 Reverse osmosis treatment of DMSO



第4図 逆浸透膜ケーススタディー例  
Fig. 4 An actual case of reverse osmosis



第5図 TOC容積負荷とS-TOC除去率  
Fig. 5 TOC volumetric load vs. S-TOC removal rate

## 2. DMSO含有廃水処理法の検討

### 2.1 UV酸化

半導体メモリー製造工場からの廃水処理等では、低濃度有機物の除去法としてUV（紫外線）酸化処理が採用されることが多い。第2図は純水にDMSOを30 mg/l溶解した模擬廃液について回分式のUV酸化試験を実施した結果である。UVランプとしては中圧ランプを使用し、過酸化水素を添加した。本模擬廃液はTOCとして10 mg/lであったが、これを90%除去するためには、12 kWh/m<sup>3</sup>の照射電力量が必要であった。このためDMSO濃度300~600 mg/lの廃液の処理として本方式を適用することはランニングコスト面から不相当であった。

### 2.2 逆浸透膜による分離濃縮

逆浸透膜はイオン類を分離出来ることから海水の淡水化の分野で実用化されている。純水、超純水の分野においてもイオン交換樹脂の負荷低減のため等に使用されており、操作圧力が従来の1/2程度である1500 kPa前後で運転出来る膜も実用化されている。この逆浸透膜はイオン類ばかりでなく有機物も分離可能であるため、模擬廃液について分離試験を実施した。

第3図に試験結果の一部を、第4図に原水DMSO濃度

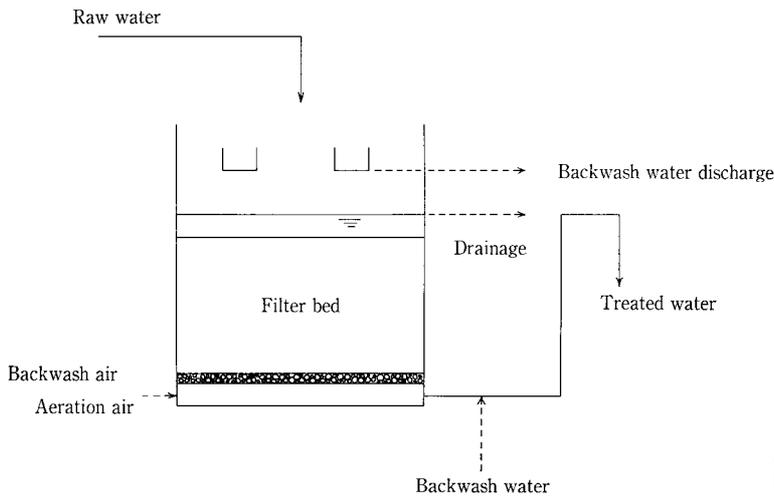
を600 mg/l、バンク数を4とした場合の処理性能例を示した。この例では濃縮液量は原水量の15%、処理水のDMSO濃度は90 mg/lである。原水量を500 m<sup>3</sup>/日と仮定すると、毎日DMSO濃度3490 mg/lの濃縮液75 m<sup>3</sup>をさらに処分しなければならず、処理水質も十分では無い。次に示す生物処理方式と比較して、有利な処理方法とは言えなかった。

### 2.3 生物処理

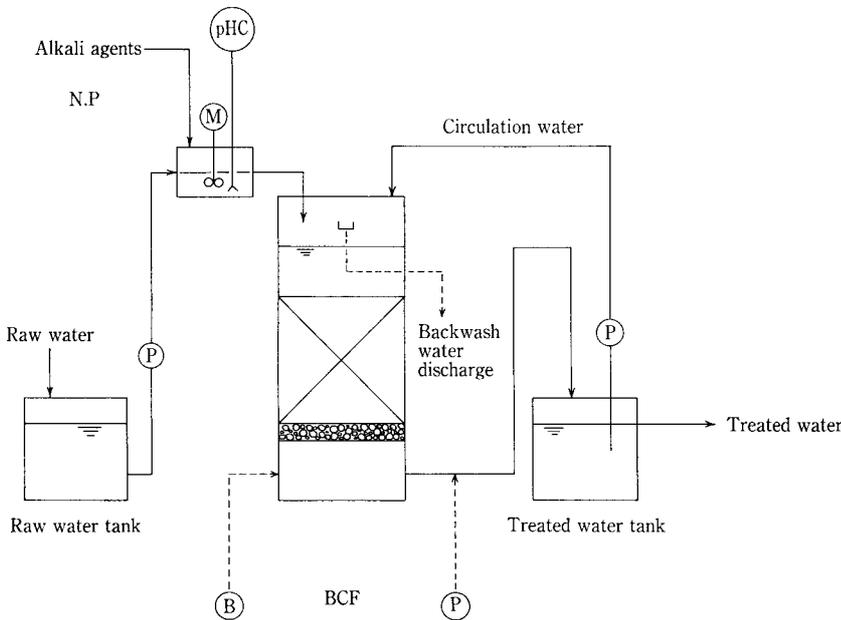
生物処理の可能性について活性汚泥法で検討した。原水はDMSOを主体とした模擬廃水を使用し、曝気槽容積5 lの連続式試験装置により、負荷と除去率の関係を求めた。DMSOの分析にはガスクロマトグラフ（横河アナリティカルシステムズ(株)HP5890）を使用した。

第5図に容積負荷とS-TOC除去率の関係を示したが容積負荷が0.23 KgTOC/m<sup>3</sup>・日までは95%以上のS-TOC（溶解性TOC：0.2 μmのMFで濾過）除去率が得られている。この容積負荷以下においては原水のDMSO濃度600 mg/lに対して、処理水のDMSO濃度は定量下限値（0.5 mg/l）以下であり、S-TOCは10 mg/l以下であった。

運転条件としては溶存酸素濃度を2 mg/l以上、pHは



第6図 BCF  
Fig. 6 BCF system



第7図 パイロット装置フロー  
Fig. 7 Flow sheet for pilot plant

第2表 パイロット装置の仕様  
Table 2 Specifications of pilot plant

System	Biological contact filter
Dimensions of column	300 dia × 3 000 H (mm)
Number of columns	1
Volume of medium	100 liters
Flow rate (downflow)	6~10 m/day (including circulation water)

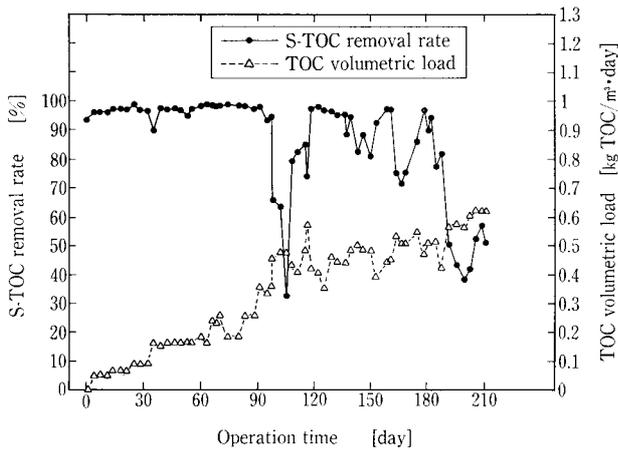
7~9に維持して運転した。とくにこの範囲を逸脱すると除去率の低下を招くとともに、臭気の発生が認められた。この状況は後述するBCFパイロットテストでも同様であった。

### 3. BCFパイロットテスト結果

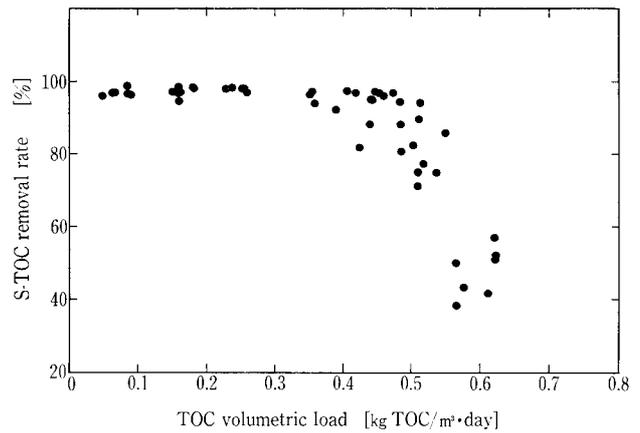
#### 3.1 パイロット装置

装置がコンパクトでメンテナンスの容易な生物膜汚過装置であるBCFのパイロットテストを実施した。BCFは第6図に示したように、処理槽内部に特殊なセラミック担体を充填し、その表面に微生物膜を形成させたものである。下部よりエアレーションを行いながら上部より原水を供給し、下降流で微生物と接触させながら有機物を分解除去する。

パイロット装置のフローを第7図に、仕様を第2表に示した。原水はDMSOを主体とする廃水を使用し、さらに濃度調製のためDMSOを添加した。また栄養源としてN及びPを添加した。pHの調製には炭酸水素ナトリウムと苛性ソーダを併用するとともに、処理水を循環させてpHを安定させた。BCFの処理水はMF膜によって汚過されることを想定し、除去率はS-TOCで評価した。



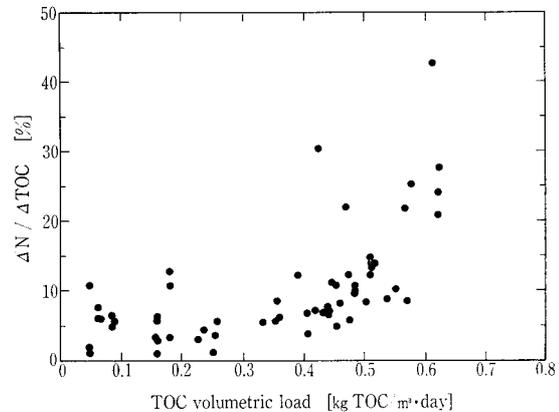
第8図 TOC容積負荷とS-TOC除去率の経時変化  
Fig. 8 Operational data of TOC volumetric load and S-TOC removal rate



第9図 TOC容積負荷とS-TOC除去率  
Fig. 9 TOC volumetric load vs. S-TOC removal rate

第3表 原水水質および処理水水質  
Table 3 Water quality

Item	Raw water	Treated water
pH (-)	6.5	8
S-TOC (mg/l)	200	<10
SS (mg/l)	<1	15
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	40	<0.1
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	<0.1	30
P (mg/l)	8	5



第10図 除去窒素/除去TOC  
Fig. 10 Nitrogen removal/TOC removal

### 3.2 運転結果

#### 3.2.1 限界負荷とS-TOC除去率

限界負荷を確認するため、210日間にわたってTOC容積負荷を0.1 KgTOC/m<sup>3</sup>・日から0.6 KgTOC/m<sup>3</sup>・日まで徐々に増加させた。この間のTOC容積負荷とS-TOC除去率の経時変化を第8図に示した。90日目まではTOC除去率が95%以上得られていたが、90日目以降TOC容積負荷の増加率をアップしたところ急激に除去率が悪化し30%まで低下した。そこで一度負荷を下げ、再び徐々に増加させ210日目に0.6 KgTOC/m<sup>3</sup>・日とした。

TOC容積負荷とS-TOC除去率の関係を第9図に示した。第9図よりほぼTOC容積負荷で0.35~0.4 KgTOC/m<sup>3</sup>・日以下であればS-TOC除去率として95%以上が得られることが分かる。この時の処理水S-TOCとして10 mg/l以下、残留DMSOは定量下限値以下であった。なお同図中には90日付近の急激な負荷アップ時のデータは含めていない。

本テスト期間における平均的な原水水質（試薬添加後の水質）及びTOC容積負荷が0.35 KgTOC/m<sup>3</sup>・日における平均的な処理水質を第3表に示した。

#### 3.2.2 アンモニア除去特性

試験に使用した廃水中には窒素がほとんど無いため、NH<sub>4</sub>Clを窒素換算で40 mg/l添加した。処理水中の窒素は本テストの容積負荷の範囲においてはNH<sub>4</sub>-Nで0.1 mg/l以下であり処理水中の窒素成分は99%以上がNO<sub>3</sub>-Nまで硝化された。第10図に除去TOC量当たりの除去窒素量を示した。かなりばらつくが、TOC容積負荷が0.4 KgTOC/m<sup>3</sup>・日までは平均5%程度であり、これを超えると窒素の除去量が増加している。この原因として負荷が高くなるほど菌体の増殖率が増加することや、生物膜内の嫌気部の増加による脱窒等が考えられる。

#### 3.2.3 菌体転換率

本テストで使用した廃水はSSをほとんど含んでいないため、処理水のSS及びセラミック担体に付着している菌体量的変化を計測することにより菌体への転換率が推定出来た。TOC容積負荷が平均で0.11 KgTOC/m<sup>3</sup>・日の期間と同0.34 KgTOC/m<sup>3</sup>・日の期間について計算した結果を第4表に示した。

菌体転換率は一般的には除去BOD量当たりの菌体生成量で表される。生物処理の容易な食品廃水の場合にはこの

第4表 菌体転換率

Table 4 Biomass conversion rate

Average TOC volumetric load	Biomass conversion rate (kgVSS/kgTOC)
0.11	0.13
0.34	0.24

第5表 臭気測定結果

Table 5 Odor analysis

Component	Measured value (ppm)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	0.0018
CH <sub>3</sub> SH	0.0005
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	<0.001
H <sub>2</sub> S	<0.002
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	<0.0004

値が0.5~0.6となることが多く、BOD≒2TOCとして除去TOC当たりに換算すると1~1.2となるので、この値と比較すると汚泥発生が非常に少ないと言える。

第4表のデータをもとに、負荷、除去率、1回の逆洗において排出出来る菌体量等より逆洗間隔を算出すると4.5日となる。実際のパイロットの運転では2回/週の頻度で実施することにより安定に運転出来た。

### 3.2.4 臭気

本パイロットテストでは幅広い負荷で運転し、一部では過負荷で運転した。この過負荷の場合、pHの制御が不適當な場合、溶存酸素濃度が不足した場合等を除くと臭気の発生を抑えて運転することが出来た。第5表に臭気分析値の一例を示した。微量の硫化メチルはDMSOの還元により生じたものであり、メチルメルカプタンは硫化メチルを経由して生成したものと推定される。

なお第5表に示した硫化メチル、メチルメルカプタンの濃度は臭気強度で2.0以下であり、装置周辺において臭気は感じられなかった。

### 4. 装置納入例

某電子工業メーカーに納入したBCFによる処理設備を写真1に示した。この設備はDMSOを数百mg/l含んだ

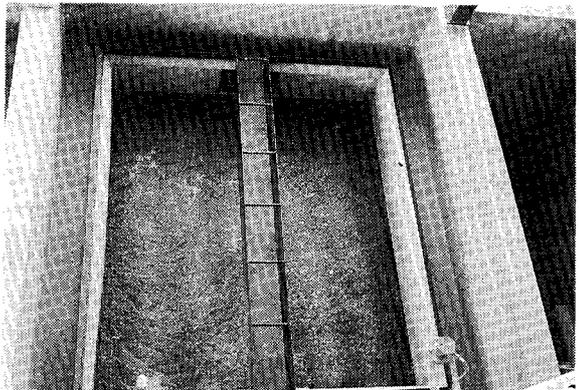
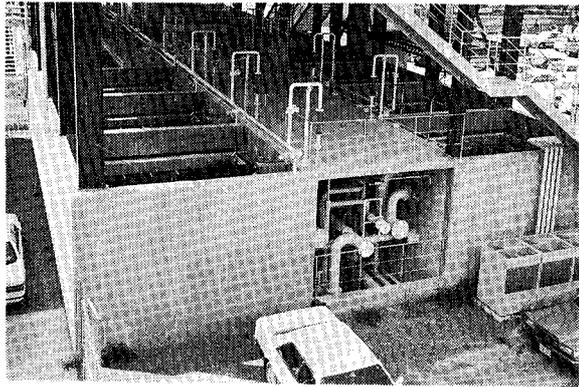


写真1 BCF  
Photo. 1 BCF

洗浄廃水を16槽のBCFにて処理している。処理水の水质は本パイロットプラントの結果と同様に、S-TOCは10mg/l以下、残留DMSOは定量下限値以下である。BCFの処理水は中空糸形の精密濾過膜にて濾過された後、回収再利用されている。

### むすび

生物処理法は適用出来る有機物の種類も多く、適切な条件で運転すると高い性能を示す。特にDMSOの場合、炭酸ガスと水と無害な塩にまで分解することができ、時代の要求に適合した処理法といえる。

また硫化メチル等の臭気の発生を抑えて運転することが可能となったので、今後は各分野のDMSO廃水に適用すべく検討を進めてゆきたいと考えている。

### 〔参考文献〕

- 1) 東レ・ファインケミカル㈱カタログ

# 精密ろ過膜の浄水処理への適用

## Application of Microfiltration to Drinking Water Treatment



(環)製品開発室  
西尾 弘 伸  
Hironobu Nishio

Most Japanese water purification plants were constructed before the 1960's and they need renovation or reconstruction in the near future. Membrane filtration such as micro- and ultrafiltration is a promising technology to replace the conventional technology of coagulation, sedimentation and sand filtration because it has many advantages.

A national research project "Membrane Aqua Century 21 (MAC21)" was carried out for three years beginning in the fiscal year 1991 by The Water Purification Process Association on the initiative of The Ministry of Health and Welfare.

SHINKO PANTEC participated in the pilot test of this project two times (2nd run: January 1993~July 1993 and 3rd run: September 1993~March 1994), using the hollow fiber type MF membrane system and the rotary flat sheet UF membrane system.

This paper introduces the results obtained through this project.

### まえがき

我国の近代水道は、消化器系伝染病の予防を目的として1887年横浜市で給水を開始して以来100余年を經過し、1991年末で水道普及率は95%に達し、国民生活を支える重要な基盤施設となっている。また、厚生省では21世紀に向けた水道整備の長期目標として「ふれっしゅ水道」計画を立て、全ての国民が利用可能な水道、安定性の高い水道、安全な水道の3つの施策の推進を図り「高水準の水道」を構築することとしている。

しかし、水道施設の老朽化、人手不足、地震、濁水、水源悪化等水道を取り巻く環境は厳しく、かつ複雑多様化し、新たな対応が求められている。これらの問題の中で、維持管理においては、全国の水道事業者の大部分は簡易水道のような小規模施設であり、これら小規模水道での1事業者当たりの職員数は平均約0.5人と極めて小数であることから、施設の維持管理が不十分なことによる水質の事故が懸念されている。このため、維持管理が確実で容易な無人化を前提とした浄水技術が求められている。

また、最近の水道水源の悪化に伴い、生物処理、オゾン処理、活性炭処理といった高度浄水処理を導入する水道事業者が増加しており、これらの施設は従来の凝集沈澱・砂ろ過施設に付加するため、更に用地が必要となり昨今の土地事情から新たな取得は難しく、根幹となる固液分離技術である凝集沈澱砂ろ過の省スペース化並びに代替技術が求められている。

これら維持管理面、省スペース等を満足する固液分離技術として既に超純水分野で実用化されている膜分離技術が注目を集めており、これを浄水処理に適用しようとする試みが盛んに行われている。<sup>1)2)</sup>

このような背景のもと、浄水分野での膜分離技術の実用化を目指した厚生省、国立公衆衛生院及び(社)水道浄水プロセス協会官民共同によるプロジェクト「膜利用型新浄水システム開発研究：MAC21計画<sup>1)</sup>」が1991年より3ヶ年計画で実施され、着実な成果を上げて、技術レベルは既に実用化の段階に達したといえる。<sup>3)</sup>

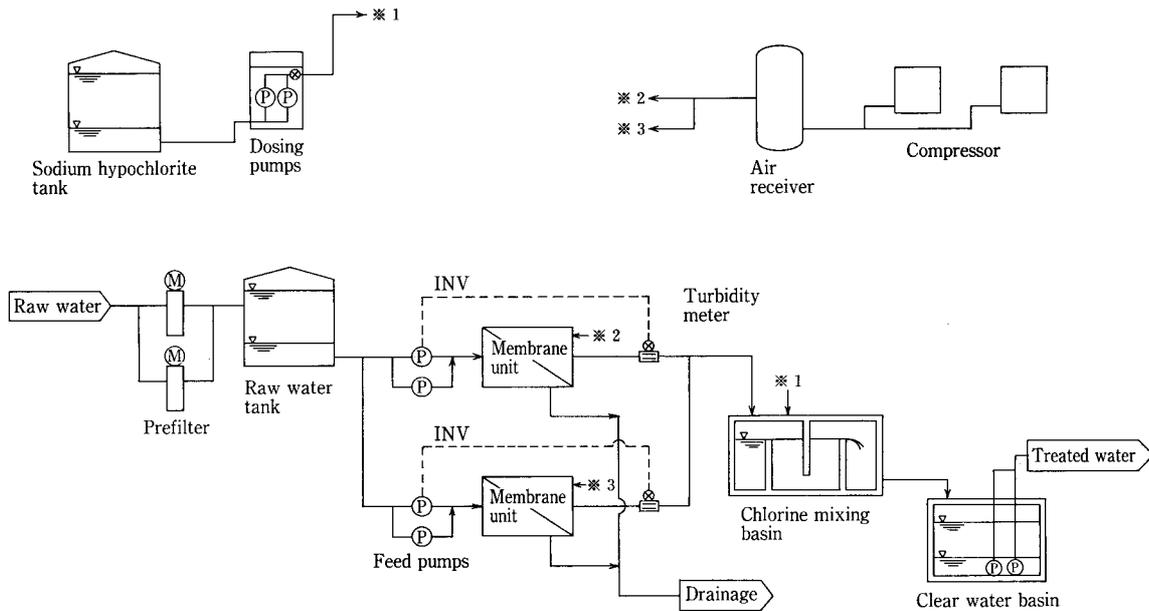
当社は、このMAC21計画に実験参画し、その優れた処理性能から当社膜ろ過装置が浄水処理システムとして実用化可能であることを実証した。本報において、当社膜ろ過装置の概要を述べるとともに、MAC21計画での実証実験結果について報告する。

### 1. 浄水処理における膜ろ過法

現在、浄水処理に膜ろ過法を適用する場合、適用出来る膜は精密ろ過膜(Microfiltration: MF膜)、限外ろ過膜(Ultrafiltration: UF膜)及びナノろ過膜(Nanofiltration: NF膜)<sup>2)</sup>の3種類が上げられるが、大容量処理が可能であること、技術的に実用化の段階にあることから、MF膜とUF膜の2種類の適用が考えられている。

しかし、MF膜、UF膜では溶解性汚染物質(臭気物質、農薬等)の除去は不可能であるため、これに対処するために、1994年度より、厚生省、国立公衆衛生院を中心にNF膜を主体とした基礎研究「膜利用型新高度浄水技術開発研究：高度処理MAC21」が行われている。

浄水処理に膜ろ過法を適用する場合、MF膜、UF膜あるいはMF膜+UF膜といった膜の選定が必要となる。当社では、浄水処理に適した膜を選択するために、実際に河川水を使用した独自の社内実験を実施、MF膜とUF膜の膜ろ過水の水質分析結果を詳細に分析したところ、その処理性に有意差は認められず、それよりも有機膜の場合、膜



第1図 SP-MEMCOR 標準フロー  
Fig. 1 SP-MEMCOR standard schematic flow diagram.

の種類によっては、膜が破損したり、物理洗浄効果が十分に上がらないといった結果が得られている。

従って、浄水における膜ろ過システムは、膜の分離性能から膜を選定するだけでなく、

- ①安全性を最優先とした膜ろ過システムであること
- ②長期安定な運転が行える膜ろ過システムであること
- ③維持管理が容易な膜ろ過システムであること
- ④更に経済性に優れた膜ろ過システムであること

これらを十分に留意したシステムでなければならないと考えられる。

## 2. 膜ろ過法導入の利点

現在、浄水処理に膜ろ過法を導入した場合、次に示すような利点が期待されている。

1) 浄水施設の自動化、無人化が容易となり、凝集剤等の薬品使用量が低減出来る。

従来の凝集沈澱・砂ろ過法では、凝集剤注入率をジャーテストを実施して決定しており、これが無人化、自動化の妨げになっている。膜ろ過法の場合、原則として凝集剤は不要もしくは微量の一定注入（マイクロフロック法）で処理が行えるため、ジャーテストが不要となる。従って、浄水処理工程の管理は、膜ろ過水質及び膜の運転状況（操作圧力、流束等）を計器で監視するだけとなり、設備の無人化が可能となり、遠隔地からの操作も容易になる。

2) 設備がコンパクトになり、維持管理が容易になり、建設工期も短くなる。

従来の浄水処理は、凝集池、沈澱池、砂ろ過池が必要であるが、膜ろ過法では原水を直接ろ過を行うので沈澱池は不要となる。また、膜ろ過法は、砂ろ過のような2次元ろ過ではなく、中空糸型膜を使用することで3次元ろ過となり、設備がコンパクトになり、構成機器も少なく、維持管理が容易になる。また、膜ろ過設備は工場で作成し、現地に搬入するため、建設工期も大幅に短縮出来る。

第1表 標準仕様 (SP-MEMCOR)

Table 1 Standard specifications (SP-MEMCOR)

Type of membrane	Microfiltration (MF)
Material	Organic (polypropylene)
Pore size	0.2 $\mu\text{m}$
Type of module	External pressure type hollow fiber membrane
Membrane surface area	15 $\text{m}^2$ per module
System of filtration	Dead end constant flow filtration
System of physical cleaning	Air back washing

3) 水道水の水質向上が図れる。

砂ろ過と比較して、膜ろ過の場合、ろ過の目開きが非常に小さく（浄水膜ろ過法では、0.5  $\mu\text{m}$  以下が適用される）従来法では除去出来なかった物質（例えば、藻類）が確実に除去出来る。

## 3. 当社膜ろ過装置の特長

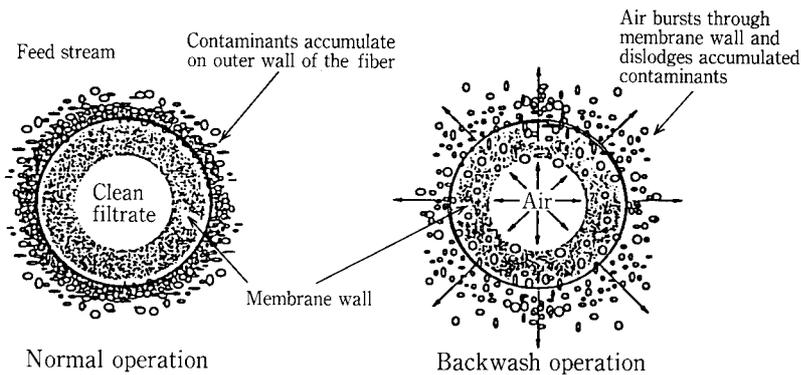
当社膜ろ過装置 (SP-MEMCOR)<sup>\*3</sup> の概要と特長を次に示す。

### 3.1 SP-MEMCOR の概要

浄水処理における SP-MEMCOR の標準的なフローを第1図に、標準仕様を第1表に示す。

構成機器は、原水中の夾雑物除去用のプレフィルター（通常目開き：0.2 mm）、原水ポンプ、膜モジュール、逆洗用コンプレッサー、消毒用次亜塩素酸ナトリウム注入設備から成る。

膜はポリプロピレン製の公称孔径0.2  $\mu\text{m}$  の中空糸型MF



第2図 逆洗（ガスバックウォッシュ）操作  
Fig. 2 Back wash operation.

膜であり、膜モジュールは膜面積  $15 \text{ m}^2$ （モジュール1本当たり）である。

膜ろ過方式は定流量制御による全量ろ過方式を標準としている。物理洗浄方式は、圧縮空気（600 kPa）による逆圧空気洗浄方式であり、物理洗浄頻度は、1 hr に1～2回を標準としている。

### 3.2 SP-MEMCOR の特長

①海外において浄水分野に豊富な実績を有している。

全世界で MEMCOR 膜ろ過装置は多数稼働しており、1989年にオーストラリアで浄水用として稼働して以来、1994年6月現在までの全世界における浄水分野での納入実績は24件である。これを膜面積に換算すると約  $13000 \text{ m}^2$  となり、この装置により、全世界で1日に約  $40000 \text{ m}^3$  の飲料水が供給されている。写真1に、浄水用膜ろ過装置（膜処理部寸法： $2.0 \text{ m}^W \times 5.0 \text{ m}^L \times 2.5 \text{ m}^H$ 、浄水能力  $960 \text{ m}^3/\text{d}$ 、オーストラリア カンガルーバレー浄水場）を示す。

②安全性を最優先とした膜ろ過システムである。

$0.2 \mu\text{m}$  の MF 膜を採用しているため、膜ろ過水を消毒するのみで飲用することが出来る。また、延伸製法による伸縮性に富んだ膜であるため、膜破損が起こり難い。更に、膜破損に対する検知システムとしてメムブレテスト\*4 と膜ろ過水濁度を常時監視する二重の安全対策を施している。また、万が一、膜の破損を検知した場合、緊急にその系列のみを停止するシステムとなっている。

③長期安定な運転が行える膜ろ過システムである。

膜ろ過装置を長期に安定に運転するための最も重要な因子は物理洗浄方式の選定にある。MF 膜の物理洗浄方式には、逆圧空気洗浄、逆圧水洗浄及びエアスクラビング洗浄がある。SP-MEMCOR は、これら物理洗浄方式の中から、膜特性（伸縮性）により、洗浄回復性に優れた逆圧空気洗浄（逆洗空気圧 600 kPa）が採用出来る。この強力な物理洗浄機構により長期安定な運転が行える。

第2図に、SP-MEMCOR の物理洗浄方式（ガスバックウォッシュ）の模式図<sup>4</sup>を示す。

④維持管理が容易な膜ろ過システムである。

当社膜ろ過装置の構成機器は非常に少なく、主たる機器は、ポンプとコンプレッサーのみであるから設備がコンパクトになり維持管理が容易になる。更に、オフライン<sup>5</sup>による薬品洗浄等で膜モジュールを取り外す場合、専用の膜モジュール分解ツールを使用するため、膜を傷

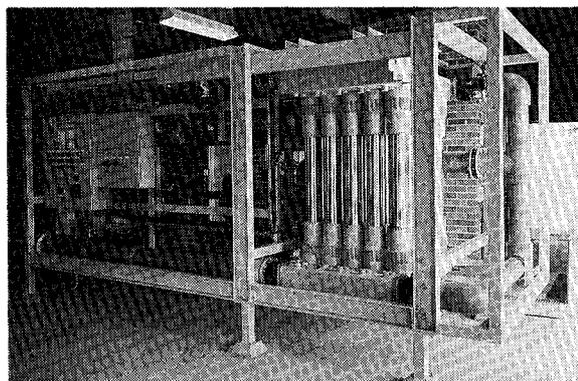


写真1 精密ろ過膜装置（膜面積： $300 \text{ m}^2$ ）（The Bendeela Pondage site, Kangaroo Valley, Australia）

Photo. 1 Microfiltration equipment (membrane surface area:  $300 \text{ m}^2$ ) (The Bendeela Pondage site, Kangaroo Valley, Australia).

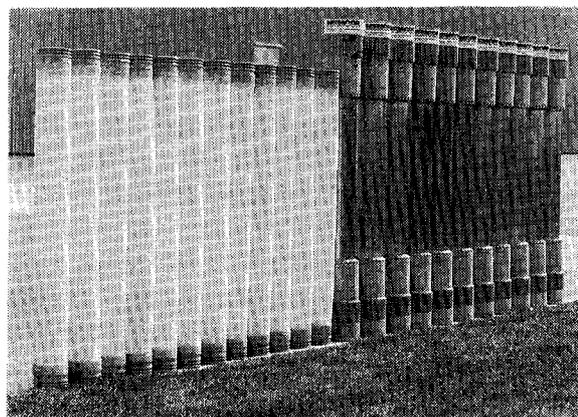


写真2 中空系膜（膜面積： $15 \text{ m}^2$ ）（左）、ハウジング（右）  
Photo. 2 Hollow fiber module (membrane surface area;  $15 \text{ m}^2$ ) (left) and housing (right).

ついたり、乾燥させることなく、短時間で交換が行える。

⑤経済性に優れた膜ろ過システムである。

SP-MEMCOR は、全量ろ過方式であるために、クロスフロー方式に比較して消費電力が大幅に安くなる。更に、独特な構造の大型膜モジュール（膜面積  $15 \text{ m}^2$ 、写真2に膜モジュールとハウジングを示す）を使用するため、モジュール間の配管による接続は不要となり、更に設置面積が従来法の凝集沈澱砂ろ過の半分程度になる。

次に、消費電力量と設置面積の試算例を示す。

消費電力量試算例（膜ろ過水 1 m<sup>3</sup> 当たり）

処理水量	100 m <sup>3</sup> /d	500 m <sup>3</sup> /d
消費電力	0.4~0.6 kwh/m <sup>3</sup>	0.2~0.4 kwh/m <sup>3</sup>

設置面積試算例（凝集沈澱・砂ろ過を 100 とした場合）

処理水量	100 m <sup>3</sup> /d	500 m <sup>3</sup> /d
凝沈・砂ろ過	100	100
SP-MEMCOR	60	50

（SP-MEMCOR の流速は、1 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d とした）

⑥SP-MEMCOR は無人運転を標準としているが、当社のプロセスモニターを採用することにより、市販のパソコンで遠隔地からの監視、運転操作が容易に行える。

#### 4. 厚生省プロジェクト「MAC21 計画」実証実験概要<sup>5)6)</sup>

MAC21計画の実証実験は、1992年5月～1994年3月までの3ヶ年実験参画企業17社（後に18社）により、第1～3期に分けて実施された。（各期6ヶ月間の連続運転）

当社は第2期（1993年1月～1993年7月）、第3期（1993年9月～1994年3月）の実証実験に、中空糸型MF膜装置（第2、3期）、及び、この物理洗浄排水を回収する回転平膜型UF膜装置（第3期）で参画した。次に、この実証実験で得られた成果の一部（主として、MF膜）について述べる。

##### 4.1 実験場所

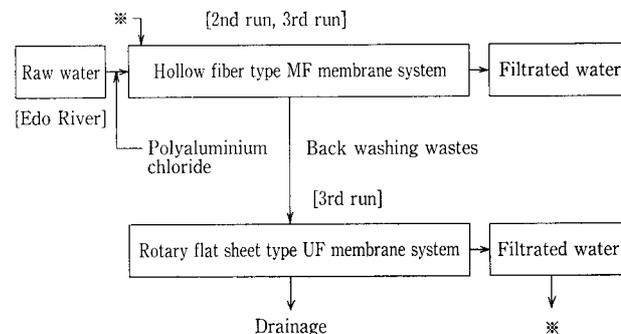
千葉県松戸市七衛門新田540-5

北千葉広域水道企業団北千葉取水場MAC21計画実験場

#### 4.2 実験装置及び実験方法

MAC21計画実証実験は、各期12社の企業が一同に介して実証実験を行うことから、1社当たりの実験機設置スペース（2 m<sup>W</sup>×3 m<sup>L</sup>）及び膜ろ過水量（30 m<sup>3</sup>/d 程度）等種々の制約を受ける。使用原水は、江戸川表流水（取水場沈砂池から取水）または、共通設備沈澱水のどちらかを参画企業が自由に選択出来る。実験参画企業の多くは、江戸川表流水を原水とし、自社装置にて前処理を実施し実証実験を行った。当社も、江戸川表流水を原水とし、自動逆洗式プレフィルター（目開：0.2 mm）及び凝集剤（ポリ塩化アルミニウム）注入のみの前処理でMF膜により原水直接処理を行った。第3図に実験フロー、第2表に膜仕様及び実験条件、写真3にMAC21計画に用いた実験装置を示す。

MF膜の物理洗浄方法は、圧縮空気（600 kPa）による逆圧空気洗浄を20 min に1回の頻度で3 min 間、UF膜の物理洗浄方法は、ブラシによる洗浄を2 hr に1回の頻度で2 min 間行った。MF膜の薬品洗浄は操作圧力が100 kPa に達した時点で、UF膜の薬品洗浄は操作圧力が300 kPa に達した時点で、MF膜、UF膜ともに硫酸、水酸化ナトリウムを使用し実施した。



第3図 MAC21 実験フロー  
Fig. 3 Schematic flow diagram of MAC21.

第2表 MAC21 膜仕様及び運転条件

Table 2 Factors of membrane and operation of MAC21

Type of membrane	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)
Material	Organic (polypropylene)	Organic (polyacrylonitrile)
Pore size	0.2 μm	—
Molecular weight cutoff	—	40 000
Type of module	External pressure type	
	Hollow fiber membrane	Flat sheet membrane
System of filtration	Cross flow constant flow filtration	
System of physical cleaning	Air back washing	Brushing

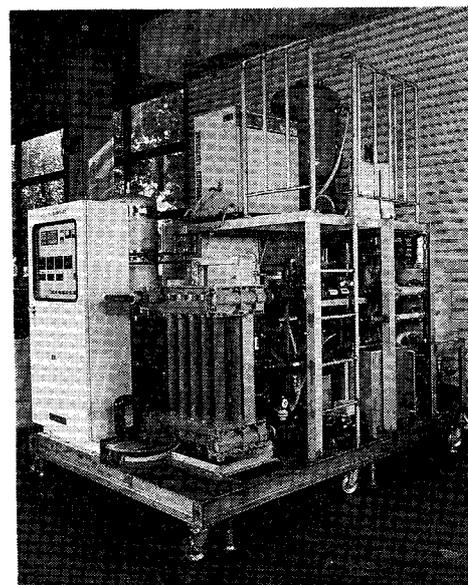


写真3 MAC21 精密ろ過膜装置  
（膜表面積：20 m<sup>2</sup>）

Photo. 3 Microfiltration equipment for MAC21  
（membrane surface area : 20 m<sup>2</sup>）.

第 3 表 薬品洗浄排水分析結果

Table 3 Quality of chemical cleaning wastes

Parameter	Acid waste	Alkali waste
pH (-)	1.9	13.4
SS (mg/L)	730	67
VSS (mg/L)	158	16
Turbidity (unit)	140	70
DOC (mg/L)	190	330
Total iron (mg/L)	16	3.6
Total manganese (mg/L)	65	4.3
Aluminum (mg/L)	170	70

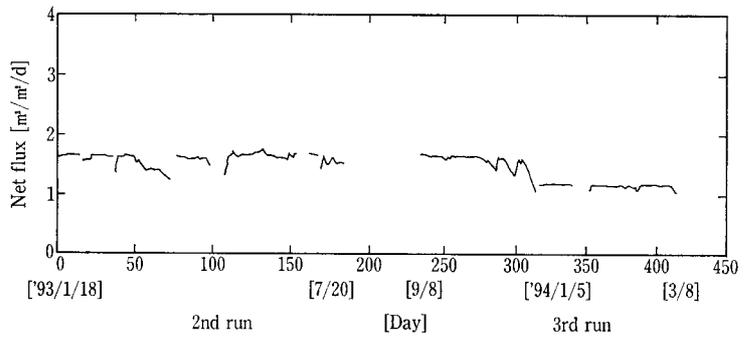
サンプリングは指定された日に参画企業が一齐に実施し、分析は指定された水質項目を第3者の分析機関が行った。

4.3 実証実験結果

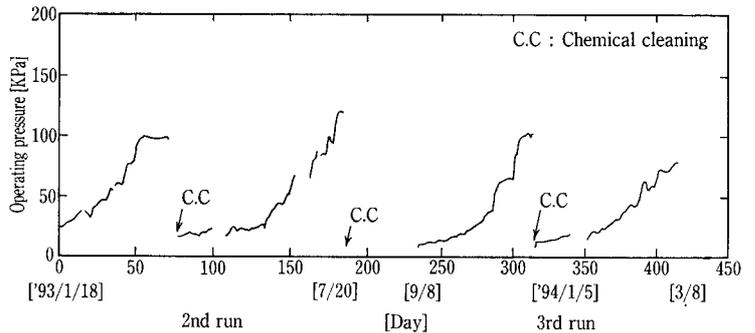
4.3.1 実流束<sup>6</sup>, 操作圧力, 回収率 (MF膜)

第4図にMF膜の実流束, 第5図にMF膜の操作圧力の経日変化を示す。第2期実証実験及び第3期実証実験の開始日より82日目までは、MF膜の設定流束を 1.7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d とし (物理洗浄頻度は20 min に1回), 83日以降は設定流束を1.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d (物理洗浄頻度は30 min に1回) とした。本実証実験におけるMF膜装置は定流量運転 (供給水ポンプのインバーター制御) であるため、MF膜のファウリングは操作圧力の上昇に現れる。本MF膜の場合、膜ろ過時間の増加とともに、操作圧力は上昇し、50 kPa を越えると急激に増加する傾向が認められた。なお、第2期実証実験期間中の平均操作圧力は 60 kPa であり、第3期は 46 kPa であった。前述のことから、江戸川表流水を対象とした場合、本MF膜は約3ヶ月で薬品洗浄の実施が必要であることがわかった。また、薬品洗浄 (酸、アルカリ) により、操作圧力は、ほぼ完全に回復していることがわかった。薬品洗浄排水の分析結果 (第3表) から、酸洗浄は重金属の除去に、アルカリ洗浄は有機物の除去に効果があることがわかった。

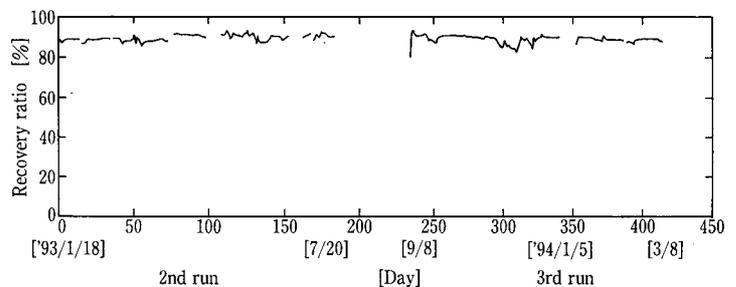
第6図に、MF膜の回収率を、第7図に第3期実証実験の回収装置 (回転平膜型UF膜) を付加させた場合のシステム全体の回収率を示す。本MF膜の回収率は、第2期、第3期を通して、ほぼ一定の88.5% で安定に運転することが出来た。更に、第3期実証実験では、MF膜装置の物理洗浄排水を膜処理で回収することによりシステム全



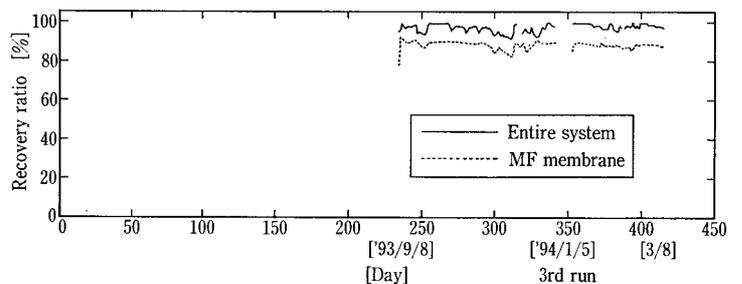
第4図 流束  
Fig. 4 Flux.



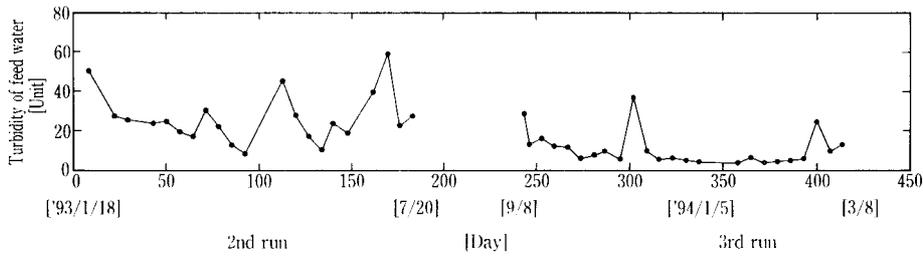
第5図 操作圧力  
Fig. 5 Operating pressure.



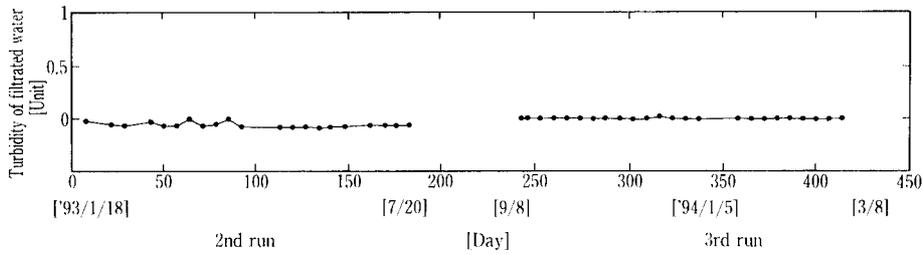
第6図 中空糸膜回収率  
Fig. 6 Recovery ratio of hollow fiber MF membrane.



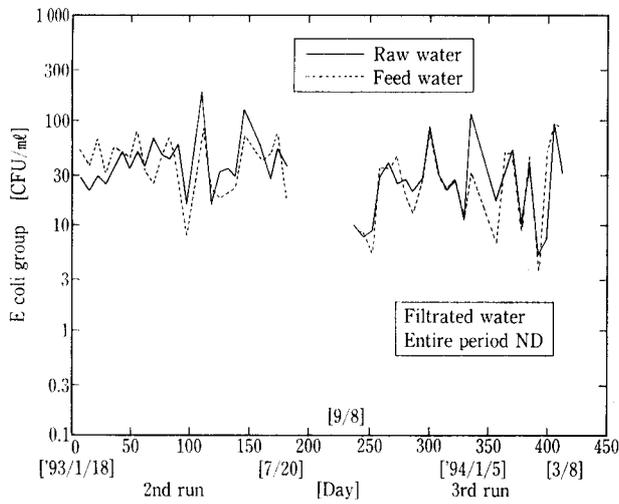
第7図 システム回収率  
Fig. 7 Recovery ratio of entire system.



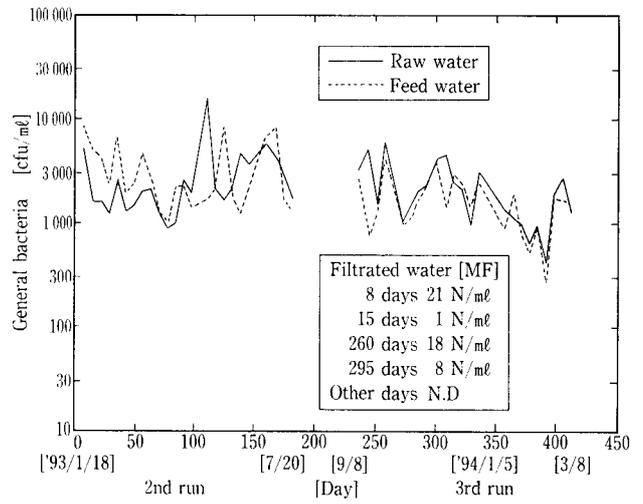
第8図 膜供給水濁度  
Fig. 8 Turbidity of feed water.



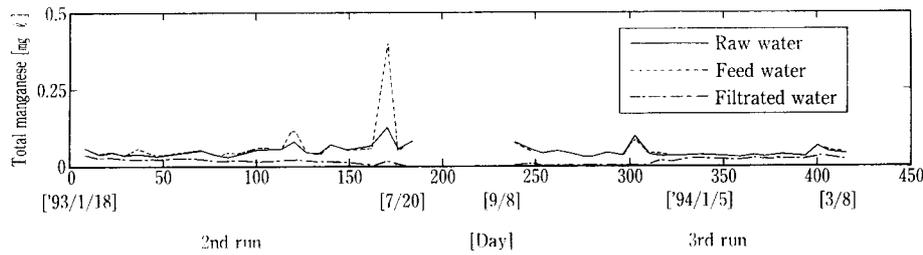
第9図 膜ろ過水濁度  
Fig. 9 Turbidity of filtrated water.



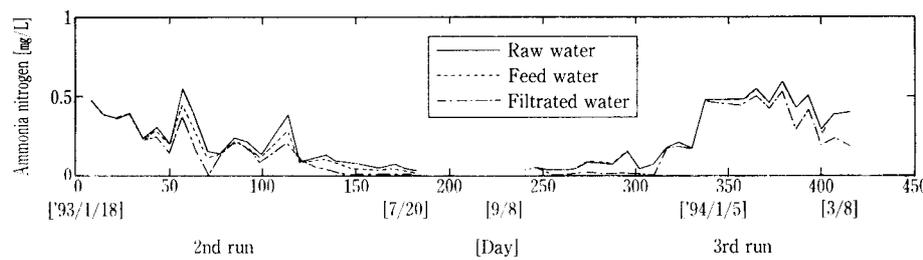
第10図 大腸菌群  
Fig. 10 E coli group.



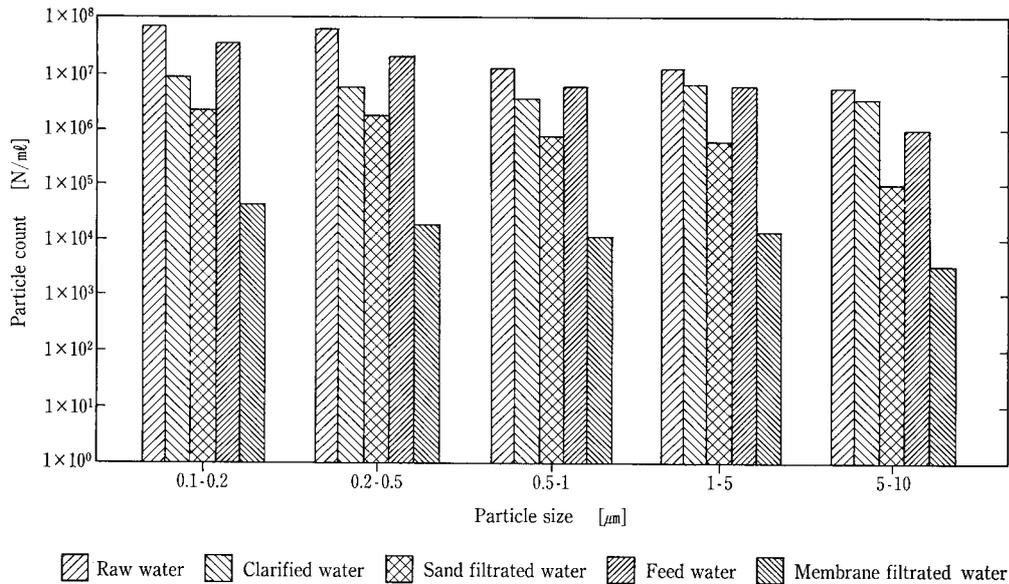
第11図 一般細菌  
Fig. 11 General bacteria.



第12図 総マンガン  
Fig. 12 Total manganese.



第13図 アンモニア性窒素  
Fig. 13 Ammonia nitrogen.



第14図 微粒子数  
Fig. 14 Particle count.

第4表 第2期, 第3期実証実験における汚染物質の除去  
Table 4 The result of contaminant removal in 2nd and 3rd runs

Parameter	Raw water	Filtrated water	Removal ratio
Turbidity (unit)	13.6	0.0	100 %
Color (unit)	12	3	73.1 %
Permanganate value (mg/L)	6.7	2.6	61.7 %
E <sub>260</sub> , 50 mm cell (—)	0.150	0.120	19.8 %
Ammonia nitrogen (mg/L)	0.23	0.17	25.1 %
Total manganese (mg/L)	0.049	0.017	64.4 %
Total iron (mg/L)	0.79	0.01	98.7 %
Aluminum (mg/L)	0.69	0.04	94.9 %
THMFP (mg/L)	0.040	0.026	34.7 %

体として平均98%, 最大99.9%と高い回収率が得られた。

#### 4.3.2 汚染物質の除去性能 (MF膜)

本MF膜の汚染物質の除去性能として, 第8図に膜給水濁度<sup>7)</sup>, 第9図に膜ろ過水濁度, 第10図に大腸菌群, 第11図に一般細菌, 第12図に総マンガン, 第13図にアンモニア性窒素, 第14図に微粒子測定結果 (SEM観察) 及び第4表に各水質項目の除去率を示す。

第2期, 第3期におけるMF膜の供給水濁度は最大59度, 最小3度平均18度であったが, 膜ろ過水濁度は常に0.0度であり, 安定に処理を行うことが出来た。濁度以外の懸濁成分である大腸菌群, 一般細菌についても100%除去が可能であった。また, この懸濁成分の除去に起因して, 過マンガン酸カリウム消費量は61.7%除去され, トリハロメタン生成率は34.7%除去された。

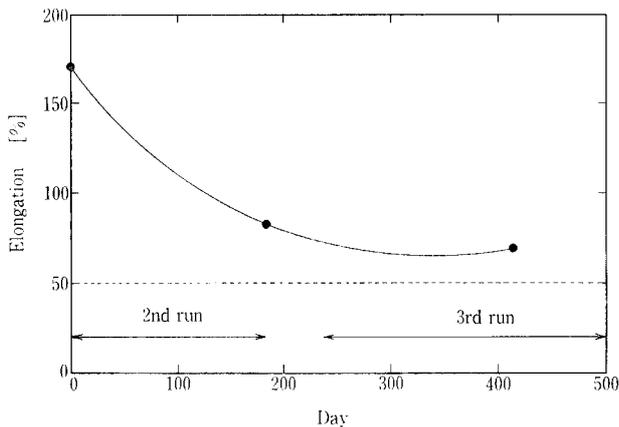
また, 微粒子測定結果から, 微粒子 (粒径0.1~10 μm) 数は, 原水  $3.5 \times 10^7 \sim 9.6 \times 10^5$  個/ml, 凝集沈殿水  $8.6 \times$

$10^6 \sim 3.6 \times 10^6$  個/ml, 砂ろ過水  $2.2 \times 10^6 \sim 9.6 \times 10^4$  個/ml, 膜ろ過水  $4.0 \times 10^4 \sim 3.3 \times 10^3$  個/mlであった。微粒子の除去に関して, 凝集沈殿・砂ろ過に対する膜ろ過の優位性が認められた。

溶解性マンガン, アンモニア性窒素等の溶解性成分については膜処理単独では除去出来ないことがわかる。特にマンガンについては, 第2期, 第3期実証実験において全サンプリング回数48回の内, 膜ろ過水のマンガン濃度が0.01 mg/L (快適水質項目目標値) を越えた回数は34回であった。従って, 溶解性マンガンは, 膜処理単独では快適水質項目目標値に対して安定した対応が出来ないため, 他の処理 (酸化剤添加法<sup>7)</sup>) と併用した膜ろ過システムが必要となる。

#### 4.3.3 薬品洗浄頻度と積算膜ろ過水量との関係

第5表に, 第2期, 第3期実証実験においてMF膜装置の実施した薬品洗浄毎の流束, 単位膜面積当たりの積算膜



第15図 延伸率 (MF膜)  
Fig. 15 Elongation percentage (MF).

第5表 流束と積算膜ろ過水量 (MF膜)  
Table 5 Flux and cumulative quantity of filtrated water (MF)

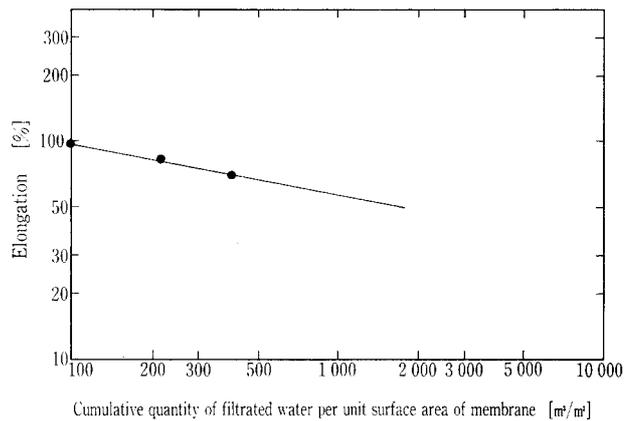
Testing period	Flux (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /d)	Cumulative quantity (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )
'93.1.18~'93.3.31 (for 72 days)	1.7	90.8
'93.4.1 ~'93.7.20 (for 108 days)	1.7	125.1
'93.9.8 ~'93.11.29 (for 82 days)	1.7	106
Average	1.7	107

ろ過水量を示す。これより、江戸川表流水を対象とした本MF膜は、その回収率を約90%に設定した場合、膜面積当たり100 m<sup>3</sup> 膜ろ過を行うと薬品洗浄の実施が必要になることがわかる。このように、水源毎に薬品洗浄実施までの膜ろ過水量を把握しておくことで、膜ろ過設備の設計及び維持管理が容易になるものと思われる。

#### 4.3.4 膜の劣化

有機膜の場合、膜の劣化の原因として、物理的劣化（圧密化、損傷、乾燥）、化学的劣化（加水分解、酸化）及び生物学的劣化が上げられる。本MF膜（材質：ポリプロピレン）の劣化は、中空糸の延伸率に現れる。従って、本実証実験において膜の劣化の状態を調査するために、実証実験終了時に中空糸の延伸率を測定した。

第15図に、本精密ろ過膜の第2期実証実験終了時と第3期実証実験終了時のMF膜の延伸率の経日変化を示す。第2期実証実験終了時の延伸率は83%であり、急激に延伸率が低下したが、第3期実証実験終了時の延伸率は69.5%と減少率は低下した。本MF膜の膜モジュールの機械的強度の点検の目安は延伸率が50%に達した時点であり、単位膜面積当たりの積算膜ろ過水量と延伸率との関係から（第16図）、延伸率が50%になる膜ろ過水量を予測すると、約1800 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>となる。このことから本MF膜は単位膜面積当たり約1800 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> 膜ろ過を行うと膜の機械的強度の点検が必要となることがわかった。即ち、設定流束を1.7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dで運転した場合は2.9 yearに相当し、設定流束を1.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dで運転した場合は4.9 yearに相当することがわかった。



第16図 積算膜ろ過水量と延伸率  
Fig. 16 Cumulative quantity of filtrated water and elongation percentage.

## むすび

以上、当社浄水用膜ろ過装置 (SP-MEMCOR) の概要及び厚生省プロジェクト「MAC21計画」実証実験結果概要について述べた。

当社膜ろ過装置は、MAC21計画に参画し、江戸川表流水にSP-MEMCORを適用した結果、第2期、第3期実証実験を通して何等トラブルも無く、安定に運転することができ、「除濁」を目的とした浄水プロセスとして十分有効であることを実証した。当社は、今後、精密ろ過膜及び限外ろ過膜では除去出来ない溶解性成分（マンガン、THMFP、農薬等）も除去出来る膜ろ過システムを開発していく所存である。

なお、本実験は「膜利用型新浄水システム開発研究：MAC21計画」の一環として実施したものである。

### (注釈)

- \*1 Membrane Aqua Century 21 project
- \*2 従来の低圧逆浸透膜であるが、浄水では浸透圧以上の圧力でのろ過を行わないので、ナノろ過膜と称している。
- \*3 Shinko Pantec-MEMCOR, MEMCOR は Memtec Limited の登録商標
- \*4 透過側から圧縮空気 (120 kPa) により、膜を膨らませ単位時間における圧力の減少度を測定することにより膜の破損を検知するシステム
- \*5 膜モジュールを浄水工程から遮断すること
- \*6 単位膜面積、単位時間当たりの膜ろ過水量：m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d
- \*7 前処理を行った後の原水濁度

### (参考文献)

- 1) 藤田賢二：“膜分離技術による浄水場の試設計”，(水道協会雑誌)，第59巻，第4号，(1990)，日本水道協会，p. 10
- 2) 藤田賢二：“膜ろ過技術と上水処理”，(工業用水)，第389号，(1991)，工業用水協会，p. 9
- 3) 国包章一ほか：“膜ろ過実証プラント実験における汚染物質の除去”，(第45回全国水道研究発表会講演集)，(1994)，日本水道協会，p. 66
- 4) A B MacCormick：“THE APPLICATION OF MICRO-FILTRATION IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT”，MODERN TECHNIQUES IN WATER AND WASTEWATER TREAT WORKSHOP，(1994)
- 5) 西尾弘伸ほか：“膜利用型浄水システム (I)”，(第37回研究発表会発表概要集)，(1993)，日本水道協会関西地方支部
- 6) 西尾弘伸ほか：“中空糸型精密ろ過膜による浄水処理”，(第45回全国水道研究発表会講演集)，(1994)，日本水道協会，p. 72
- 7) 水道浄水プロセス協会：“マンガン除去実験結果報告書”，(1994)

# 水道水質の水質基準対応分析技術 (II)

—PT-GC-MSによる揮発性有機化合物の分析—

## Analytical Technique Conforming to Drinking Water Quality Standards (II)

—PT-GC-MS Method for Volatile Organic Compounds—



(環)製品開発室  
中 町 眞 美  
Mami Nakamachi  
(環)技術部  
針 間 矢 研 二  
Kenji Harimaya

Volatile organic compounds (VOCs) were recently added to the Drinking Water Quality Standards. The basic methods of measurement for these compounds have been studied, including determination of the minimum quantitation limits and storage of standard solution. This paper introduces the analytical methods we have established.

### ま え が き

1992年(平成4年)に改訂された水道水質基準は、項目が85項目に増加され、その内20項目が揮発性有機化合物(以下、VOCs)である。VOCsは、低沸点有機ハロゲン化合物、芳香族炭化水素及び消毒副生成物であり、第1表に示すような検査方法が、測定精度C.V.20%で定められている。

VOCsは、新たに取り入れられた項目であるため、これらの分析方法を検討した文献が少なく、測定方法の基本的な部分について明らかになっていない点がある。さらに、その物性から揮散による濃度の低下や、生活環境の中で多く使用されている物質であるため環境からのコンタミも起こりやすいと考えられる。

VOCsの分析においては、試料のハンドリングも含め種々の知見が必要であると考えられるが、今回は基本的な分析手法の検討を行ったので次に述べる。

### 1. 検査方法について

検査方法に定められている手法を第1図に示した。装置は、前処理部、ガスクロマトグラフ部(以下、GC)、検出部で構成される。これらの組み合わせ方により、分析の感度、選択性、分離能等が異なってくる。

前処理部は、ヘッドスペース法(以下、HS法)とパージトラップ法(以下、PT法)が定められている。HS法は、一定温度に保たれた密閉容器の中での気液平衡に達した系で、気相部に移動したVOCsの一部を採取し測定す

第1表 検査方法と基準値

Table 1 Test method and water quality standard.

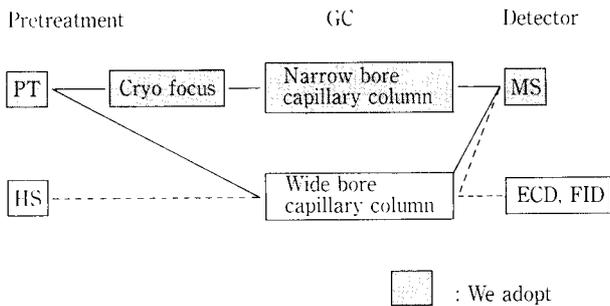
Test method			Item	Water quality standard (mg/ℓ)	Item	Water quality standard (mg/ℓ)
PT   GC   MS	PT   GC   MS	HS   GC   MS	Trichloroethylene	0.03	Tetrachloroethylene	0.01
			1, 1-Dichloroethylene	0.02	cis-1, 2-Dichloroethylene	0.04
			Dichloromethane	0.02	Benzene	0.01
			Chloroform	0.06	Bromodichloromethane	0.03
			Dibromochloromethane	0.1	Bromoform	0.09
			1, 1, 1-Trichloroethane	0.3	trans-1, 2-Dichloroethylene	0.04
			Toluene	0.6	Xylene	0.4
			p-Dichlorobenzene	0.3	1, 2-Dichloropropane	0.06
			Carbon tetrachloride	0.002	1, 1, 2-Trichloroethane	0.006
			1, 2-Dichloroethane	0.004	1, 3-Dichloropropene	0.002

PT : Purge and trap

HS : Head space

GC : Gas chromatography

MS : Mass spectrometry



第1図 VOCs の検査方法  
Fig. 1 Test method for VOCs.

る。特殊な器具を必要とせず選択性もあるが、物質により感度が異なるという問題点がある。一方、PT法は、試料中に溶け込んでいる VOCs を強制的にヘリウムガスでバージして追い出しその全量を測定する。PT装置を必要とするが、HS法に比べ選択性、感度ともに優れている。

試料は前処理後GCへ導入され、成分毎に分離、検出される。揮発性有機化合物は、20~50種と種類が多いため、カラムは高分離能が必要であると考えられる。さらに、検出器は、選択性が高く対象項目の全般に適応可能な質量分析計（以下、MS）が適すると考えられる。

これらより、当社は、最も高感度で選択性の高いPT-GC（ナローボアキャピラリーカラム）-MSの組み合わせで分析を行うこととした。

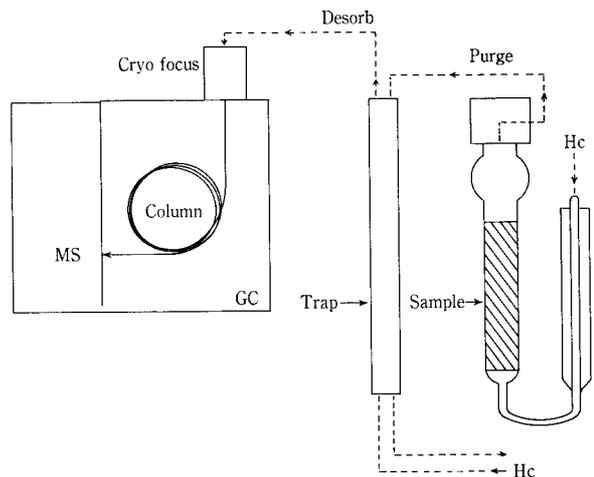
## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

- 標準原液 : 飲料水中の揮発性有機化合物分析用  
22成分混合試薬 2.5 mg/ml in MeOH, ジーエルサイエンス製
- 内標準物質 : p-Bromofluorobenzene (p-BFB)  
0.125 mg/ml in MeOH, ジーエルサイエンス製
- メチルアルコール : 残留農薬試験用 1000倍濃縮検定品  
関東化学製

### 2.2 装置及び測定条件

装置	: GC-MS	島津製作所製 QP-1100WA
	PT	テクマー社製 LSC-2000
	データ処理機	島津製作所製 GC-MSPAC 200S
測定条件	: Column	AQUATIC 0.25 mm I.D. × 60 m df=1.0 μm
	Column temp.	40 °C(1min)-200 °C at 3 °C/min
	Inject temp.	150 °C
	Detector	MS, EI 70 eV
	Carrier gas	He
	Inlet press	1.5 kg/cm <sup>2</sup>
	Trap	Tenax/Silica Gel/Charcoal
	Sample size	5 ml
	Sample temp.	40 °C
	Purge	12 min



第2図 PT-GC-MS 法  
Fig. 2 PT-GC-MS method.

Dry purge	4 min
Cryo focus	-130 °C
Desorb	4 min at 180 °C
Inject	3 min at 200 °C
Bake	20 min at 220 °C

### 2.3 測定方法

測定方法を第2図に示した。試料水 5 ml に内標準物質の p-BFB を添加し、バージ管に入れる。ヘリウムガスでバージし VOCs をトラップ管に捕集する。続いて、ヘリウムガスを逆方向から通気しながら、トラップ管を加熱し VOCs を脱着させる。GC で分離を行う時に VOCs の各成分のバンドが広がるのを防ぐため、クライオフォーカス (-130 °C) で一旦冷却凝縮する。その後、急速に加熱し VOCs を脱着させ一気に GC に導入する。GC 部ではナローキャピラリーカラムで各成分を分離し、MS にてそれらに特徴的な質量数のピーク面積を測定する。なお、定量は内部標準法にて行った。

## 3. 結果

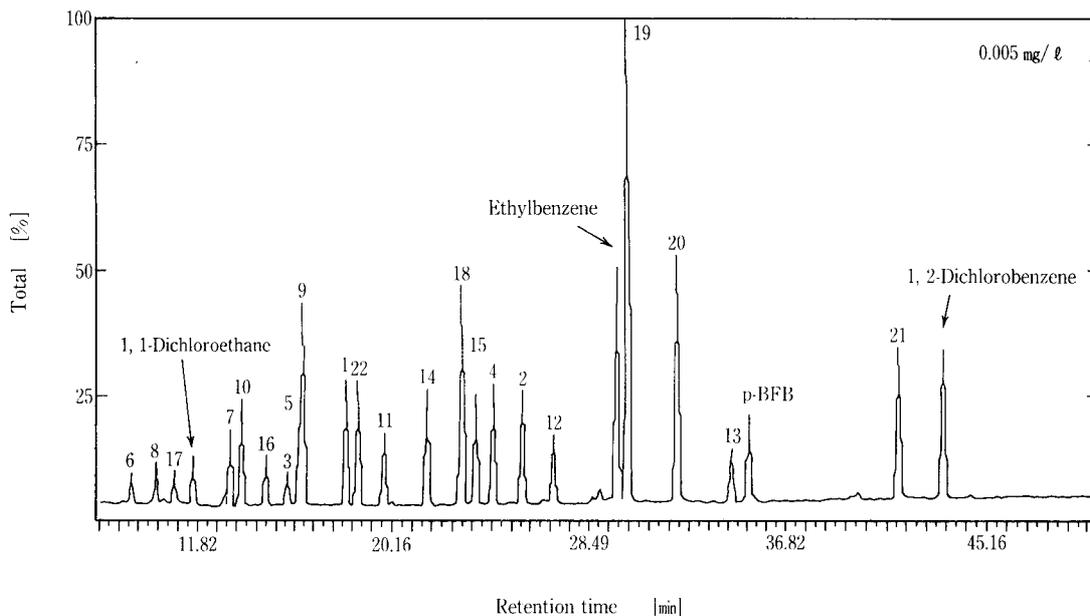
### 3.1 VOCs 各成分の分離状態

VOCs のトータルイオンクロマトグラムを第3図に示すように、ほぼ全成分の分離が可能であった。分離が不十分な1,2-ジクロロエタンとベンゼンについてもこれら成分に特徴的な質量数を選択することにより分離測定が可能であった。しかし、m-キシレンとp-キシレンについては、質量数による分離も不可能であったため合算値とした。

### 3.2 GC-MS の測定感度

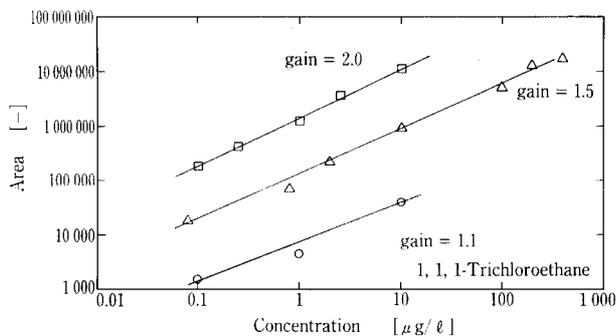
各成分の基準の1/10値は0.2~60 μg/l であるため、測定は、高感度であるだけでなく測定濃度範囲が広いことが必要である。そこで、装置の最適感度（ゲイン値）を決定するために、ゲインを変化させて1,1,1-トリクロロエタンを測定した結果を第4図に示した。

これより、ゲインを高くすれば面積値が大きくなり低濃度まで測定でき感度が上がる一方、高濃度の測定は困難になることが判る。ゲイン値は、測定濃度範囲を0.1~100 μg/l 程度と考え、この濃度に対応可能な1.5で行うこととした。

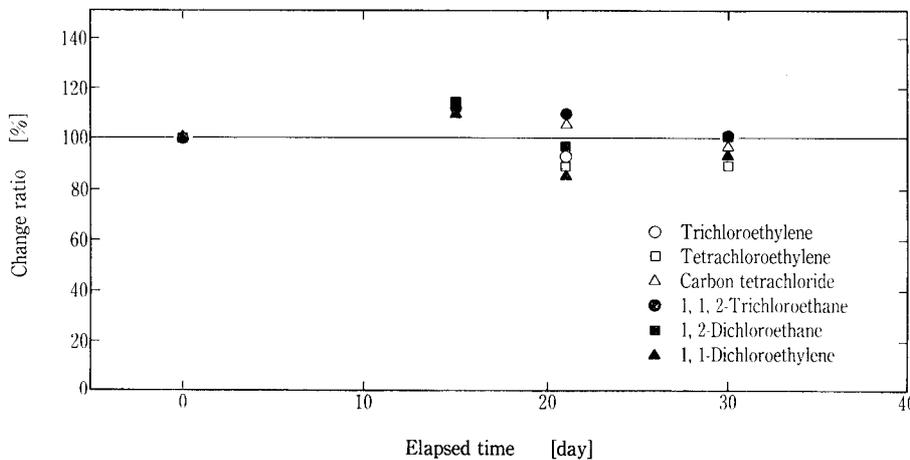


- |                                |                             |                               |                            |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 1 Trichloroethylene            | 2 Tetrachloroethylene       | 3 Carbon tetrachloride        | 4 1, 1, 2-Trichloroethane  |
| 5 1, 2-Dichloroethane          | 6 1, 1-Dichloroethylene     | 7 cis-1, 2-Dichloroethylene   | 8 Dichloromethane          |
| 9 Benzene                      | 10 Chloroform               | 11 Bromodichloromethane       | 12 Dibromochloromethane    |
| 13 Bromoform                   | 14 cis-1, 3-Dichloropropene | 15 trans-1, 3-Dichloropropene | 16 1, 1, 1-Trichloroethane |
| 17 trans-1, 2-Dichloroethylene | 18 Toluene                  | 19 m-, p-Xylene               | 20 o-Xylene                |
| 21 p-Dichlorobenzene           | 22 1, 2-Dichloropropane     |                               |                            |

第3図 トータルイオンクロマトグラム  
Fig. 3 Total ion chromatogram.



第4図 GC-MS 感度設定値と検量線  
Fig. 4 Relationship between calibration curves and setting of GC-MS sensitivity.

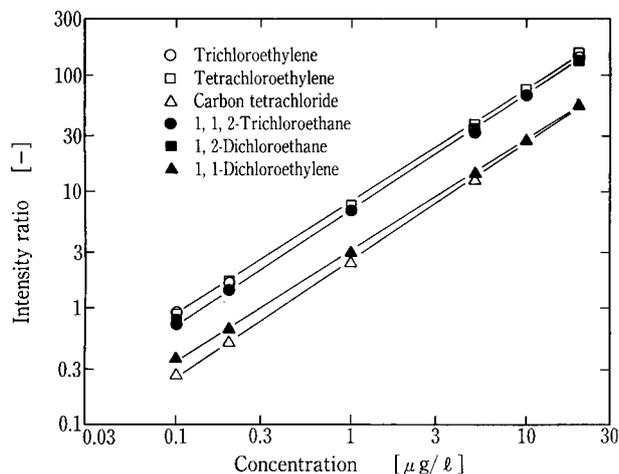


第5図  
標準液の経日変化  
標準液: 10 μg/l  
Fig. 5  
Change with passage of time.  
Standard solution: 10 μg/l

### 3.3 標準液経日変化

25 000  $\mu\text{g}/\ell$  (測定濃度: 10  $\mu\text{g}/\ell$ ) の標準液をねじロバイアルにて冷蔵保存し経日変化を測定した。

結果の一部を第5図に示すように、30日間における変化率は $100 \pm 20\%$ であった。他成分についても同様の結果が得られ、本期間において標準液の使用が可能であった。



第6図 検量線  
Fig. 6 Calibration curve.

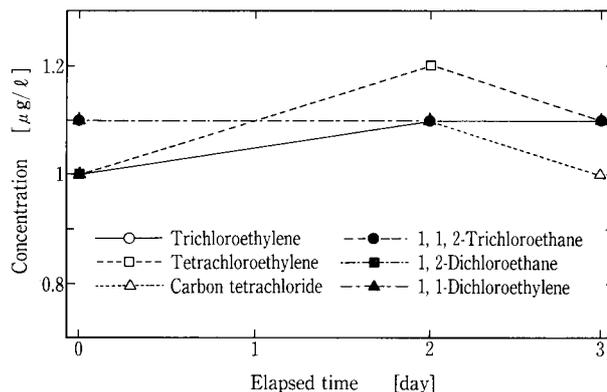
### 3.4 検量線

検量線の一部を第6図に示したように、0.1~20  $\mu\text{g}/\ell$  の範囲において良好な直線性が得られた。

他成分についても同様の結果が得られ、低濃度の測定が可能であるとともに、広濃度範囲での測定が可能であった。

### 3.5 定量下限及び測定精度

定量下限は、C. V. 20% 以下であること、ブランクの強度レベルに対し有意差のある強度を有することが必要である。これらから定量下限を決定し第2表に示した。



第7図 機器安定性  
Fig. 7 Stability of PT-GC-MS.

第2表 定量下限

Table 2 Minimum quantitation limit.

Item	Minimum quantitation limit ( $\mu\text{g}/\ell$ )	C. V. (%)		Water quality standard $\times 1/10$ ( $\mu\text{g}/\ell$ )
		0.1 $\mu\text{g}/\ell$	0.2 $\mu\text{g}/\ell$	
Trichloroethylene	0.1	3.0	6.3	3
Tetrachloroethylene	0.1	0.9	4.2	1
Carbon tetrachloride	0.1	3.9	6.2	0.2
1, 1, 2-Trichloroethane	0.1	0.8	1.5	0.6
1, 2-Dichloroethane	0.1	2.3	4.5	0.4
1, 1-Dichloroethylene	0.1	1.4	8.0	2
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.1	4.8	10.9	4
Dichloromethane	0.2	—	6.0	2
Benzene	0.1	0.4	5.2	1
Chloroform	0.1	3.5	6.8	6
Bromodichloromethane	0.1	3.1	2.9	3
Dibromochloromethane	0.1	4.9	3.1	10
Bromoform	0.1	7.7	5.7	9
cis-1, 3-Dichloropropene	0.1	2.4	2.9	0.2
trans-1, 3-Dichloropropene	0.1	3.3	2.5	0.2
trans-1, 2-Dichloroethylene	0.1	2.3	6.4	4
m-, p-Xylene	0.1	0.8	3.4	40
o-Xylene	0.1	0.5	1.9	40
p-Dichlorobenzene	0.1	1.6	1.3	30
1, 2-Dichloropropane	0.1	1.7	4.1	6

得られた定量下限は、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$  程度であり全成分について基準の1/10値を満足した。ここで、ジクロロメタンと1,1,1-トリクロロエタンについては、PT装置からの溶出と考えられるブランクが高く、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$ の定量下限は得られなかった。

### 3.6 機器安定性

1検体の測定に1.5時間程度を要するので測定出来る検体数に制限があること、一方、PT-GC-MS装置は連続運転を行っているため定常状態にあると考えられることから、機器の安定性の確認を行った。4日間連続測定を行うこととして、 $1 \mu\text{g}/\ell$ 標準液を測定した結果の一部を第7図に示した。

この期間の標準液測定値は、 $1.0 \pm 0.2 \mu\text{g}/\ell$ が得られた。他成分についても同様の結果が得られ、一旦検量線を作成すれば、本期間内は連続して測定可能であることが判った。

### 3.7 機器への残存性

測定濃度範囲が広いことから、高濃度試料測定後のPT-GC-MS装置内残存性の調査を行った。 $20 \mu\text{g}/\ell$ 標準液測定後、ブランク水の測定を行い、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 標準液に対する面積比で残存性を表した。結果の一部を第8図に示した。

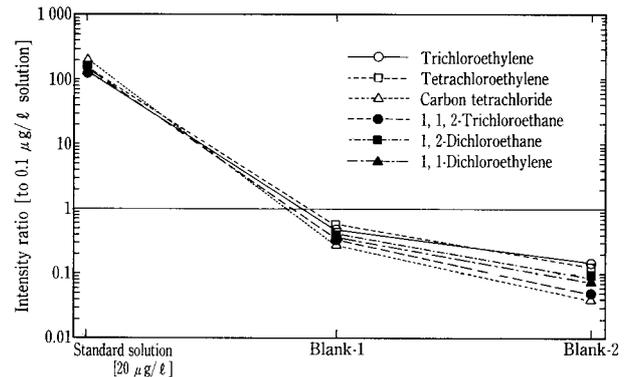
ブランク水の1回目測定では $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 程度の残存があり、2回目で残存が十分に低下し $0.1 \mu\text{g}/\ell$ の測定に影響しない結果が得られた。他成分についても同様の傾向が認められた。

このため、高濃度試料測定後はブランク水の測定を行い、前試料の残存が無くなったことを確認する必要がある。

### 3.8 実試料測定結果

井水及びその活性炭処理水について、標準液添加回収実験を行った。結果を第3表に示したように、各試料に標準液を $1.0 \mu\text{g}/\ell$ 添加した時の回収率は100%近くであり、良好な結果を得た。

さらに、水道水について、約1カ月間測定を行った結果を第4表に示した。



第8図 20  $\mu\text{g}/\ell$  標準液測定後の残存性

Fig. 8 Remaining effect of standard solution.

第3表 標準液添加回収率  
添加濃度： $1.0 \mu\text{g}/\ell$

Table 3 Recovery rate.

Concentration of added solution： $1.0 \mu\text{g}/\ell$

Item	Activated carbon-treated water			Well water		
	Water quality ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Measured value ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Recovery rate (%)	Water quality ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Measured value ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Recovery rate (%)
Trichloroethylene	<0.1	1.1	110	1.4	2.5	110
Tetrachloroethylene	<0.1	1.2	120	0.6	1.8	120
Carbon tetrachloride	<0.1	1.0	100	<0.1	0.9	90
1, 1, 2-Trichloroethane	<0.1	0.9	90	<0.1	0.8	80
1, 2-Dichloroethane	<0.1	1.1	110	<0.1	1.0	100
1, 1-Dichloroethylene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
cis-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	1.1	110	0.2	1.3	110
Dichloromethane	<0.2	1.1	110	<0.2	1.1	110
Benzene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
Chloroform	<0.1	1.1	110	0.5	1.5	100
Bromodichloromethane	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
Dibromochloromethane	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
Bromoform	<0.1	1.1	110	<0.1	1.0	100
cis-1, 3-Dichloropropene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
trans-1, 3-Dichloropropene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
trans-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
m-, p-Xylene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
o-Xylene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
p-Dichlorobenzene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
1, 2-Dichloropropane	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100

第 4 表 水道水の経日変化

Table 4 Change of city water quality.

unit:  $\mu\text{g}/\ell$

Item	Elapsed time (day)						Minimum	Maximum	Average
	0	3	5	14	18	20			
Trichloroethylene	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Tetrachloroethylene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Carbon tetrachloride	<0.1	<0.1	0.1	0.9	<0.1	0.2	<0.1	0.9	0.3
1, 1, 2-Trichloroethane	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1, 2-Dichloroethane	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1, 1-Dichloroethylene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
cis-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Dichloromethane	0.2	0.2	0.3	<0.2	<0.2	0.2	<0.2	0.3	0.2
Benzene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Chloroform	26.3	30.5	25.4	36.6	19.1	32.4	19.1	36.6	28.4
Bromodichloromethane	7.9	9.2	9.4	11.0	9.5	15.9	7.9	15.9	10.5
Dibromochloromethane	3.5	3.9	3.5	4.2	3.9	6.1	3.5	6.1	4.2
Bromoform	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
cis-1, 3-Dichloropropene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
trans-1, 3-Dichloropropene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
trans-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
m-, p-Xylene	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	<0.1	0.4	0.2
o-Xylene	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	<0.1	0.3	0.2
p-Dichlorobenzene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1
1, 2-Dichloropropane	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

#### 4. 結果まとめ

PT-GC-MS法によるVOCs分析において、次の知見が得られ本法が有効な手法であることが確認された。

- ①25 000  $\mu\text{g}/\ell$  (測定濃度: 10  $\mu\text{g}/\ell$ ) 標準液は、30日間保存可能であった。
- ②検量線は、0.1~20  $\mu\text{g}/\ell$  において良好な直線性が得られた。また、定量下限は0.1  $\mu\text{g}/\ell$  程度であり全成分が基準の1/10値を満足した。
- ③PT-GC-MS装置は、検量線作成後4日間連続して測定が可能であった。
- ④実試料に標準液を添加し測定した結果、100% 近くの良好な回収率を得た。

#### むすび

当社では、VOCsの分析経験がなく問題点や未知の部分が多いが、今回の基本的な検討により水道水中のVOCs

分析を行うことを可能とした。

今後、環境からのコンタミの問題、PT-GC-MS装置からの目的成分の溶出問題など、明らかにしなければならぬ点も多いと考えられる。これらに対処するために、常にブランク及び標準液をモニターし異常がないか確認すると共に、これらの分析経験を重ねさらに知見を得ていく必要がある。

#### 〔参考文献〕

- 1) 上水試験方法・解説 (1993), 日本水道協会
- 2) 牧野圭祐ら: ライフサイエンスのためのガスクロ・マススペクトル, 広川書店 (1993)
- 3) 加藤寛久ら: パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 法による揮発性有機化合物の多成分一斉分析法の検討, 水道協会雑誌, 第62巻, 9号, p. 41 (1993)
- 4) 小川茂: 水中の揮発性有機物の一斉分析, 水環境学会誌, vol. 16, No. 3, p. 16 (1993)

# 冷却塔用FRP製ファン・スタックの 動的振動特性について

## The Dynamic Vibration Characteristic of FRP Fan Stacks for Cooling Towers



(気)生産部 技術第2課  
中井 寛  
Hiroshi Nakai

With the recent change in public concern for the operating environment of various facilities as, for example, possible sources of public nuisance, the vibration of fan stacks on cooling towers is drawing the user's increasing attention.

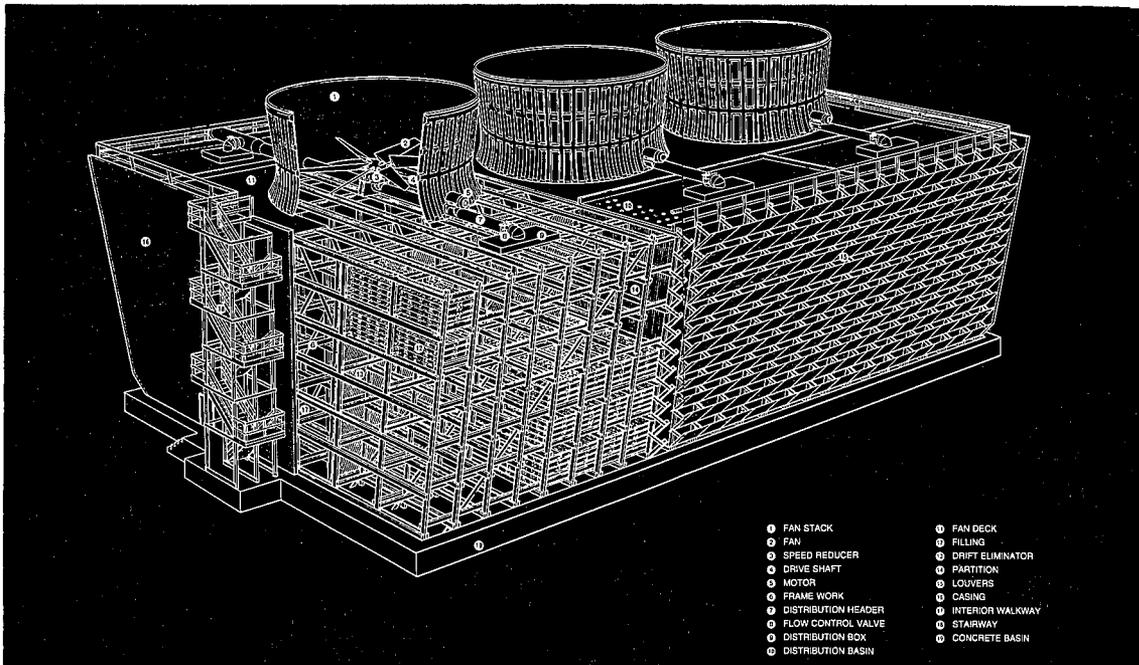
This paper presents a variety of vibration test data, centering around the modal analysis of vibration and resonance, which we have obtained with a 4,270 mm-diameter FRP fan stack mounted on our experimental cooling tower.

### まえがき

冷却塔に求められる主要な機能の1つに、冷却塔内部の充填層に多量の外気を供給する送風機能がある。その構成要素としてファン・スタックがあり、軸流ファンを取り囲み空気の流れを整えることにより、軸流ファン所定の送風性能を発揮させるために欠くことの出来ないものである。  
(第1図参照)

ファン・スタックの材質として、木製・鋼製・FRP製・コンクリート製等があるが、軽量・高強度、かつ、外観がきれいなこと等を総合的に勘案して、当社ではFRP製ファン・スタックを標準として製作している。

本稿では、このFRP製ファン・スタックの冷却塔運転時の動的振動特性として顕著な水平方向の面内振動を主体に紹介する。



第1図 冷却塔 (クロスフロー型)  
Fig. 1 Cooling tower (cross flow type).

# 部品管理と手配システム

## Parts Management and Issue System



(化)生産管理部  
永瀬 洋行  
Hiroyuki Nagase  
(化)技術課  
藤井 正昭  
Masaaki Fujii

The production control system which has been in use at Shinko Pantec was developed by the company in 1981, using a mainframe computer. This system was made with the latest technology of those days. But it has become rather out of date during the last decade owing to the very rapid progress in computer technology. Workstations and personal computers at present have superior cost performance to mainframe host computers. In addition, the new technique of "Windows" has made it possible to refer to multiple data at once at terminal equipment.

In order to cope with such an environmental change, a reconstruction of the production control system, was carried out and the "Parts Management/Issue System" has been developed as the first step. This paper introduces the system, which has recently and this system has become operational.

### まえがき

当社で現在使われている生産管理システムは1981年に汎用機を用い自社開発したもので、当時の最新技術を結集したものであった。しかし構築後10年以上も経過し、変更のある度にシステムの部分修正で対応してきた。そのためシステムに一貫性が無くなり、社内における業務改善活動に基づくシステム変更にも対応出来なくなってきた。また、この間のコンピュータ技術の向上も著しく、汎用機で処理するよりもワークステーション (WS) やパソコンを使用する方がコストパフォーマンスに優れており、端末操作も複数情報を同時に参照可能なウィンドウ環境へと変化してきている。

このような環境の変化に対応した生産管理システムの再構築を前提に、システムの上流である『部品管理/手配システム』を第一ステップとして開発し、稼動を開始したので全体像をふまえ、その内容を紹介する。

## 1. 本システム構築の目的

### 1.1 業務の効率化

#### 1.1.1 図面検索システムの導入

図面検索は、設計者の記憶によるところが大きい。経験が浅いと、図面検索に多大な時間を要し、探しきれずにダブリ設計業務を行うこともある。図面に訂正が生じたとき、それに関連する図面まで同時に洩れなく訂正することは、現状では不可能である。

図面検索システムを確立することは、設計業務の工数削減に有効な手段となる。本システムの開発にあたっては、図面番号に意味をもたせ、同一種類のものが集まるように分類し、その採番方法も簡単で誰でも同じ結果が得られるシステムとする。

#### 1.1.2 訂正通知票の廃止

図面訂正の便宜的手段として「図面訂正通知票」を使用していたが本システムではこれを廃止する。この通知票は、設計業務の効率化には有効であるが、図面が煩雑となり、方案・製造・検査等の下流側で図面を読むのに労力を

要し、時として誤手配・誤作の原因にもなりうる。

## 1.2 コード体系の統一

### 1.2.1 部品番号制の導入

現行システムでは部品データベースのキーとなる部品番号が明確に体系化されておらず、構築されたデータベースも方案処理用に限定された利用方法になっており、せっかくの情報が全社共有の財産として機能していない。そこで、各部品に一意性のある番号を付与し、この番号をベースに各種情報を蓄積することにより営業、サービス、設計、製造、調達、積算等の各部門間共通の財産として活用を図る。

### 1.2.2 名称の統一

濁点等のつけ方に個人差があると名称での分類、集約時に完全な検索結果が得られない。

また、部品情報登録時には、あらかじめ登録した名称情報から品名を検索するので入力の手間が省ける。

## 1.3 設計部門、工務部門間の情報の流れを一元化する

製作オーダーに対して、何をどれだけ製作するかの指示を設計部門が部品表 (B/M) を発行することにより、下流の手配システムに情報を渡す。

これによって、方案部門で手配データ入力時に設計情報のインプットが不要となるため、転記によるインプットミス並びに手配洩れの防止に寄与する。

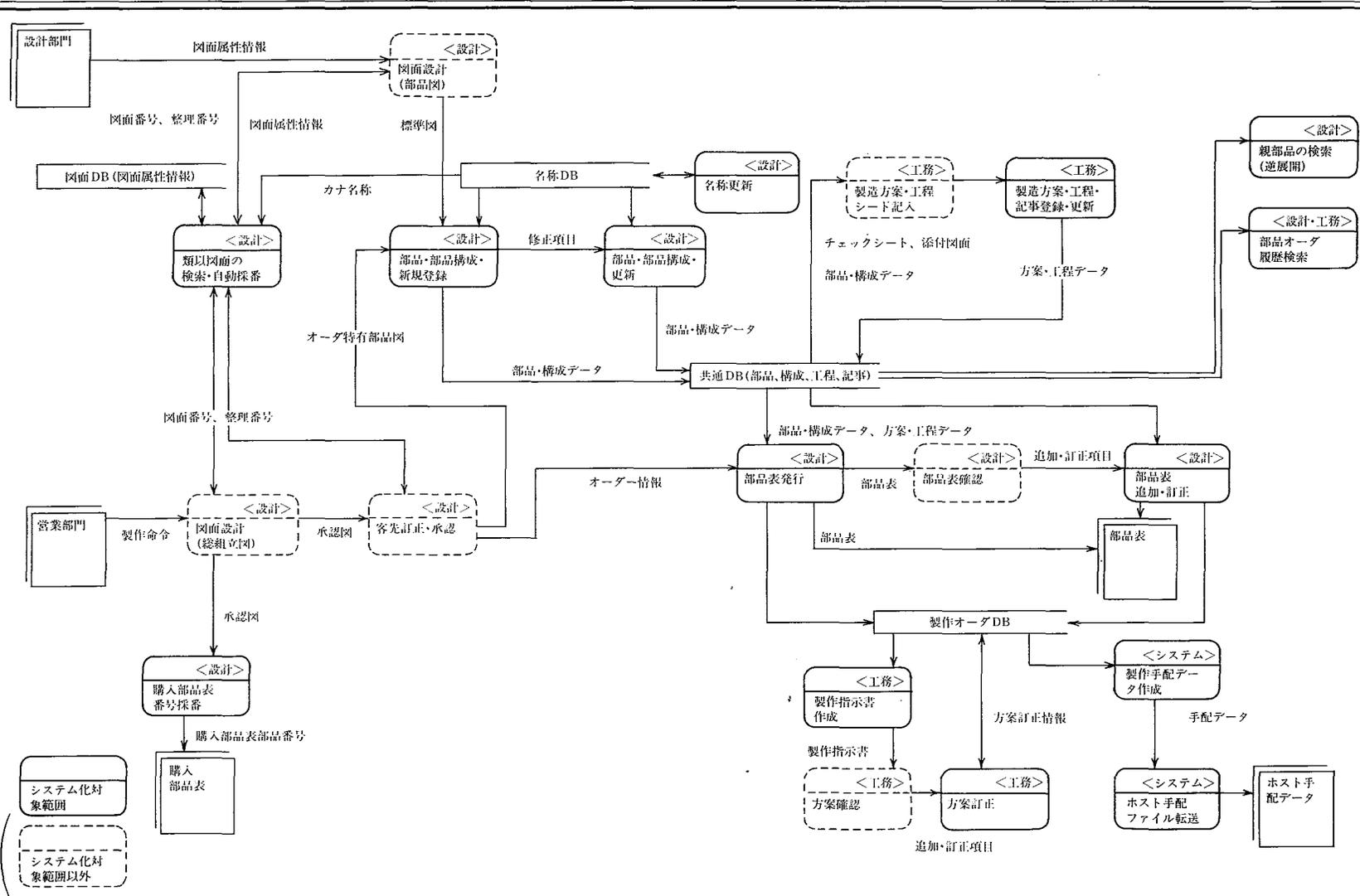
## 1.4 最新コンピュータ技術の導入

今回システムの条件として

- ①多様な条件での検索が出来、その応答性が良い
- ②画面の操作性が良い
- ③開発、運用コストの低減を図る

等から、汎用機での開発からWS上にリレーショナル型データベースを導入し、GUI (グラフィカルユーザーインターフェース) を採用して、キーボード入力からマウスによる簡単入力を採用する。

また、将来汎用機一辺倒のコンピュータ利用から、ダウ



第1図 業務フロー  
Fig. 1 Process flow

ンサイジング化が図れる際のテストケースでもある。

## 2. 本システムの概要

本システムは設計部門において部品表の登録を行い、工務部門において手配情報を入力し手配データを作成して、ホストコンピュータに送信するまでの範囲であり、「標準部品登録」、「オーダー手配」、「メンテナンス」の機能から構成される。(各機能の機能一覧は第1表参照)

管理する部品データベースは次のように3つに分類される。

- ① 部品情報 (設計, 製造, 素材, オーダー履歴)
- ② 構成情報
- ③ 工程情報 (基本, 記事, 購入)

また、部品データベース以外に管理するデータベースは次の4つがある。

- ① 名称情報
- ② 部品手配情報 (オーダー, 部品表, 手配指示)
- ③ 図面情報
- ④ 採番情報 (部品追番, 整理番号)

各機能とデータベースの関係を表したシステム全体の業務フローを第1図に示す。今回システムの目的であるGUIによる容易なオペレーション手順、マウスを用いたグラフィクスハンドリング、複数情報を参照出来るウィンドウ環境等を実現した、各機能を実行するためのサンプル画面を第2図に示す。

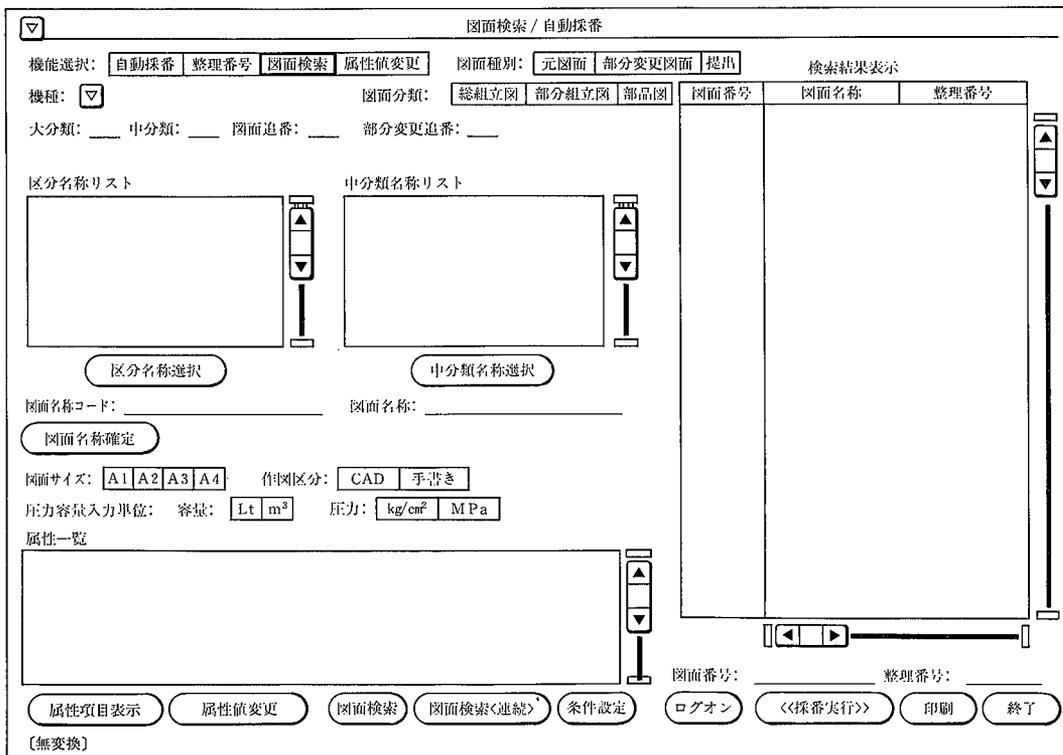
### 2.1 部品番号体系

本システムのベースとなる部品データベースのキーである部品番号体系について紹介する。

第1表 機能一覧表

Table 1 List of functions

Parts management and issue	
Standard parts registration	
Drawing reference and automatic numbering	
Parts specifications control for design process	
Parts structure control for design process	
Parts specifications control for manufacturing process	
Post-manufacture information control	
Process information control	
Parts and drawing name control	
Upper-level parts reference	
Parts ordering history reference	
Parts revision updating	
Order arrangement	
Purchased parts numbering	
Ordered parts list issue	
Ordered parts list reference	
Additional manufacturing information adding for ordered parts	
Ordered parts alteration approval	
Preceding ordered parts list	
Maintenance	
Master data entry in floppy disk	
Order information management	
Parts name printing	
Parts master data printing	
Menu management	



第2図 操作画面

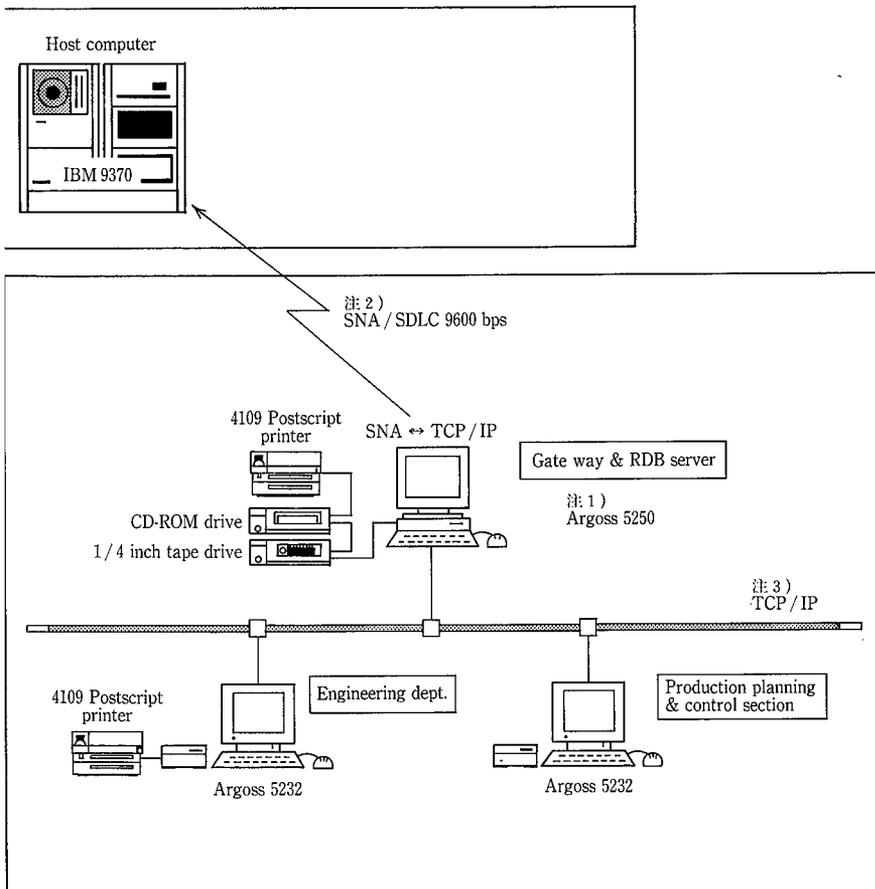
Fig. 2 Operating pannel.

第 2 表 部品番号体系

Table 2 Numbering system of parts

□: Alphabet ○: Digit Number  
 △: Characters (Alphabet, Number, KANA)

Parts	Type	Part Number																Application of parts
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	
Non-Std. Drawing	1	[Pattern of symbols]																One Piece in One Drawing Parts Indicated on the Table Welded Construction Welded Construction Indicated on the Table Amended Drawing of Above Each " " "
	1-1	[Pattern of symbols]																
	1-2	[Pattern of symbols]																
	1-3	[Pattern of symbols]																
	1-4	[Pattern of symbols]																
	1-5	[Pattern of symbols]																
	1-6	[Pattern of symbols]																
	1-8	[Pattern of symbols]																
Std. Drawing	2	[Pattern of symbols]																Std. Parts Frequently used One Piece in One Drawing Parts Indicated on the Table
	2-2	[Pattern of symbols]																
Std. Parts	3	[Pattern of symbols]																Company Std. Maker Std.
	3-2	[Pattern of symbols]																
Std. Equipment Purchased	4	[Pattern of symbols]																Std. Equipment Purchased, Frequently Used
Non-Std. Equipment Purchased	5	[Pattern of symbols]																Equipment Purchased on Orders Simple Welded Parts Incoming
	5-2	[Pattern of symbols]																
Vessel Component	6	[Pattern of symbols]																Vessel Components



第 3 図 ハードウェア構成図

Fig. 3 Hardware construction

まず部品番号の機能としては

① 識別機能

部品番号で指定される部品は一つしか存在せず、かつ同一部品の場合、部品番号は一つしか存在しないこと。

② 分類機能

類似部品を集められること。

③ 部品番号から図面番号が認識出来ること。

部品番号=図面番号+付加番号

④ 最小の桁数で、部品番号体系に要求される上記①～③の条件を可能な限り満足させ部品や図面の管理が効率よく実施出来るもの。

前述機能を満足する部品番号を点、図面を有する部品、汎用小物部品、購入品等の用途別に6形式(16種類)を第2表の通り設定した。

次に一般図面による部品の部品番号の詳細説明について記述する。

□□-□□□□□□-□□#□□#□□□  
大分類 中分類 追番 部番 表番  
図面番号  
部品番号

大分類：機種や共通部品をアルファベット表示

中分類：第1, 2桁/部分組立毎にアルファベット表示・第3～5桁/連続番号

追番：連続番号/元図を一部変更して派生的に新図を作図した場合。大・中分類は不変

部番：番号/溶接構造物の部材

表番：番号/図中の一部寸法を表記にした場合

大・中分類までは必須。追番以降は必要に応じて付与する。組み合わせにより8通りの部品番号(8～18桁)が出来るが、システム上は将来の拡張・余裕を見込んで20桁確保している。

## 2.2 ハード構成

第3図に本システムのハード構成を示す。1台をデータベースサーバーとし、2台をクライアントとして使用している。WS上に作成された製作手配データを日1回のファイル転送にてホストコンピュータに転送するため、データベースサーバーにゲートウェイ機能を付加している。

## むすび

生産管理システム再構築の第1ステップとして、まず上流工程である設計、工務間の情報の流れを一元化してきたが、第2ステップにおいては汎用機上のCADシステムをWSにダウンサイジングし1台のWS上でCADシステムと部品管理システムを統合する。例えばCADにて作図すれば直ちに図中の部品欄が部品管理システムに自動登録でき、部品管理システムの図面検索機能により図面番号を検索すれば、その図面がCADにて直ちに表示出来る等、設計担当者は一連の作業を中断することなく1台のWS上で実施でき、設計工数の削減が図れる。

そして第3ステップとして社内における業務改善活動を基にホスト上の生産管理システムをダウンサイジング化して第1, 2ステップと一貫したシステムを構築する予定である。

### 〔注記〕

1. Argoss は富士ゼロックス㈱の登録商標
2. IBM社のネットワークアーキテクチャー名
3. 米国国防総省により提案されていた種々の通信網間で通信を行わせるインターネットプロトコル

## 社 内 ニ ュ ー ス TOPICS

### 白煙低減技術を供与 伊社へ冷却塔向けに

**Shinko Pantec granted to SPIG International Co. (Italy) the license on the technology of plume abatement of cooling towers.**

神鋼パンテックは、イタリアの冷却塔メーカー、スピーグ・インターナショナル社（社長・アントニー・モゼビッチ氏、ミラノ市）に、冷却塔から排出される白煙（可視ブルーム）低減に関する技術を供与する契約を結んだ。

契約内容は、乾湿併用型冷却塔の設計に必要な白煙長さの予測、白煙低減に必要な空気加熱器の選定手法のほか、熱量計算に必要な技術資料の供与など。契約期間は5年間。神鋼パンテックは販売価格の3%をロイヤリティーとして受け取る。

冷却塔から排出される白煙自体は無害だが、日照、視覚などの障害や地面や構築物の凍結などの問題を起こす場合もある。これを解消するため、神鋼パンテックは外気を空気加熱器で加熱し、冷却塔に送り込み湿度を下げる乾湿併用型冷却塔を独自に開発している。

スピーグ社は大手の冷却塔メーカー。93年の売上高は約20億円。 (94.6.6 日本工業新聞)

### 白煙対策付き大型冷却塔 韓国電力公社に納入

**Shinko Pantec delivered large cooling towers equipped with plume abatement device to Korea Electric Power Corporation.**

神鋼パンテックは、韓国電力公社の一山（イルサン）発電プラントと富川（プーチョン）発電プラントに白煙対策付き大型冷却塔を各1基、納入したと21日発表した。納入額は2基で10億円。冬季に冷却塔から発生する白煙を低減するための乾式部を装備した乾湿併用型冷却塔で、発電プ

ラント用としては最大規模。プラントがソウル市近郊にあるため、白煙による日照障害などを起こさないよう環境保全対策の必要があった。

両プラントは燃料に液化天然ガス（LNG）とオイルを使用したガスタービンによる熱併給型コンバインドサイクルで、ソウル市や近隣に建設中の新興住宅地へ電力と地域暖房用の熱供給を行う。発電量と熱供給量は一山プラントが63万キロワット・4億8千万キロカロリー、富川プラント47万キロワット・3億6千万キロカロリー。

神鋼パンテックは1962年に産業用冷却塔の販売を開始、計5千基の冷却塔を国内外に納入している。今後はタイ、インドネシアなど東南アジアや中近東に受注を拡大したいとしている。 (94.7.22 日刊工業新聞)

### もろみ製造の新装置

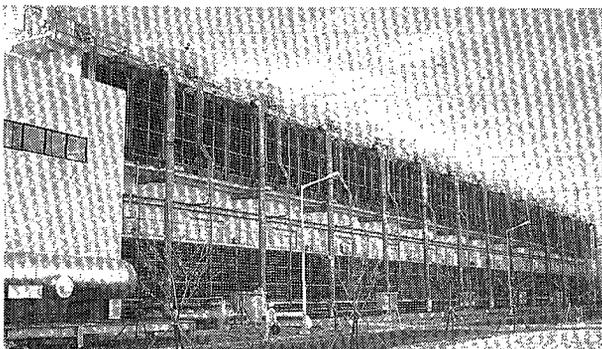
#### フルゾーン翼を用いた清酒用液化装置を開発

**Shinko Pantec has developed a new automatic liquefying equipment with a FULLZONE impeller for sake brewing industry.**

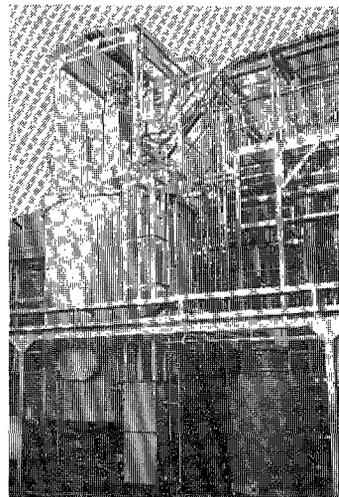
神鋼パンテックはこのほど、清酒醸造の第一段階であるもろみ製造のための液化装置を開発、販売を始めた。

この装置は、ステンレス製のタンクに米と水を入れ、同社が開発したフルゾーン攪拌翼でかき回しながらスチーム熱で加熱しながら酵素でコメを溶かしもろみを製造する。フルゾーン攪拌翼は、2枚の翼を90度ずらして軸に取り付けたもので、均一な混合が実現できるといい、米粒を破壊することなくでんぷんを糖質に変換できるという。

同社は、この装置を使用することにより、省力化などで20～30%のコストダウンを図れるとしている。コメ7トン処理型で6千万円、初年度3億円の売り上げを目指している。 (94.8.2 毎日新聞)



白煙低減対策を施した乾湿併用形冷却塔  
Wet-dry cooling towers equipped with plume abatement device



ST液化装置  
23 Kℓ ST Liquefying  
Equipment