

次

目

CONTENTS

- 高純度水素酸素発生装置(HHOG) その2 -水素利用技術への適用-
- 7 神戸市水道局向 浄水膜ろ過実験概要
- 14 液状化廃棄物の高温メタン発酵処理について
- 22 ウェット酸処理によるステンレス鋼の表面改質(その3) 一温超純水およびオソン添加超純水に対する適用性一
- 31 フィルタドライヤの攪拌動力特性
- 35 乱流攪拌槽の流動解析(精度向上に関する検討)
- 40 パソコンによる遠隔監視システム -- 「PCロガー」の適用事例-
- 45 社内ニュース

A High-purity Hydrogen and Oxygen Generator (HHOG) (2) —applications of HHOG to hydrogen utilizing fields—

Membrane Filtration for Drinking Water Experiment for Kobe City Water Works

Thermophilic Methane Fermentation of Liquefied Wastes

Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment (Part 3)

-application to hot DI water and ozonized DI water-

Characteristic of Power Consumption for FILTER-DRYER

Computer Simulation of Turbulent Flow in a Stirred Tank —a study for improved accuracy—

A Remote Monitoring System with Personal Computers —application of the "PC LOGGER"—

TOPICS



〈写真説明〉

当社では微粉砕分野において湿式粉砕分散機としてのコポール・ ミルに加え乾式のヤコブソンミルを販売している。写真のヤコブ ソンミル粉砕システムは、エアスエプト方式の乾式微粉砕機であ り、粉砕羽根の衝撃力と、粉砕羽根の後部で生じる渦流中で被粉 砕物が互いにこすれあう摩砕力を複合利用し、微粉砕を行うもの である。

やコプソンミルは、①前面を開け、粉砕室内部の点検、粉砕羽 根の分解、組立が非常に簡単に行えるため、製品の品換時の洗浄 への対応が極めて容易 ②粉砕羽根回転数や羽根枚数が簡単に変 更出来るため製品粒度への幅広い対応が可能 等の特長がある。 粉体塗料、樹脂等のケミカル分野、特殊塩等の食品分野で利用頂 いている。

In addition to the well-known CoBall-Mill, we now introduce the Jacobson Mill. Pulverizing system by the Jacobson Mill uses the impact force of the breaking plates and the shearing force caused by particles themselves in the wake of the breaking plates.

The Jacobson Mill is easy to clean and has wide application to various materials. It has been operated in the field of fine chemical manufacture, such as powder coating and special resin, and the food industry.

高純度水素酸素発生装置(HHOG)その2

-水素利用技術への適用-

A High-purity Hydrogen and Oxygen Generator (HHOG) (2) -applications of HHOG to hydrogen utilizing fields-



技術開発本部 第2研究室 小林宏子 Hiroko Kobayashi 平井清司 Kiyoshi Hirai

A High-purity Hydrogen and Oxygen Generator (HHOG), which directly electrolyzes deionized water and generates high-purity hydrogen and oxygen gases, has been developed. The HHOG can be applied to a wide range of gas volume requirements, using a unit type for small-scale needs and a system type for large-scale needs. The HHOG is superior in gas purity, safety and maintenance to an alkaline water electrolyzer or a storage system like a cylinder. It is most suited for the on-site gas generation system of a nuclear power plant, a thermal power plant, a semiconductor manufacturing process and so on.

まえがき

近年、水素ガスは将来のクリーンエネルギーとして注目 を集めているが、その他にもいろいろな分野で利用されて いる。一般に水素ガスは高圧に充填されたボンベまたはカー ドルやローダーでサイトに輸送され使用されている。しか し、最大限に安全性を確保したい原子力発電所や、ボンベ 等による供給が困難な海外では、アルカリ水電解法による 水素ガス供給を採用しているところもある。しかし、アル カリ水電解法は、ガス純度や、操作性、メンテナンス性に 改善が望まれている。

高純度水素酸素発生装置(HHOG:High-purity Hydrogen Oxygen Generator)は、固体高分子電解質膜 を利用して、超純水を直接電気分解し、純度の高い水素ガ スと酸素ガスを発生させる装置である¹⁾。アルカリ水電解 法と比較すると、高純度ガスの発生が高電解電流密度で可 能で、また操作性、メンテナンス性の点でも優れた特性を 示す。当初、HHOG は高純度ガスを使用する半導体製造 用の小容量のオンサイトガス供給装置として開発されたが、 適用範囲は広く、小容量供給用のユニット型(写真1)か ら大容量供給の原子力発電所向等のシステム型としても製 作出来る。

本稿では、システム型 HHOG の水素利用技術への適用 を紹介する。

1. HHOGの概要

1.1 原理

HHOG は、超純水を直接電気分解し、純度の高い水素 ガスと酸素ガスを発生させる装置である。超純水は電気抵 抗が高いため電気分解できないが、HHOG では固体高分 子電解質膜が電解質として働くため、アルカリ等の電解質 を添加しないで、超純水を電気分解することが出来る¹⁾。

装置は、電解セル、気液分離タンク、ドライヤーで構成 される。固体高分子電解質膜を備えた電解セルの陽極側に 超純水を供給し、直流電流を流すと、陽極側から酸素ガス、 陰極側から水素ガスが発生する。超純水は、電解セルの冷 却を兼ねて過剰に供給するため、陽極側では超純水に酸素 ガスが混合した状態、陰極側では水素ガスに微量の超純水 が混合した状態で発生する。これらはそれぞれの気液分離 タンクでガスと超純水に分離され、さらにガス中に含まれ る水分は、ドライヤーで除湿されて供給される。

1.2 ガス純度

HHOGから発生した水素ガス、酸素ガス中に含まれる 不純物ガスを第1表に示す。HHOGの原理から、発生ガ ス中に混入する可能性がある物質は、供給超純水中の溶存 物質と水素ガスまたは酸素ガスのみである。超純水は、前 処理として膜脱気装置で脱気処理して供給した。脱気処理 後の超純水の溶存酸素濃度は5ppbであった。表に示すよ うに、水素ガス、酸素ガスともに窒素、炭化水素、一酸化 炭素、炭酸ガス等の不純物ガスは非常に少ない。従来の PSA (Pressure Swing Adsorption)精製法や深冷分離法 で高純度ガスを得る場合には、特別な精製装置を必要とす るが、本法では直接純度の高いガスを発生出来ることがわ かる。水素ガスの純度は99.9999%(6 NINE)以上であっ た。

また、発生ガス中の金属イオンは全て1 ppt 以下と非常 に少ない¹⁾。

1. 3 大容量供給用システム

水素発生量が2Nm²/hr以上の大容量供給の場合、必要



第1表	水素ガスまたは酸素ガス中の不純物
Table 1	Impurities in hydrogen or
	oxygen gas

		H 2	O 2
Gas puri	ty %	≥99.99994	≥99.94
N 2 CnHm CO CO 2 Ar O 2 H 2	ppm ppm ppm ppm ppm ppm	$\begin{array}{c} 0.50 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 0.09 \\ < 0.01 \\ 0.05 \\ - \end{array}$	$\begin{array}{c} <2.0 \\ <0.01 \\ 0.07 \\ 0.66 \\ 0.02 \\ - \\ 573.7 \end{array}$

第 2 表 システム型 HHOG 仕様表 Table 2 Specific features of system type HHOG

Type		HHOG-10	HHOG-20	HHOG-50
Gas	Hydrogen	10N m³/hr	20N m³/hr	50N m³/hr
volume	Oxygen	5 N m³/hr	10N m³/hr	25N m³/hr
Electrochemical unit number		8	16	40
Electrolyzed Dl water		0.01 m³/hr	0.02m³∕hr	0.05m³/hr
Electric power		$400 \text{V} \times 72 \text{KW}$	$400V \times 144KW$	400V×360KW
Area*		$10\mathrm{m} imes 6\mathrm{m}$	$10\mathrm{m} imes 12\mathrm{m}$	$10\mathrm{m} imes25\mathrm{m}$

Symbol < means lowest limit of detection.



第1図 システム型 HHOG のフローシート Fig. 1 Flow diagram of system type HHOG.

に応じて超純水製造装置や昇圧装置と組み合わせたシステム型で対応する。システム型 HHOG のフローシートの一例を第1図に外観図を第2図に示す。システム型 HHOG は、超純水製造装置、ガス発生装置(HHOG)、昇圧装置で構成される。超純水製造装置から超純水を HHOG に供給し、電気分解によりガスを発生し、必要に応じて昇圧装置でガスを加圧して供給する。

超純水製造装置は、ミクロンフィルター、純水タンク、 熱交換器、非再生ポリシャー等で構成される。供給超純水 の比抵抗値は5MΩ・cm以上が必要である。1次純水の補 給量は、HHOGで電解により消費される超純水を補充す るだけで十分であるので極小容量である。

HHOG は、電解ユニット、気液分離タンク、ドライヤー で構成される。電解ユニットは、電解セルを複数まとめた ものである。ドライヤーは、ガスの露点に応じて膜脱気方 式、熱電子冷却素子方式、モレキュラーシーブ方式等を用 いる。

昇圧装置は、オイルフリー型圧縮機が用いられる。オイ ルフリー型圧縮機としては、ダイヤフラム型やレシプロ型 が適用出来るが、ガスの汚染と漏洩防止の点を考慮すると、 ダイヤフラム型が適している。また、水素ガスと酸素ガス の使用時間が異なる等、一時貯蔵が必要な場合はガス貯蔵 タンクが付帯される。

* Total area for demineralizer, HHOG and pressurizing units.



システム型HHOGの仕様の一例を第2表に示す。

2. 従来のガス供給設備との比較

2. 1 貯蔵設備との比較

システム型 HHOG は、従来のボンベやローダー等の貯 蔵設備と比較すると、安全性に優れている。オンサイト発 生装置は、必要なときに任意にガス発生を開始したり停止 することが出来る。停止時のシステム内の残留ガスは極わ ずかなので、地震や火災等の不測の災害時に爆発等の危険 がなく、安全性を確保出来る。またガス圧が10 kg/cdf未満 の場合、高圧ガス取締法に規制されない。さらに、ローダー のような交換作業がないため長期連続運転が可能であり、 また交換用の予備のローダーを設置するための敷地も必要 ない。

2.2 アルカリ水電解設備との比較

アルカリ水電解は、古くから汎用的に利用されている技術である。システム型 HHOG とアルカリ水電解装置の比較を第3表に示す。システム型 HHOG は、アルカリ水電解装置と比べて、優れた特性を有することがわかる。 1) ガス純度

アルカリ水電解は、高純度のガスを供給する場合、ガス 中に混入しているアルカリ成分を処理するためにスクラバー を付けているが、完全に除去するのが困難でどうしてもガ ス中にアルカリ成分が飛沫同伴として混入するため、HH

第3表 システム型HHOGとアルカリ水電解装置の比較

Table 3 Comparison of system type HHOG with alkaline water electrolyzer

		System type HHOG	Alkaline water electrolyzer
Gas purity	Gas purity	99.9999%	99.8%~99.9%
	Possibility of contamination of gas	None	Alkaline contamination
Current density		0.7A/cm²	$0.2{\sim}0.4\mathrm{A/cnf}$
Control in gas volume		0~100%	20~100%
Control of pressure difference between electrodes		$0\sim 2~{ m kg/cn^2}$	0 kg/cm²
	Possibility of material corrosion	None	High
Maintenance	Other	None	Concentration of alkaline electrolyte must be controlled.
Wastewater treatment		Not necessary	Necessary

OG のガスに比べてガス純度が低い。

2) 電流密度

アルカリ水電解の電流密度は、約0.2~0.4 A/cmである。 HHOG の電流密度は、0.7 A/cmであり、ガス発生に必要 な膜面積を少なくすることが出来る。また、アルカリ水電 解では、アルカリ成分が隔膜中に濃縮し、電流密度が不均 ーになり、電流の集中により隔膜の破損や構成材料の腐食 がおこることがある。HHOG は超純水を使用しているた め、このような電流の集中がおこることはない。

3) ガス発生量制御

HHOG は電解電流の制御により、ガス発生量を0~100 %の範囲で自由にコントロール出来る。使用量の変化によ り供給圧が変化した場合、直ちに電流制御により発生量を 変化させ、ガス供給圧を一定に保つことが出来る。アルカ リ水電解では、隔膜に多孔質のアスベストを使用しており 停止時にそれぞれのガスの混入の危険があるため20%以下 の発生量を制御することは困難である。

4) 差圧制御

アルカリ水電解は、隔膜間に差圧がつくと、隔膜を通っ て対極側に発生ガスが混入するため、陽極側と陰極側の厳 密な同圧制御が必要である。HHOGの固体高分子電解質 膜は水素イオンのみを通すため、対極の発生ガスが混入す ることがない。固体高分子電解質膜は、差圧2 kg/cm での 運転が可能なため厳密な差圧制御は必要ない。

5) メンテナンス

アルカリ水電解は、アルカリ液濃度の管理が必要である。 また、循環液がアルカリ液なので、構成機器材料を腐食さ せる可能性が高い。HHOG は超純水を使用しているため、 濃度管理、腐食対策は不要で、安定した長期連続運転が可 能である。

6) 廃液処理設備

アルカリ水電解は、電解液やスクラバーからの廃液の処 理設備が必要である。HHOG は、システム全体から廃水 は全く発生しないので、処理設備は不要で、クローズドシ ステムとすることが出来る。



第3図 沸騰水型原子炉の概念図 Fig. 3 Boiling water reactor.

原子力発電所への適用

3.1 沸騰水型原子炉

3. 1. 1 概要

沸騰水型原子炉(BWR: Boiling Water Reactor)の 概念図を第3図に示す。BWRは蒸気を発生させる原子炉 とその周辺機器で構成される。原子炉水は原子炉で加熱さ れ蒸気となる。発生した蒸気は、タービンを回転させ、直 結した発電機で電気を起こす。タービンを通った蒸気は復 水器で水に戻り、フィルターやイオン交換装置等の浄化装 置で浄化されて、再び原子炉水として原子炉に戻される。

BWR の原子炉内は、圧力約70 kg/cm 、温度約280 ℃で 運転される。BWR の温水接触部の材料は、高温高圧の水 または蒸気に曝される他に、炉心付近の水の放射線分解や 高密度の中性子照射等の通常と異なる環境下におかれるた め、炭素鋼、ステンレス鋼、ニッケル合金、ジルコニウム 合金等が用いられている。原子炉水の配管には、オーステ ナイト系ステンレス鋼が使用されてきた。しかし、1970年 代に米国を初めとする世界各地の BWR の原子炉水の配管



第4図 応力腐食割れの要因 Fig. 4 Causes of SCC (stress corrosion cracking).

に応力腐食割れ(SCC: Stress Corrosion Cracking)が 発生し、世界中の BWR の稼働率が低下する事故が起こっ た。そこで、現在では、SCC を防止するために様々な対 策が実施されている。

3.1.2 応力腐食割れ

SCC は、第4図に示すように、材料、応力、環境の3 つの要因が重畳したときに発生する。SCC 発生は、これ らの3要因のうち少なくとも1要因を完全に除去すれば抑 制出来る。3つの要因に対して、それぞれ次のような抑制 策が考案された³¹。

1) 材料要因

従来、BWR の冷却水配管にはオーステナイト系ステン レス鋼 SUS304 が使用されていた。SCC 発生の原因である 溶接熱影響部のクロム炭化物の折出は、ステンレス鋼中の 炭素量の影響が大きく、炭素量が0.02 %以下で割れ感受 性が小さくなる。割れ感受性が小さい低炭素鋼の中で、さ らに SCC 抑制に有効な Mo を含む SUS316L は SUS304L より割れ感受性が小さい。原子力用として高い機械的強度 の信頼性を得るために、炭素量を0.02 %以下に低減した 上に、微量の窒素を添加した SUS316NG (NG: Nuclear Grade)等の原子力用耐 SCC ステンレス綱が開発された。 現在、国内の新設の原子炉では、原子力用ステンレス鋼が 全面的に採用されている。

2) 応力要因

3)環境要因

SCC 発生の応力要因は、溶接の引張残留応力である。 応力要因の改善策として、溶接時に配管内面を流水やスプ レー水で冷却し、溶接後の残留応力を、圧縮応力にする管 内面溶接法(HSW: Heat Sink Welding)が採用されて いる。また、既設溶接部には、溶接部を局部加熱すること により、管内面引張応力を圧縮応力に反転させる高周波加 熱応力改善法(IHSI: Induction Heating Stress Improvement)が採用されている。



第5図 水素注入の効果⁴⁾ Fig. 5 Effect of hydrogen injection in BWR plant.⁴⁾

オーステナイト系ステンレス鋼の SCC は、高温高圧水 中で塩素イオンと溶存酸素が共存するときに発生する。そ こで、原子炉水の塩素イオン濃度は厳重に監視され、特に、 海水を冷却水に利用して蒸気を水に戻しているタービン復 水器からの海水漏洩に対しては、復水脱塩器や原子炉水の 導電率変化の監視を行って海水の混入を防いでいる。

また鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼は、塩素 イオンが共存しない条件下においても、高温水中で溶存酸 素濃度が 200 ppb 以上のとき SCC を発生する。運転停止 時は原子炉は大気に解放され、原子炉水の溶存酸素濃度は 約8 ppm になり、再起動時、原子炉水の温度と溶存酸素 濃度は、SCC が発生する条件となる。これを避けるため に、原子炉水が高温になる前に溶存酸素濃度を低減する起 動時の脱気運転が広く採用されている³¹。

一方、起動時の脱気運転にかかわらず、運転中の原子炉 水は炉心付近で放射線分解され、溶存酸素濃度は約200~ 400 ppbとなる。そこで、運転中の原子炉水に水素を注入 し、溶存酸素濃度を低減する方法(HWC: Hydrogen Water Chemistry)が考案された。原子炉水中に注入さ れた水素は、弱い放射線照射場で酸素と水相反応し、溶存 酸素濃度を低減する。第5図に示すように、米国の BWR 原子炉で、水素注入により炉水中の溶存酸素濃度が低減す ることが実証されている⁴⁾。米国では、EPRI(Electric Power Research Institute)と関連電力会社により水素注 入法が検討され、ガイドラインが作成された⁵⁾。鋭敏化し たステンレス鋼は、高温水(280℃付近)中で腐食電位が-400mVvs. SHE (標準水素電極: Standard Hydrogen Electrode) 以下のとき SCC は発生せず、このときの溶存 酸素濃度は 40 ppb 以下である。また、BWR 実システムで の水素注入実験の結果、原子炉水の腐食電位を-230mVvs. SHE 以下にすると、SCC が発生しないと報告されてい る^{5) 6)}。原子炉水への水素注入量は、原子炉水の腐食電位 で制御されている。

3. 1. 3 水素注入による水質管理

水素注入法は、アメリカ、スウェーデン等の数カ所の

BWR 原子炉で実施され、SCC 抑制に対する効果が認めら れている。第4表に水素注入を短期間テストまたは長期間 実施した原子炉を示す^い。国内では、SCC 抑制に対して、 材料改善、残留応力緩和が実施され、水素注入はほとんど 注目されていなかった。しかし、材料や応力要因の改善が 困難な既設システムの延命対策として、水素注入が検討さ れている。1985年から新型転換炉「ふげん」で国内で初め て原子炉水への水素注入が実施され、水素注入によるSCC 抑制効果が確認された。

3. 1. 4 水素供給設備

原子力発電所内での水素供給設備は、出来る限り安全で、 安定した長期連続運転が出来る設備が望ましいため、ボン べ等のガス貯蔵設備よりオンサイト発生装置が適している。 一般に、国内外の原子力発電所では、短期の水素注入テス トの場合はボンベを使用しているが、長期の水素注入の場 合はアルカリ水電解による水素発生装置が使用されはじめ ている。しかし、原子力発電所では、廃液処理やメンテナ ンスが不要な装置が望まれる。また原子炉水に不純物が混 入すると、放射線量増加やクラッド発生の原因となるため、 注入水素ガス中の不純物や酸素ガス混入は好ましくない。 これらの点を考慮すると、第3表に示すように、システム 型 HHOG は BWR 原子炉水中への水素供給設備としてア ルカリ水電解装置より適しているといえる。水素注入量や 圧力は原子炉により異なるが、およそ10~60 N m²/hr、 9 ~40 kg/cmの範囲であり、システム型 HHOG はこれらに 十分対応出来る能力をもっている。

3.2 加圧水型原子炉

3. 2. 1 概要

加圧水型原子炉(PWR: Pressurised Water Reactor)の概念図を第6図に示す。PWR は原子炉から熱を取り出す1次系と蒸気を発生させてタービンを回す2次系が、蒸気発生器を介して完全に分離されている。1次系は、1次冷却水(約300 \mathbb{C} 、160 kg/cm)を閉サイクルで循環し、原子炉内で発生した熱を蒸気発生器へ運ぶ。2次系は、蒸気

第4表 世界の水素注入試験の実例

 Table 4 Examples of hydrogen injection in BWR plants in the world

Country	BWR plant	Hydrogen supply system
	Dresden 2	_
	Peach Bottom 3	_
	Pilgrim	1994 \sim alkaline water electrolyzer
U.S.A	Fitzpatrich	_
	Oyster Creek	-
	Hatch 1	_
	Millestone	_
	Duan-Arnold	-
	Nine Mile Point 1	
	Oskarshamn 2	_
C	Ringhals 1	_
Sweden	Forsmark	
	Barseback	1991 \sim alkaline water electrolyzer
Japan	Fugen	1985~ alkaline water electrolyzer

発生器で1次冷却水からの熱を受け取り、2次冷却水から 蒸気を発生させる。発生した蒸気はタービンを回転させ、 直結した発電機で電気を起こす。タービンを通った蒸気は 復水器で水に戻り、浄化装置を通って再び2次冷却水とし て蒸気発生器へ送られる。

3. 2. 2 水素注入による水質管理

PWRの1次冷却水の配管はBWRと同様、ステンレス 鋼で構成され、SCC発生の可能性がある。PWRの1次系 は、BWRと異なり加圧された液相の密閉循環系なので、 厳密な水質管理が可能である。PWR1次系では、SCC抑 制に対して、BWRと同様に1次冷却水中に水素を注入し て溶存酸素濃度を低減している。SCC抑制に必要な溶存 酸素濃度は5ppb以下、溶存水素注入率は14Nml/kg・ H₂Oである。しかし、溶存水素注入率は、炉内の燃料被 覆材に使用されているジルコニウム合金の水素吸収による 水素脆性割れを最小限に抑えるために、15~50Nml/kg・H 2Oに制限され、通常30Nml/kg・H₂O程度で運転されて いる^{4) 10}。

3. 2. 3 水素供給設備

3. 1. 4 項で記述したように、システム型 HHOG は原 子力発電所の水素供給設備に非常に適している。しかし、 PWR1次系は密閉循環系であるため、BWR のように注 入水素が復水器からオフガスとして排気されることはなく、 水素注入量は少ない。システム型 HHOG ではなく、ユニッ ト型 HHOG が適している。

4. 火力発電所への適用

- 4.1 タービン発電機の水素冷却®
 - タービン発電機の水素冷却方式は1930年代に実用化され



Fig. 6 Pressurized water reactor.

た。水素冷却方式は空気冷却方式と比較すると、次のよう な利点がある。

- 1) 水素の比熱は空気の14倍であるため冷却効果が大きい
- 2) 水素の比重は小さいため風損が小さくなる
- 3) 水素の密度は小さいため騒音が減少する
- 4) コロナ放電による構成材料の酸化が起こらない

さらに、冷却効果を上げてタービン発電機の出力を増加 させるために、固定子及び回転子コイルを中空とし、その 中に水素を通して導体を冷却する直接冷却方式がある。

4.2 水素供給設備

国内の火力発電所では、タービン発電機の冷却用水素は ボンベ等の貯蔵設備で供給している。海外の火力発電所の 中には、地理的にボンベ輸送や交換が困難な場合がある。 このような場合は、貯蔵設備よりもオンサイト発生設備の 方が低コストである。このような水素供給設備には、日常 のメンテナンスが不要で、安定して連続運転出来るシステ ムが望まれる。システム型 HHOG は、第3表に示すよう に、メンテナンス、操作性の点で火力発電所での水素供給 装置としてアルカリ水電解装置より適していると言える。

タービン発電機の冷却用水素は、定期補修後の発電機立 ち上げ時にはおおよそ500 Nm²必要とするが、定常状態の 発電中はおよそ3~20 Nm²/hr 使用される。水素供給装置 は、定常状態での発電機に使用する水素量より幾分多い発 生量の機種を選定し、立ち上げ時のために発生水素の一部 をボンベに高圧充填して貯蔵しながら使用される。火力発 電所向けの HHOG は高圧充填用の昇圧装置をもったシス テム型 HHOG が適している。

5. 半導体工場への適用

5.1 プロセスガス

半導体産業において、例えば高純度の水素ガスは熱処理 工程の雰囲気ガスとして使用され、高純度の酸素ガスは酸 化膜の生成処理のプロセスガスとして使用されている。こ れらの製造工程では、ガスの純度が製品の良否に与える影 響が大きい。そこで、高純度のガスを供給するための配管 やバルブの構成材料、ガス精製装置、分析技術の開発が進 められてきた。

5.2 水素供給設備

一般に、半導体工場において、水素は高圧充填されたロー ダーで、工場内のガス貯蔵エリアに一括して貯蔵される。 水素は、ガス貯蔵エリアから配管で供給され、各ユースポ イントで個別に精製されて使用される。カードルに充填さ れた水素は、PSA 精製方法や触媒燃焼精製方法等で1次 精製されているが、炭化水素、窒素、一酸化炭素、二酸化 炭素等の不純物ガスが完全に除去されていない。また、大 容量の高圧ガスを貯蔵しているため、高圧ガス取締法に規 制され、さらに、地震や火災等の不測の災害時に爆発の心 配があり、安全性に問題がある。

システム型 HHOG は、オンサイト発生設備であるため、 2. 1項に記述したようにローダー等の貯蔵設備と比較す ると安全性に優れ、安定した長期連続運転が可能である。 また、第1表に示すように、ガス中の炭化水素等の不純物 は極微量で、ローダーよりも高純度の水素を供給出来る。 さらに、水素とともに発生する高純度の酸素を供給するこ とも出来る。これらの点を考慮すると、システム型 HHOG は、半導体工場のガス集中供給設備として、非常に適して いるといえる。

むすび

HHOG は、オンサイト水素酸素供給装置として、優れ た特性を示し、また少容量から大容量まで広い範囲の供給 に対応出来る。小容量供給ユニットは、半導体工場のクリー ンルーム内での使用や各分野の研究用装置等高純度ガスを 必要とする分野に最適である。大容量供給用のシステム型 HHOG は、原子力発電所、火力発電所、半導体工場等の ガス供給設備に最適である。また、ファインセラミックス 製造用等の前述以外の分野でも適用が可能である。

〔参考文献〕

- 1) 腐食防食協会:防食技術便覧,(1992),日刊工業新聞社
- 小林宏子ほか:神鋼パンテック技報 Vol.38, No.1 (1994)
- 3)藤井信一:防錆管理 Vol.37, No.9, p.353 (1993)
- 4) 平原靖通ほか:火力原子力発電 Vol.43, No.10, p. 1340 (1992)
- 5)石榑顕吉ほか:原子炉冷却系の水化学,(1987),日本 原子力協会
- 6) C. J. WOOD et al. : BWR Water Chemistry Guidelines - 1993 Revision (Normal and Hydrogen Water Chemistry), (1994), EPRI
- 7) L. G. LJUNGBERG et al. : Corrosion-NACE Vol.42, No. 5, p.263 (1986)
- 8) 日野裕一ほか:火力原子力発電 Vol.43, No.10, p. 1322 (1992)
- 9) 益山正人:火力•原子力発電,(1984),東京電機大学 出版局

神戸市水道局向 浄水膜ろ過実験概要

Membrane Filtration for Drinking Water Experiment for Kobe City Water Works



(環)製品開発室
 田路明宏
 Akihiro Tohji
 西尾弘伸
 Hironobu Nishio

The Kobe City Water Works constructed an experimental plant for membrane filtration and has been operating the plant since April 1993 to realize unmanned automatic at small-scale water purification plants. Four kinds of ultrafiltration and two kinds of microfiltration processes were tested for respective characteristics including treatability at this plant. All these membrane filters proved the feasibility of almost 100% removal of suspended solid and long-term safety through autmatic control. This paper describes the details of the test.

まえがき

近年、水道水源の水質悪化から、高度浄水処理を導入す る事業体が増加の傾向にある。また、浄水場用地取得難、 技術者確保の困難等水道を取り巻く環境の変化の対応とし て、よりコンパクトで効率的な浄水技術の開発が必要とさ れる状況になっている。

このような背景のもと、1991年度から1993年度の3年間 実施された厚生省、国立公衆衛生院及び(幼水道浄水プロセ ス協会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」を契機に、わが国の水道界にお いても浄水処理に膜処理を適用しようとする試みが盛んに 行われている。^{1),2)}

神戸市水道局は、神戸市内に小規模浄水場が多数点在していることから、浄水施設の省力化及び自動化無人運転可能な浄水プロセスを検討している。このため、1993年3月に精密ろ過膜(Microfiltration: MF膜)2系列、限外ろ過膜(Ultrafiltration: UF 膜)2系列から成る実験設備を住吉浄水場内に建設し、1993年4月から2ヵ年計画で膜ろ過施設を導入する際に必要な設計及び維持管理に関する諸元を得るための調査実験を行なっている。

本報では、神戸市水道局の膜ろ過実験設備の概要を紹介 し、現在までに得られた実験成果の一部を報告する。

1. 膜ろ過実験設備概要 3). 4). 5)

1.1 実験場所

神戸市東灘区住吉山手8丁目2 神戸市水道局住吉浄水場内

1.2 実験装置及び運転方法

第1図に実験フローを、**第1表**に各系列の膜仕様を示す。 本実験では、UF 膜を用いた2系列(UF-1系、UF-2 系:**写真1**)及び MF 膜を用いた2系列(MF-1系:**写 真2**、MF-2系:**写真3**)の計4系列にて同一原水を膜 ろ過し、各系列の処理性能を評価する。

UF-1系では二酢酸セルロース膜(CDA)^{*1}、UF-2系ではポリエーテルサルフォン膜(PES:1993年6月~ 12月)、ポリアクリロニトリル膜(PAN:1993年12月~19 94年4月)、三酢酸セルロース膜(CTA^{*2}:1994年4月~) の3種類、MF-1系ではポリプロピレン膜(PP)、MF-2系ではセラミック膜を用いた。

本実験に供した水は、住吉浄水場原水である六甲山系地 獄谷川より取水し沈澄池を経由したものを原水とした。本 実験設備では、膜ろ過に必要な駆動圧力は沈澄池から浄水 場までの水位差(240 kPa)とし、これを有効に利用し、 原水ポンプを用いることなく膜ろ過を行うことを特長とし ている。



	UF-1	MF-1	${ m MF}{-2}$		
Type of membrane	Ultrafiltration (UF)	Microfiltration (MF)	Microfiltration (MF)		
Material	Organic cellulose diacetate	Organic polypropylene	Inorganic ceramic		
Molecular weight cutoff	150 000	-	_		
Pore size	—	0.2 μ m			
Tune of module	Internal pressure type	External p	ressure type		
Type of module	Hollow fiber type	Hollow fiber membrane	Rotating flat-sheet membrane		
Total membrane surface area	5 m²	2 m²	1.17 m ²		
		$\rm UF-2$			
Type of membrane		Ultrafiltration (UF)			
Material Organic polyethersulfone		Organic polyacrylonitrile	Organic cellulose triacetate		
Molecular weight cutoff	10 000	13 000	150 000		
Turne of module	Internal pressure type	External pressure type	Internal pressure type		
	Hollow fiber type	Hollow fiber type	Hollow fiber type		
Total membrane surface area	5 m²	5 m²	5 m²		

第 1 表 膜仕様 Table 1 Membrane specifications



写真1 中空糸型 UF 膜装置 (UF-1、2) Photo.1 Ultrafiltration equipment (UF-1、2) (hollow fiber membrane).



 写真2 中空糸型 MF 膜装置 (MF-1)
 Photo.2 Microfiltration equipment (MF-1) (hollow fiber membrane).



 写真3 回転平膜型 MF 膜装置 (MF-2)
 Photo.1 Microfiltration equipment (MF-2) (rotating flatsheet membrane).

本原水は、平均濁度が2.5度と比較的清浄であるため、 前処理としては、UF 膜、MF 膜ともに膜の保護を目的と したプレフィルター(目開き:0.8 mm)のみで、凝集剤の 注入は行わない。しかし、本原水は原水濁度が高くなると、 原水溶解性マンガン濃度も増加し、膜ろ過水のマンガン濃 度は快適水質項目目標値(0.01 mg/L)を満足しなくなる。 このため、原水濁度が4度を越える場合のみ、膜ろ過水の 水質向上を図るため、溶解性マンガンを酸化する目的で前 塩素処理を行うこととしている。

第2表に各系列の運転方法を示す。

本実験装置は、各系列とも全自動運転による定流量ろ過 方式(流入原水流量を制御)とし、UF-1系、UF-2系 はクロスフローろ過方式、MF-1系、MF-2系は全量 ろ過方式とした。 物理洗浄方法は、UF-1 (CDA)、UF-2系 (PES、 CTA)の場合、塩素含有(遊離型残留塩素濃度として5 mg/L) 圧力透過水逆流洗浄を約70 sec 間、UF-2系 (PAN)の場合、塩素含有(遊離型残留塩素濃度として5 mg/L) 圧力透過水逆流洗浄を約70 sec 間と週1回のエア-スクラビングを約120 sec 間、MF-1系(PP)の場合、 圧縮空気(600 kPa)による逆圧空気洗浄を約70 sec 間、 MF-2系(セラミック)の場合、ブラシ洗浄と塩素含有 (遊離型残留塩素濃度として1 mg/L) 圧力透過水逆流洗浄 の併用を約60 sec 間行った。

薬品洗浄は、各系列とも運転条件の変更時及び、UF-1系、UF-2系、MF-2系の場合、操作圧力が200 kPa に達した時点、MF-1系の場合、操作圧力が100 kPa に 達した時点で、各々所定の薬品を用いて実施した。

	UF-1	UF-2			
Material	Cellulose diacetate	Polyethersulfone	Ilfone Polyacrylonitrile Cellulose tria		
System of filtration	Cross-flow constant-flow filtration				
System of physical cleaning	Back washing				
	М	F-1		MF-2	
Material	Polyp	ropylene		Ceramic	
System of filtration	Dea constant-fl	ad-end ow filtration	constan	Dead-end t-flow filtration	
System of physical cleaning	Air bac	k washing	Brushing	+ back washing	

2. 実験結果

2.1 連続通水実験結果

1993年6月26日から1994年8月31日までの各系列の連続 通水実験結果について述べる。

2. 1. 1 UF-1系

第2図にUF-1系(CDA)の流束と操作圧力の経日変 化を、**第3図**に回収率の経日変化を示す。

設定流束を1.44 m³/m²/d、物理洗浄頻度を120 min に 1 回とした場合、77 day 以上安定運動が可能であり、この 運転期間中の平均操作圧力は、28 kPa であった。

設定流束を1.92 m²/m²/d とした場合、物理洗浄頻度を40 min に1回及び30 min に1回の条件で実験を行った。こ の結果、運転期間中の単位膜面積当たりの積算膜ろ過水量 は、物理洗浄頻度を40 min に1回とした場合が63 m²/m²で あった。一方、30 min に1回とした場合が約4倍の252.6 m²/m²であった。また、物理洗浄頻度を40 min に1回とし た場合、35 day 経過後、操作圧力が200 kPa に達したのに 対して、30 min に1回とした場合、140 day 経過後であっ た。

さらに、設定流束を2.4 m²/m²/d と増加させた場合、物 理洗浄頻度を15 min に 1 回とした場合においても、50 day 程度で操作圧力が200 kPa に達した。特に100 kPa を 越えると操作圧力は急激に上昇し、短期間で200 kPa にま で達した。

今回実施した前述の実験条件の中で、長期間安定運転が 可能であった設定流束1.44 m²/m²/d の場合の平均回収率は 96.7 %、設定流束1.92 m²/m²/d の場合の平均回収率は 88.3 %であった。

このことから、本原水に UF-1系(CDA)を適用する 場合、設定流束は1.44 m²/m²/d、物理洗浄頻度を120 min に1回する運転条件の場合に77 day 以上の長期間安定運 動ができ、かつ回収率も96.7 %の高率を得ることが出来 た。

2. 1. 2 UF-2系

第4図に PES、PAN、CTA を使用した場合の流束と操作圧力の経日変化を、第5図に回収率の経日変化を示す。

PES に関しては、設定流束を0.72 m²/m²/d、物理洗浄頻 度を30 min に1回とした場合、30 day の長期間安定運転



第2図 流束と操作圧力(UF-1) Fig. 2 Flux and operating pressure (UF-1).



第3図 回収率(UF-1) Fig. 3 Recovery ratio (UF-1).

が可能であった。この運転期間中の平均回収率は85.5% であり、平均操作圧力は、66.7kPaであった。

PAN に関しては、設定流束を1.44 ㎡/㎡/d、物理洗浄 頻度を15 min に1回とした場合、57 day の長期間安定運 転が可能であった。この運転期間中の平均回収率は77.9 %であり、平均操作圧力は、88 kPa であった。物理洗浄 頻度を30 min に1回とし、回収率を90 %以上とした場合、 長期間安定運転することは困難であった。

CTA に関しては、設定流束を2.88 m³/m³/d、物理洗浄頻 度を30 min に 1 回した場合、108 day の長期間安定運転が 可能であった。この運転期間中の平均回収率は88.9 %で あり、平均操作圧力は、41 kPa であった。

本実験で使用した PES、PAN は、分画分子量が10 000、 13 000と小さい膜である。このように分画分子量の小さい UF 膜を浄水処理に適用した場合、回収率90 %以上で運転 を行うと、分画分子量の大きい UF 膜(例えば CTA)に



第4図 流束と操作圧力(UF-2) Fig. 4 Flux and operating pressure (UF-2).



第6図 流束と操作圧力 (MF-1) Fig. 6 Flux and operating pressure (MF-1).



第8図 流束と操作圧力(MF-2) Fig. 8 Flux and operating pressure (MF-2).

比べて、かなり設定流束を小さくする(約1/2~1/3)必要 があるものと考えられる。

2. 1. 3 MF-1系

第6図にMF-1系(PP)の流束と操作圧力の経日変 化を、第7図に回収率の経日変化を示す。

設定流束を2.4 ㎡/㎡/d、物理洗浄頻度を30 min に 1 回 とした場合、90 day の長期間安定運転が可能であった。 この運転期間中の平均回収率は94.3 %であった。操作圧 力は運転開始時5 kPa であり、90 day 経過後に操作圧力 が100 kPa に達した。この運転期間中の平均操作圧力は 54.5 kPa であった。

設定流束を1.44 ㎡/㎡/d、物理洗浄頻度を50 min に 1 回 とした場合、187 day の長期間安定運転が可能であった。 この運転期間中の平均回収率は93.6 %であった。 操作圧 力は運転開始時10 kPa であり、187 day 経過後に操作圧力 が100 kPa に達した。この運転期間中の平均操作圧力は35 kPa であった。



第5図 回収率 (UF-2) Fig. 5 Recovery ratio (UF-2).



第7図 回収率 (MF-1) Fig. 7 Recovery ratio (MF-1).



第9図 回収率 (MF-2) Fig. 9 Recovery ratio (MF-2).

設定流束が2.4 m²/m²/d と1.44 m²/m²/d とを比較すると、 設定流束2.4 m²/m²/d の場合、90 day で操作圧力が 100 kPa に達したのに対して、設定流束1.44 m²/m²/d の場 合187 day であった。

従って、本原水に MF-1系(PP)を適用する場合、 設定流束を1.44 m²/m²/d、物理洗浄頻度を50 min に1回と することで187 day の長期間安定運転が可能である。

2. 1. 4 MF-2系

第8図にMF-2系(セラミック)の流束と操作圧力の 経日変化を、第9図に回収率の経日変化を示す。

設定流束を0.72 m²/m²/d、物理洗浄頻度を30 min に 1 回 した場合、170 day 以上安定運転が可能であった。しかし、 この運転期間中の平均回収率は54.8 %とかなり低率となっ た。また、平均操作圧力は62 kPa であった。

2. 1. 5 各系列の運転性能

第10図に各系列の単位膜面積当たりの積算膜ろ過水量と 積算運転日数の関係を示す。

	UF-1		UF-2		MF-1	MF-2
Material	CDA	PES	PAN	CTA	PP	Ceramic
Filtration type	(Cross-flov	Dead-end	Dead-end filtration		
Flux $(m^3/m^2/d)$	1.44	0.72	1.44	2.88	1.44	0.72
Physical cleaning interval (min)	120	30	30	30	50	30
Operating day (days)	>77	>30	>59	108	187	175
Water temperature (degrees)	19.4	16.4	6.1	21.4	9.5	20.0
Recovery ratio (%)	96.7	85.5	77.9	88.7	93.6	54.8

第 3 表 最適運転条件 Table 3 Optimum operating conditions

薬品洗浄から薬品洗浄までの単位膜面積当たりの積算膜ろ過水量は、UF-2系(CTA)が290.9 m²/m²、MF-1系(PP)が280 m²/m²、UF-1系(CDA)が252.6 m²/m²、MF-2系(セラミック)が87.8 m²/m²、UF-2系(PAN)が72.3 m²/m²、UF-2系(PES)が53.2 m²/m²となり、酢酸セルロース系(UF-1系:CDA、UF-2系:CTA)のUF膜で高い流束が得られた。

また、本図の傾きは、実験期間中の平均流束を表し⁶⁾、 各々の平均流束は、UF-2系(CTA)が2.46 m²/m²/d、U F-1系(CDA)が1.86 m²/m²/d、MF-1系(PP)が1.81 m²/m²/d、UF-2系(PAN)が1.26 m²/m²/d、UF-2系 (PES)が0.83 m²/m²/d、MF-2系(セラミック)が0.77 m²/m²/dであった。

第3表に各系列の長期安定運転が可能な最適運転条件を 示す。

これより流束に関しては、UF-2系(CTA)が2.88 m² / m²/d と高い流束が得られた。

薬品洗浄実施のインターバルに関しては、MF-1系 (PP)が187日と約半年間であった。

回収率に関しては、UF-1系(CDA)が96.7%と高い 回収率であった。

以上のことから、浄水処理に膜ろ過を適用する場合、その運転性能(流束、回収率、運転日数、積算膜ろ過水量) を考慮すると、UF 膜ではUF-2系(CTA)またはUF-1系(CDA)、MF 膜ではMF-1系(PP)を選定するの が望ましいといえる。

2.2 汚染物質の除去性能

第4表に本実験期間中の原水及び各系列毎の膜ろ過水の 水質分析結果を示す。

原水濁度は最大値5.5度、最小値0.8度、平均値2.5度に対 して、各系列とも膜ろ過水の濁度は、原水水質の変動に関 係なく0.1度以下であり、ほぼ100%の除去が可能であっ た。

原水の色度は最大値16度、最小値1度、平均値6度に対 して、膜ろ過水の色度は最大4度、平均約2度で安定して いる。各膜ろ過水の除去率は66.7~83.3%であった。

原水の鉄濃度は最大値2.08 mg/L、最小値0.020 mg/L、平



Fig. 10 Net water production per unit surface area of membrane.

均値0.16 mg/L に対して、膜ろ過水の濃度は最大0.022 mg/ L であった。各膜ろ過水の鉄の濃度の平均値は、最大0.005 mg/L、最小0.001 mg/Lであり、各膜ろ過水の除去率は96.9 ~99.4%であった。

原水のマンガン濃度は最大値0.128 mg/L、最小値0.003 mg/L、平均値0.021 mg/L に対して、各膜ろ過水のマンガンの濃度の平均値は、最大0.007 mg/L、最小0.003 mg/L であり、各膜ろ過水の除去率は66.7~85.7%であった。

原水の過マンガン酸カリウム消費量は最大値16.5 mg/L、 最小値1.0 mg/L以下、平均値3.3 mg/L に対して、各膜ろ過 水の過マンガン酸カリウム消費量の平均値は、最大7.8 mg /L、最小1.9 mg/L であり、各膜ろ過水の除去率は42.4~ 63.6 %であった。

原水のトリハロメタン生成能の濃度は最大値35.1 μ g /L、最小値19.5 μ g/L、平均値25.4 μ g/L に対して、各 膜ろ過水のトリハロメタン生成能濃度の平均値は、最大 22.6 μ g/L、最小21.4 μ g/L であり、各膜ろ過水の除去 率は、11~15.7 %と原水より若干低くなった。これは懸 濁成分の除去に起因するものであると考えられる。

原水の一般細菌は最大値800個/ml、最小値6個/ml、平 均値160個/mlであり、原水の大腸菌群は最大値24000 MP N/100 ml、最小値33 MPN/100 ml、平均値2900 MPN/100 mlであった。膜ろ過水の一般細菌は、最大12個/mlであり、

第4表	汚染物質の除去
Table 4	Result of contaminant removal

			Filtrated water					
		Raw water	$\rm UF{-}1$		UF-2		MF-1	MF-2
			CDA	PES	PAN	CTA	PP	Ceramic
Turbidity (degree)	maximum minimum average	$5.5 \\ 0.8 \\ 2.5$	$\substack{< 0.1 \\ < 0.1 \\ < 0.1 }$	$\substack{< 0.1 \\ < 0.1 \\ < 0.1 }$	${<}0.1 \\ {<}0.1 \\ {<}0.1$	${<}0.1 < {0.1} < {0.1} < {0.1}$	${<}0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1$	${<}0.1 < 0.1 < 0.1 < 0.1$
Color (Pt Co unit)	maximum minimum average	16 1 6	4 1 2	4 1 2	3 1 1	3 1 2	4 1 2	311
Total manganese (mg∕L)	maximum minimum average	$\begin{array}{c} 0.128 \\ 0.003 \\ 0.021 \end{array}$	$\substack{ 0.053 \\ < 0.001 \\ 0.005 }$	$\substack{ 0.052 \\ < 0.001 \\ 0.005 }$	${ \begin{smallmatrix} 0.004 \\ < 0.001 \\ 0.003 \end{smallmatrix} }$	$\begin{array}{c} 0.019 \\ 0.002 \\ 0.007 \end{array}$	${ \begin{smallmatrix} 0.053 \\ < 0.001 \\ 0.004 \end{smallmatrix} }$	$\substack{0.008 \\ < 0.001 \\ 0.002}$
Total iron (mg/L)	maximum minimum average	$2.08 \\ 0.021 \\ 0.16$	${\overset{0.010}{<}}_{{0.001}}$	$\substack{ \substack{ 0.022 \\ < 0.001 \\ 0.005 } }$	${\overset{0.004}{<}}_{0.001}$	$\overset{0.002}{<\!\!\!0.001}_{0.001}$	$\substack{0.010 \\ < 0.001 \\ 0.003}$	${ \begin{smallmatrix} 0.017 \\ < 0.001 \\ 0.001 \end{smallmatrix} }$
Permanganate value (mg/L)	maximum minimum average	$16.5 < 1.0 \\ 3.3$	${}^{7.8}_{<1.0}_{1.9}$	${}^{7.4}_{<\!1.0}_{1.8}$	$1.9 < 1.0 \\ 1.2$	${ }^{3.4}_{< 1.0}_{1.9}$	$7.5 < 1.0 \\ 1.8$	${3.1\atop <1.0 \\ 1.5}$
THMFP (µg∕L)	maximum minimum average	$35.1 \\ 19.5 \\ 25.4$	$28.0 \\ 14.3 \\ 22.2$	$25.4 \\ 19.4 \\ 22.0$	$23.0 \\ 22.2 \\ 22.6$	 	$28.4 \\ 18.0 \\ 21.4$	$34.9 \\ 18.2 \\ 23.8$
E coli group (MPN/100ml)	maximum minimum average	$24000 \\ 33 \\ 2900$	1 0 0	0 0 0	0 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
General bacteria (colonies/ml)	maximum minimum average	800 6 160	800 6 160	7 0 0	2 0 0	1 0 0	12 0 1	4 0 0

膜ろ過水の大腸菌群は、最大1 MPN/100 mlであった。これら膜ろ過水からの検出は、採水時の汚染が原因であると 考えられる。各膜ろ過水の除去率は、一般細菌で99.4~100 %であり、大腸菌群は100 %であった。

第11図に、各膜(CDA、PES、CTA、PP、セラミック) の濁度、色度、過マンガン酸カリウム消費量、鉄及びマン ガンの除去性能を示す。

これより、膜材質(有機、無機)及び膜分離性能(MF、 UF)では、これら汚染物質の除去性能に有意差は認めら れなかった。なお、いずれの膜を使用しても懸濁成分につ いては100%の除去が可能であるが、溶解性成分の除去は 困難であった。

3.3 薬品洗浄効果

膜ろ過法では長期間運転すると、汚染物質の膜への蓄積 により、通常の間欠的に繰り返す物理洗浄のみでは操作圧 力が充分に回復せず、設定の流束が得られなくなることが ある。この場合には薬品による洗浄を行い、その膜処理性 能を回復させる。

薬品洗浄を実施する場合、洗浄効果、膜材質の特性(耐 薬品性)から、決められた種類及び濃度の薬品を使用しな ければならない。

第12図に UF-1系(CDA)の薬品洗浄における全洗浄 排出量の成分別全排出量に対する各薬品洗浄工程毎の排水 中に含まれる成分別排出量の比率を、第13図に MF-1



第11図 各種膜による汚染物質の除去 Fig. 11 Contaminant removal by membranes.

(PP)の薬品洗浄における全洗浄排出量の成分別全排出量 に対する各薬品洗浄工程毎の排水中に含まれる成分別排出 量の比率を示す。

この結果、酸洗浄により、重金属(鉄、マンガン)が良 く除去でき、全排出量の60~90 %を占めた。

むすび

本報告では、神戸市水道局の膜ろ過実験設備の概要とこ れまでに得られた実験成果の一部を紹介した。 t,

١.



Fig. 12 Effect of chemical cleaning (CDA).

本実験では、材質及び孔径(もしくは分画分子量)のこ となる6種類の膜(UF 膜4種類、MF 膜2種類)を使用 し、それぞれの運転性能及び汚染物質の除去性能の調査を 実施した。

その結果、適切な設定流束及び物理洗浄頻度を設定する ことにより、全自動無人化運転が可能であることを確認し た。

運転性能に関しては、UF 膜では分画分子量の大きい UF-2系(CTA)、UF-1系(CDA)が、MF 膜では MF-1系(PP)が高い流束、高い回収率で、長期安定運 動が可能であった。

汚染物質の除去性能に関しては、懸濁成分については、 ほぼ100 %の除去が可能であったが、溶解性成分について は、その除去は困難であった。また、膜材質及び膜分離性 能では、処理水質に有意差は認められなかった。

なお、本報におけるデータ(運転結果、水質分析結果等) は、神戸市水道局が日本水道協会関西地方支部第37、38回 研究発表会、日本水道協会第45回全国水道研究発表会で発 表されたものを引用した。

(注釈)

- *1 セルロースの3箇所の水酸基の内2箇所を酢酸エス テルにしたものである。⁷⁾
- *2 セルロースの3箇所の水酸基すべてを酢酸エステル



第13 図 薬品洗浄効果 (PP)

Fig. 13 Effect of chemical cleaning (PP).

にしたものであり、二酢酸セルロースに比べて生物 的強度に優れている。¹⁾

〔参考文献〕

- 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: "膜ろ過技術と浄水処理"、(工業用水)、 第389号、(1991)、工業用水協会、P.9
- 3) 武永真徳ほか: "神戸市における膜処理実験について"、(第37回研究発表会発表概要集)、(1993)、(社) 日本水道協会関西支部、P. 198
- 4) 武永真徳ほか: "MF 膜、UF 膜を使った河川水の 浄水処理に関する調査"、(第45回全国水道研究発 表会講演集)、(1994)、(約日本水道協会、P. 104
- 6) Shoichi Kunikane et al. : Comparative study on application of membrane technology to public water supply, Engineering of Membrane Processes II, (19449)
- 7) (出日本化学会:化学便覧応用編改訂2版、(1973)、(㈱丸善、P. 852、1148

液状化廃棄物の高温メタン発酵処理について

Thermophilic Methane Fermentation of Liquefied Wastes



(環) 製品開発室 野中信— Shinichi Nonaka 枡田耕平 Kouhei Masuda

A solid waste treatment system is being developed through fermentation after solubilization. Solid wastes are first solubilized physically and chemically and then fermented, recovering energy as methane gas. As a part of the system, a thermophilic UASB method has been studied. If such a method becomes feasible, a highly efficient reactor can be developed since thermophilic methane fermentation offers higher treatability than mesophilic fermentation. An experiment of forming thermophilic granules as a first step of the study proved that thermophilic granules can be formed by the use of methophilic granules as seed granules.

まえがき

最近,生活レベルの向上に伴って,廃棄物の排出量が増 大しているにもかかわらず,それらを処分する焼却処理場 の建設や埋め立て処分地の確保が困難な状況にある。これ ら一般廃棄物を所定の場所に一括搬送し,物理化学的に可 溶化し,その後メタン発酵することによってエネルギーを 回収するとともに,種々の環境問題も解決することを目的 としたプロジェクトが推進されている。

プロジェクトでは廃棄物の破砕,搬送技術,物理化学的 可溶化技術及びメタン発酵技術等幅広い技術について調査, 研究が行われている。メタン発酵技術は,廃棄物を高温・ 高圧下で物理化学的に可溶化した液を高温メタン発酵する ものであり,当社はメタン発酵技術の内,高温UASB法に 関する研究を行っている。

本報では、中温発酵で形成したグラニュールを種グラニュー ルに用いて、高温グラニュールを形成する方法、及び形成 した高温グラニュールの処理能力に関する基礎実験結果を 紹介する。

1. プロジェクトの概要

本プロジェクトの名称は「廃棄物等メタンガス製造シス テム開発」(通称:アーバンキャナル)であり、(助造水促 進センターが新エネルギー産業技術総合開発機構より研究 開発を委託され、当社を含むメーカー9社が協力研究に参 加している。プロジェクトは、集合住宅を中心とする地域 から発生する固形廃棄物及び生活廃水を対象とし、第1図 に示す処理システムとなっている。

廃棄物の内, 厨芥はディスポーザーで破砕された後, 生 活廃水と混合されて専用の排水管により処理施設に送られ, 紙・プラスチック・木片等の可燃性廃棄物は各家庭にて分 別収集し, 集合住宅地内に設けられたごみ投入口から空気 搬送装置によって破砕選別設備に送られる。

物理化学的可溶化槽には、高濃度の可溶化液を得るため に、凝集加圧浮上処理により生活廃水から濃縮分離した厨 芥等の固形物と、規定の大きさに破砕された可燃性廃棄物 が投入される。物理化学的可溶化槽では、高温・高圧下で 固形廃棄物が溶解される。この時,有機物の一部は酢酸, アルデヒド類,アセトン等の低分子有機化合物に分解され て可溶化液中に溶存するが,有機物の大半は炭酸ガスとなっ て大気中に放出される。



「廃棄物等利用メタンガス製造システム開発」

Fig. 1 Diagram showing development of methane gas production system using solid wastes.

高温メタン発酵装置では物理化学的に可溶化された液状 廃棄物が生物学的に処理され,メタンガスが発生する。

メタンガスは回収されて地域冷暖房等に利用される。

メタン発酵処理水と固形物を分離した生活廃水は好気性 処理され、さらにUF膜処理や活性炭ろ過処理によって高 度に処理された後、再生水として修景用水等に利用される。

2. 高温メタン発酵処理技術

メタン発酵処理技術には35 ℃付近の中温メタン発酵と 55℃付近の高温メタン発酵があるが、それぞれの適温で活 躍するメタン菌は全く種類の異なる菌である。このことを 示したのが第2図であり¹⁾、一般に、高温メタン発酵の有 機物分解能力は中温メタン発酵の約2倍大きいとされてい る。

本処理システムでは高効率のメタン発酵装置の開発を目 標としているため、有機物分解能力が大きい高温メタン発 酵を採用している。また、200 ℃以上の高温下で液状化し た廃棄物をメタン発酵する場合、一旦温度を下げる必要が あるが、この時、高温メタン発酵の方がエネルギー的に有 利となる点も採用理由の一つである。

高温メタン発酵処理では、次のような問題点が指摘されているが、当社が担当する高温UASB法の研究に当たっては、特に2)項の検討が重要となる。

1) 高温メタン発酵は中温メタン発酵に比較して温度変 化に対して敏感であり、温度が急激に変化すると発 酵状態が悪化する。

- 2) 高温メタン菌は活性が高いが担体に付着し難く,また,自己造粒も起こり難いため UASB 法の適用は 困難であるらしい。
- 3)高温メタン発酵では低負荷状態において、自己分解 による微生物濃度の低下が起こり易くなり、負荷の 制御に厳密さが要求される。







第3図 連続処理実験フローシート

Fig. 3 Flow sheet of UASB type thermophilic methane fermentation.

第1表 合成廃水の組成

	Substance	Content mg⁄l	
	Acetic acid	5 000	
Organic	Methanol	1 000	
material	Glucose	1 000	
	Peptone	1 000	
	NH₄Cℓ	100mg∕ℓas N	
Nutrient	KH₂ PO₄	20mg∕ℓas P	
	Fe	0.5	
Micro- nutrient	Co	0.05	
	Ni	0.05	
	Yeast extract	50	

Table 1 Composition of synthetic wastewater

第 2 表 実験条件 Table 2Experimental conditions

	,			
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Purpose	Acclimation	Effect of TOC loading on granular sludge growing	Effect of interruption of wastewater feeding and reactor heating	Performance of thermophilic fermentation
Experimental period	1∼6 weeks 9/9/'92 ∼21/10	7~15 weeks 22/10~24/12	16~18 weeks 25/12/'92 ~15/1/'93	19~22 weeks 16/1~9/2
TOC-VSS loading (kg/kg•d)	0.02~0.2	0.11~0.3 0.15~0.4 0.19~0.42	0.21~0.72	0.83~2.91
Temperature	55	55	$12 \rightarrow 55$	55
pH (-)	7.5	7.5	7.5	7.5

3. 高温UASB法基礎実験概要

3.1 実験目的

本実験は、固形廃棄物を物理化学的に可溶化した後、高 温メタン発酵処理する方式の実用化の可能性を検討する研 究の一環として行ったものである。

高温 UASB 法に関する研究の第一段階は、中温発酵形 成グラニュールを種グラニュールに用いて、早期に高温グ ラニュールを形成する方法を検討した。主な検討項目は, シリンジ試験による馴養初期の温度上昇方法及び連続処理 による高温グラニュール汚泥の増殖方法の二つであるが、 この他に一時的な水温低下の影響についても調査した。

研究の第二段階では形成されたグラニュールを用いて, 高温 UASB 法の処理能力(最大 TOC 負荷)を調査した。

3.2 実験装置

高温メタン発酵実験処理フローシートを第3図に示す。 本実験では,第3図に示すように内径φ100mm,全有効容 積7.2 ℓ, GSS 下部の反応部容積 5 ℓの耐熱透明塩ビ製 UASB リアクターを3 基使用した。(以後, No.1~No.3 リ アクターと称する)

リアクターはウォータージャケット付きとなっており, 温水槽で一定温度に加温した温水を循環することによって, リアクター内の液温を55℃に維持した。

3.3 実験方法

1)実験原水

実験には第1表に示す組成の合成廃水を用いた。有機 物の成分として酢酸、メタノール、グルコース、及びペ プトンの4種類を使用し、混合液のTOCが3000 mg/ℓ になるようそれぞれの添加量を調整した。

2)種汚泥

澱粉系基質により中温メタン発酵で形成したグラニュー ルを使用した。この中温グラニュールは長期間室温で保 存していたものであり、活性が低下していると考えられ たため, 第1表の合成廃水を用いた37 ℃で約2ヵ月間 連続運転した後、高温メタン発酵実験の種汚泥に供した。 初期投入汚泥濃度を20000 mg VSS/ ℓ として、中温グ

ŧ.

ŧ,

ラニュールをNo.1~No.3リアクターそれぞれに投入した。 3)実験条件

実験は**第2表**に示すように Run 1 ~ Run 4 に区分され るが,Run1では中温グラニュールに存在する高温メタ ン菌の馴養を目的として5週間連続処理を行った。

No.1~No.3リアクターの運転条件は, pH (7.5), 水 温(55℃), TOC 負荷等全て同じ条件とした。

TOC 負荷は0.02 kg/kg·dからスタートして0.2kg/kg·d まで増加した。

Run2ではグラニュール汚泥の増殖に対する TOC 負 荷の影響を調査するため、No.1~No.3リアクターのTOC 負荷をそれぞれ0.19, 0.15, 0.11 kg/kgd の3条件として 7~11週まで5週間連続処理を行い、11週経過後にリア クター内保持汚泥量及びグラニュール粒径分布を測定し た。12~15週にかけては、No.1~No.3 リアクターの負荷 を上記の負荷から段階的に増加した。

Run 2 が終了した時点で負荷供給を停止すると共に, 加温を停止し室温に放置した。

Run3ではNo.1リアクターを使用して,10日間の一時 的な負荷供給停止並びに水温低下の影響を調査した。

運転再開はリアクターの温度を55℃に上昇させた後, 停止前の50%のTOC負荷0.21 kg/kg·d にて負荷供給を 行い, 3 週間で TOC 負荷0.72 kg/kgd まで上昇させた。

Run 4 では処理可能な最大 TOC 負荷を調査するため, 通算19週~22週までの4週間でTOC 負荷を0.83~2.91 kg/kgd まで段階的に上昇させた。

4. 実験結果及び考察

4.1 シリンジ試験による温度上昇方法の検討

連続処理実験に先立ち、中温発酵グラニュールに僅かに 存在する高温メタン菌を培養するに当たっての温度の影響 をシリンジ試験によって調査した。 1) 試験方法



第4図 シリンジ試験における累積ガス発生量 Fig. 4 Cumulative gas production in syringe test.

シリンジ試験は、容量100 mlのガラス製シリンジを用 いた回分試験である。種汚泥、基質等を混合した液をシ リンジに注入した後、インキュベーターに静置し、一定 期間中に発生したガス量を測定することによって基質の 分解程度及び汚泥の活性度を推察することが出来る。

基質にグルコースを用いて次に示す Case.1及び Case. 2の2つの温度条件で、まず中温グラニュールを培養し た。ガス発生が落ち着いた16日経過の時点で培養を終了 し、この培養グラニュールを用いてそれぞれ Case.1の 温度条件で再度試験を行い、ガス発生量の差を比較した。 シリンジ試験の初期培養条件は次の通りである。

①基 質:種類…グルコース

投入濃度…TOC 濃度として900 mg/l ②種 汚 泥:種類…中温発酵グラニュール

投入濃度…MLVSS 濃度として3 000 mg/ l ③培養濃度:

Case. 1 …当初より55 ℃

Case. 2…1週間かけて37 ℃から55 ℃に上昇 2)試験結果

当初から55 ℃とした Case. 1 と, 1 週間かけて37 ℃ から55 ℃に上昇した Case. 2 の 2 つの温度条件で16日間 培養した後、シリンジに新たにグルコースを添加し、55 ℃にて再培養したときの累積ガス発生量を**第4図**に示す。

再培養から22日経過後の累積ガス発生量は Case.1 で 18.7 Nml, Case. 2 では16.0 Nml であり大きな差はなかっ た。

ガス発生は、Case.1とCase.2いずれも同じ経過を 示しており、2日目で全ガス量の80~90%が発生し、 ほぼ1週間でガス発生は終了しそれ以降ガスは発生して いない。

シリンジに投入した TOC が全てガスに変換するとし て求めた,理論ガス量に対する実際に発生したガス量の 割合は、Case.1で約17%、Case.2では約16%といず れも低い数値であった。

ガス発生率は低かったが、Case.1とCase.2の二つ の温度条件による培養効果の差はほとんどなかったため, 連続処理実験では温度条件を当初から55℃として運転 開始することにした。



第5図 55℃馴養運転結果

Fig. 5 Operational data for 55°C acclimation.

4.2 グラニュール汚泥増殖方法の検討

4. 2. 1 55℃馴養運転結果

No.1~No.3の3基のリアクターは同一条件で運転したた め、代表としてNo.1リアクターの馴養運転状況を第5図に 示す。原水 TOC 濃度約3000 mg/ ℓ に対して処理水 TOC 濃度は, TOC 負荷0.18 kg/kg d 未満の時は200 mg/ℓ以下で あるが、0.18 kg/kgd 以上になると約400 mg/lに上昇した。 しかし、TOC 除去率は85%以上であり、 馴養期間中良好 な処理が行われていた。処理水の酢酸は TOC の場合と同 様の傾向を示し, TOC 負荷0.18 kg/kgrd 未満の時はほぼ10 mg/ℓ以下であったが、0.18 kg/kg·d 以上になると200 mg/ ℓ から600 mg/ ℓ まで徐々に上昇した。

投入 TOC 当たりガス発生率は TOC 負荷を増加したと き一時的に低下したが、この時を除いた平均的な投入 TOC 当りガス発生率は約1.0 Nℓ/g TOC であった。

TOC 負荷0.18 kg/kgd 以上で若干の処理水 TOC 濃度増 加が見られるものの, TOC 除去率並びに投入 TOC 当たり ガス発生率が安定していることから見て、この時点で馴養 は終了したと判断される。

4. 2. 2 汚泥増殖に対する TOC 負荷の影響

馴養運転の後、7~11週まで3段階の TOC 負荷に固定 して5週間処理を行った。この間の処理水質並びに11週経 過後のリアクター内保持汚泥量及びグラニュール粒径分布 を測定し、汚泥増殖に対する TOC 負荷の影響を調査した。 1) 処理状況

7週から11週にかけて、No.1~No.3 リアクターの TOC 負荷を0.19, 0.15, 0.11 kg/kgdの3条件に固定して処理



第6図 汚泥増殖方法の検討実験結果(No.1リアクター) **Fig. 6** Experimental results at No.1 reactor.

を行なった時の TOC 負荷,処理水の TOC と酢酸濃度, 及び投入 TOC 当たりガス発生率の経緯を第6~8図に 示し,その概要を次に述べる。

イ.処理水 TOC 及び酢酸濃度

Run 1 の55 ℃馴養運転終了時点では、Na 1 ~Na 3 リ アクターの処理水質は各々 TOC 負荷0.2 kg/kg·d にて、 TOC 約400 mg/ℓ, 酢酸約600 mg/ℓからさらに上昇する 傾向にあった。

この後, Na 1 ~Na 3 リアクターの TOC 負荷をそれぞ れ0.19, 0.15, 0.11 kg/kgd に固定して Run 2 に移行した 時, 7~11週の処理水 TOC 及び酢酸濃度はそれぞれの 負荷に応じて次のように変化した。

No.1 リアクターでは、7~9 週にかけての処理水質は TOC400~700 mg/ ℓ , 酢酸700~1 200 mg/ ℓ と馴養終了 時よりさらに高くなった。しかし、10週目の前半から水 質が低下し始め、11週では TOC 約200 mg/ ℓ , 酢酸約 150 mg/ ℓ となった。

No.2リアクターでは、馴養終了時の処理水質が他のリ アクターより高く,TOC750 mg/ℓ,酢酸1400 mg/ℓ で あったが,TOC 負荷を0.2 kg/kg^{-d} から0.15 kg/kg^{-d} に下 げたことによって、7~9週にかけてはTOC350~670 mg/ℓ,酢酸約600 mg/ℓ に低下した。しかし、10週目以 降はNo.1リアクターと同じように処理水質がさらに低下 し、11週ではTOC約200 mg/ℓ,酢酸100 mg/ℓとなった。 No.1及びNo.2リアクターでは、9週目まではリアクター の処理効率はメタン生成反応が律速条件となって処理水 に比較的高い濃度で酢酸が残留していたが、10週目以降



第7図 汚泥増殖方法の検討実験結果(No.2 リアクター) Fig. 7 Experimental results at No.2 reactor.



第8図 汚泥増殖方法の検討実験結果(Na.3 リアクター) Fig. 8 Experimental results at No.3 reactor.

は高温メタン菌の活性もしくは増殖量が増大したことに より処理水の酢酸濃度が低下し始めたと推定される。 No.3 リアクターは,TOC 負荷を0.11 kg/kgd と馴養期 間の約50%に低減したため,7~11週にかけて処理水

第 3	表	リアクター保持VSS濃度	
Table	3	VSS concentration in UASB reactor	

Experimental period (week)	Nal reactor (mg∕ℓ)	No.2 reactor (mg∕ℓ)	No.3 reactor (mg∕ℓ)	
0	20,000	20,000	20,000	
11	22,400	24,200	24,800	

質はTOC, 酢酸ともに150~300 mg/ ℓと低かった。

12週目以降にNa.1 ~Na.3 リアクターの TOC 負荷をそれまでの負荷から段階的に増大したにもかかわらず、処理水の TOC, 酢酸濃度はいずれも上昇せず、Na.3 リア クターではさらに低下する傾向にあった。

これは,負荷の上昇によって高温メタン菌の増殖量が 10週目よりさらに増大し,リアクター内の高温メタン菌 量が増加したためと考えられる。

ロ. 投入 TOC 当たりガス発生率

メタン発酵処理において投入した TOC は, (a)メタン ガス及び炭酸ガスに転換するもの, (b)菌体合成に使用さ れるもの, (c)未分解で処理水に流出するものに分けるこ とが出来る。

投入した TOC 量から(b)と(c)を差し引いた TOC 分が ガスに転換するが、実際のガス発生量はガス転換量から さらに処理水に溶解して流出する分を差し引いたものに なる。以上の点を考慮して、本実験の投入 TOC 当たり ガス発生率を求めると1.3~1.6 N ℓ / g TOC の範囲にな る。

No. 1 ~No. 3 リアクターの投入 TOC 当たりガス発生率 は、TOC 負荷を固定した 7 ~11週の期間は、0.8~1.2 N ℓ/g TOC の範囲であり、平均的には約1 N ℓ/g TOC であった。しかし、負荷を増大した12週目以降、処理水 TOC濃度の低下に伴いガス発生率は 1 ~1.4 ℓ/g TOC と若干ではあるがさらに上昇傾向が認められ、理論値に 近い数値が得られた。

2)保持汚泥量及びグラニュール粒径分布の変化

一定の負荷で運転した11週経過後のリアクター保持汚 泥量(VSS量)測定結果を第3表に示すが、VSS量はNa 1~Na3リアクターでほとんど差がなかった。

11週経過後のグラニュール粒径分布は, 第9図に示す ようにNo.1 ~No.3 リアクターはほぼ同じであり, 粒径 1 ~2 mmのものが約60%を占めていた。

また,種グラニュールである中温グラニュールと11週 経過後及び15週経過後のグラニュールを比較すると粒径 分布はほぼ同じであった。このことから,中温グラニュー ルは55 ℃の環境で崩壊することもなく形状を保ち,処 理日数の経過に伴い高温グラニュールに変化したと考え ることが出来る。なお,高温グラニュールは中温グラニュー ルを核として,これに僅かに存在する高温菌の増殖と,



第9図 グラニュール粒径分布の変化

Fig. 9 Time course of granular particle size distribution.

中温菌の減少がバランス良く進行したことによって形成 されたものと推定される。

3)まとめ

グラニュール汚泥の増殖方法に関する実験結果をまと めると次のようになる。

- № 1 ~№ 3 リアクター全てのリアクターで高温グラニュールを形成することが出来たことから、中温グラニュールを種グラニュールに用いた場合、初期温度条件を当初から55 ℃として比較的容易に高温グラニュールを形成することが出来ると言える。
- ② 11週経過後の投入 TOC 当たりガス発生率と処理水 質にNa 1 ~Na 3 リアクターで差がなかったこと、及 びリアクター保持汚泥量及びグラニュール粒径分布 にも差がなかったことから、TOC 負荷は0.11~0.19 kg/kgrd 程度の範囲ではグラニュール形成に影響し ないと言える。
- 4. 2. 3 汚泥の増殖率

VSS 増加率(除去 TOC 当たりの VSS 増加量)を菌体の 増殖量を現す指標として用い,次の式より求めた。



Fig. 10 Time course of TOC removal rate.

VSS 増加率 = $\Delta X / \Delta TOC$ ΔX : 測定期間の全 VSS 増加量 (kg) ΔTOC : 測定期間の除去 TOC 量 (kg) $\Delta X = \Delta VSS_{R} + \Delta VSS_{W}$ ΔVSS_{R} : 測定期間のリアクター内

×SSX: 協定新聞のデアテアティー VSS 増加量(kg) △VSSw: 測定期間の処理水流出 VSS 量(kg)

Na.1 リアクターについて,12週目から15週にかけて4週間のTOC,SS 収支計算とリアクター内 VSS 量の変化を測定して VSS 増加率を計算した。

計算の結果, VSS 増加率として0.09 が得られた。なお, 増殖によって増加した VSS の内3/4は処理水に流出してお り,リアクターに残留するのは約1/4であった。

リアクターに残留する VSS の割合は1/4と一定になるの ではなく、リアクターの構造や運転条件によって変化する ものと考えられる。

4.3 負荷停止及び水温低下の影響調査

№ 1 リアクターで負荷を停止すると同時に加温を停止し た時,10日後のリアクターの水温は12 ℃に低下していた。 負荷供給及び加温停止の直前と,再開した後のTOC 除去 量を比較することによって,高温メタン発酵処理に対する 負荷停止及び水温低下の影響を調査した。TOC 除去量の 測定結果を第10図に示す。

なお,TOC 除去量は次の式を用いて計算した。 TOC 除去量(kg/m³·d)

<u> 投入 TOC 量-[リアクター内 TOC 増減量+流出 TOC 量]</u> リアクター反応容積

負荷停止前の TOC 除去量は9.0 kg/m⁴d であったが,負荷供給再開直後は3.4 kg/m⁴d に低下した。しかし,8日間で元の能力に復帰し,一時的な負荷停止及び水温低下の影響は小さかった。

4. 4 処理可能な最大 TOC 負荷調査

(1) 処理状況

第11図に TOC 負荷及び処理水の TOC, 酢酸濃度の経 日変化を示す。



第11図 最大TOC負荷の調査実験結果Fig. 11 Thermophilic methane fermentation performance, at maximum TOC loading.

19週から20週目に TOC 負荷1.0 kg/kg·d で実験してい る途中で、原水の TOC 濃度を3 000 mg/ ℓ から6 000 mg/ ℓ に変更した時、処理水の TOC 濃度は第11図に示すよ うに400 mg/ ℓ から1 000 mg/ ℓ に上昇し、処理水酢酸濃 度も300 mg/ ℓ から1 600 mg/ ℓ に上昇した。しかしなが ら、TOC 除去率は負荷アップの目安である80 %を維持 していたのでさらに負荷アップした。TOC 負荷を1.5 kg /kg·d に高めたとき一時的に処理水 TOC は悪化し、1 700 mg/ ℓ となったが、その後徐々に回復し830 mg/ ℓ まで下 がった。

TOC 負荷1.7~2.6 kg/kgdの範囲ではほぼ同じ処理性 能が得られ、処理水 TOC は600~1000 mg/ ℓ , TOC 除 去率は85~90 %であり、処理水酢酸濃度は500~800 mg / ℓ であった。しかし、TOC 負荷を2.9 kg/kgd に高める と処理水 TOC は1600 mg/ ℓ に上昇し、TOC 除去率は約 73 %に低下した。この時の処理水酢酸は1600 mg/ ℓ で あり、メタン発酵処理が十分に行われていなかった。

処理水質とは別に,TOC 負荷1.9 kg/kg·d 以上になる と,リアクター内での発泡が著しくなり,2.9 kg/kg·d で は泡に同伴して流出するグラニュールが増加する等運転 管理上の問題が生じた。

(2) グラニュールの粒径分布

第9図に示した15週経過後のグラニュールの粒径分布 は、粒径1~2 mmの割合が最も多く全体の約60%を占 め、0.5~1 mmと0.25 mm未満の懸濁汚泥が15~20%で、 2 mm以上と0.25~0.5 mmが3~8%であった。

しかし、21週経過後のグラニュールは粒径1~2 mmの 割合が21%に大幅に減少し、グラニュールが細化する 傾向がみられた。その分1 mm以下の割合が増加し、特 に粒径0.25~0.5 mmのものが4%~23%に増加した。



写真 1 (イ)実験開始時 種グラニュール (中温グラニュール) Photo. 1 Start up Seed granule (Mesophilic granule) SEM photograph of 1~2 mm granules. (×5000)



写真2 (印11週経過後 Photo.2 After 11weeks SEM photograph of 1~2 mm granules. (×5000)



写真3 (*)21週経過後 Photo.3 After 21weeks SEM photograph of 1~2 mm granules. (×5000)

この原因としては、粒径 1 ~ 2 mmのグラニュールが 選択的に流出したケースと、リアクターの中で 1 ~ 2 mmのグラニュールが微細化して、 $0.25 \sim 0.5 \text{ mm} \ge 0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ のものが増加したケースが考えられる。

21週目の流出グラニュールの全流出汚泥に占める割合 は約5%と少なく、また、1~2 mmのグラニュールだ けが特に多く流出していなかったことから、グラニュー ルは槽内で微細化したものと考えられる。

(3) 最大 TOC 負荷について

TOC 負荷2.6 kg/kgd 及び2.9 kg/kgd における TOC 除 去率は、それぞれ約85%、73%であったことから、本 実験の高温グラニュールの処理可能な最大 TOC 負荷は 2.6 kg/kgd となる。

しかし, TOC 負荷1.9 kg/kgd 以上となるとリアクター 内での発泡が著しくなることや, グラニュールが細化す る傾向にあったこと等, 運転管理上の問題を考えると, 実用的な TOC 負荷1.5 kg/kgd 程度とするのが望ましい。

TOC 負荷1.5kg/kgd の場合, TOC 容積負荷は**第11図** に示すように30 kg/m⁴d となり,非常に高い処理能力を 持った装置になると言える。

メタン発酵装置の処理性能は COD_G 負荷で現される ことが多いが、COD_G 負荷は通常、TOC 負荷の 2 ~ 3 倍の値となるため、高温 UASB 法の COD_G 負荷は60~ 90 kg/m³d となる。

4.5 菌相の顕微鏡観察

(1) 光学顕微鏡観察

Run1からRun4を通しての汚泥の菌相を光学顕微鏡 により観察した。リアクター内の汚泥を粒径0.25 mm未 満の懸濁汚泥と粒径1~2 mmのグラニュールに区別し て、それぞれ400倍で観察した結果は次のように要約さ れる。

粒径0.25 mm未満の懸濁汚泥ついては処理期間の経過 に伴い, Methanosarusina が増加していた。なお, Methanosarusina は形状及び大きさの異なる2種類が 存在するように見受けられた。一方,粒径1~2 mmの グラニュールでは、メタン菌に変化は見られず、ほとん どが Methanothrix であるように見受けられた。Metha nosarusina はほとんど見あたらなかった。

400倍の倍率では、特に1~2 mmのグラニュールを構成するメタン菌の内、高温菌と中温菌の差を判別出来なかったため、電子顕微鏡により観察した。

(2) 電子顕微鏡観察

下記の,三つの期間の1~2mmのグラニュールを電子 顕微鏡により5000倍と20000倍でそれぞれ観察した。 (イ)実験開始時…種グラニュール(中温グラニュール) (ロ)11週経過後…TOC 負荷=0.2 kg/kgd (ソ)21週経過後…TOC 負荷=1.9 kg/kgd

写真1~3に(イ)~(*)を5000倍で撮影したものを示すが, (イ)と(ロ)では,桿菌と球菌の割合はほぼ同じで,桿菌は太 めのものが多いが,(*)では桿菌の割合が増加し,長くて 細目のものが多くなっている。球菌は(イ)~(*)のいずれも *Methanosarusina*と酸生成菌が共存しているように見 受けられる。

桿菌と球菌をそれぞれ別個に20 000倍で観察した結果, 写真3に示した(いの時点の長くて細目の桿菌,及び丸み を帯びたくびれた接合部を持つ太めの桿菌が,種グラニュー ルで見受けられなかったことから,高温メタン菌ではな いかと推定される。

球菌については、(イ)~(^)いずれも外観はほぼ同じで差 は見られなかった。

むす

び

中温グラニュールを種グラニュールに用いることによっ て、比較的容易に高温グラニュールを形成出来ることが判っ た。また、高温 UASB 法は COD_{α} 負荷にして $60 \sim 90 \text{ kg}/$ m^d という非常に高い処理能力を有していることが確認さ れた。

本プロジェクトの高温UASB法に関する今後のスケジュー ルは、実ごみや模擬ごみ等各種のごみを物理化学的に可溶 化した液を連続処理実験し、実用化に向けた基礎研究を 1994~1995年度まで実施する予定になっている。

〔参考文献〕

1)本多淳裕他:廃棄物のメタン発酵 理論と実用化技術, P.46,(㈱サイエンテイスト社(1980)

ウェット酸処理によるステンレス鋼の 表面改質(その3)

-温超純水およびオゾン添加超純水に対する適用性-

Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment (Part 3)



技術開発本部 第2研究室 三 宅 明 子 Akiko Miyake 去来川 辰 彦 Tatsuhiko Isagawa

-application to hot DI water and ozonized DI water-

Application of stainless steel has been studied for the wafer cleaning process using hot DI (deionized) water and ozonized DI water. In hot DI water, GEPW was superior to both EP and GEP. In comparison with heat-resistant resins, the amount of released metal ions decreased in the order HT-PVC>PVDF>GEPW>PPS>PEEK and that from GEPW did not exceed the serious level for contamination of the Si wafer. The amount of released TOC and anions from GEPW was not significant. These results indicate that GEPW was one of the most suitable materials for hot DI water. In ozonized DI water, stainless steel was superior to heat-resistant resins, and GEP showed excellent stability in stainless steels. The Fe-oxide film on GEP would be durable in ozonized DI water.

まえがき

半導体製造分野では、回路パターンの極微細化、ゲート 酸化膜の極薄膜化及び三次元構造化によりデバイスの高密 度・高集積化が進められ、これまで問題にならなかったレ ベルの金属不純物、有機物、パーティクル等のシリコンウェ ハへの汚染の影響が問題視されている。これらの汚染物を 除去するには現在のところウェット洗浄が最も有効である。 洗浄液や洗浄装置の改良、煩雑な洗浄プロセスの簡素化、 さらに環境との調和を図る方向でウェット洗浄の見直しが 行われている。その中で、温超純水あるいはオゾン添加超 純水による洗浄が注目されている。

温超純水は常温に比べ溶解力が大きく、洗浄効果が高い。 オゾン添加超純水は、酸化力が大きく有機物に対する洗浄 効果が高い。しかし、従来の樹脂材では、高温下での機械 的強度や耐溶出性の低下、オゾン添加超純水に対する劣化 が問題であると考えられる。

本報では、まずシリコンウェハへの汚染とその洗浄法に ついて述べ、温超純水やオゾン添加超純水を用いた新しい 洗浄法への表面改質ステンレス鋼材の適用性を検討した。

Table 1 Effects of contaminants on device properties¹⁾

第 1 表 不純物汚染がデバイス特性に及ぼす影響い

1. 不純物汚染のデバイス特性への影響

シリコンは汚染に対して敏感であり、金属、有機物、パー ティクル、自然酸化膜等がデバイス特性に影響を与える。 第1表に、各汚染がデバイス特性に及ぼす影響をまとめ た¹⁾。これらの中で、量産工場での歩留まり低下の大半は、 パーティクルと金属汚染が原因と言われている。

パーティクルは、ウェハ加工の際の障害物となるためパ ターン欠陥や局所的なイオン注入不良等を引き起こす。シ リコンウェハの最小加工寸法の $1/5 \sim 1/10$ 程度(64メガ DRAMでは、 $0.06 \sim 0.07 \,\mu$ m)までのパーティクル管理 が必要である。

金属汚染は、ステンレス鋼を半導体分野に適用する場合、 最も問題となる。金属汚染によるデバイス特性の劣化につ いて多くの研究が行われており¹⁻⁴⁾、その挙動が明らかに なりつつある。

金属不純物は、シリコン中で置換型不純物の位置を占め ると、シリコンの電子構造(エネルギーバンド:結晶内電 子の量子状態のエネルギー準位構造)の禁制帯に局在準位 を形成する。第1図に示すように、Ⅲ族またはV族不純物

Contaminants	Degradation of device properties	Allowed amount of metals
Particles	Pattern failure Implantation shadow	
Matala		(atm/cm^2)
metals	Snortening of minor carrier lifetime	1010 1012
	p,n junction leak	$10^{10} - 10^{10}$
	Oxide dielectric breakdown	$10^{10} - 10^{12}$
	Crystalline defect generation	10"
	Vth* shift (for Na)	10^{11}
Organic compounds	Anomalous film growth	
Native oxide	Interface resistance	

原子が入った場合は、バ ンドギャップ内に極浅い 準位を形成するだけであ るが、遷移金属原子が入 ると深い局在準位が形成 される。半導体中のキャ リア(電子あるいは正孔) は、深い局在状態に次々 と捕獲されて移動するた め、この局在準位がキャ リアの発生 – 再結合中心 となり、キャリアライフ タイムの低下や p,n 接合 リーク電流の増加を引き 起こす。これにより、メ

22



第2図 半導体製造プロセス

Fig. 2 Process of semiconductor manufacture.

モリーのホールド不良等が起こる。したがって、バンドギャッ プ内に深い局在準位を形成する Fe, Cu 等の遷移金属の混 入は避けなければならない。

また、シリコン酸化膜はシリコン基板との界面で、電子 に対して3.1eV(299kJ/mol)、正孔に対して3.8eV(367 kJ/mol)ものエネルギー障壁を有する優れた絶縁膜であ るが、酸化膜中に欠陥が導入されると絶縁特性が低下する。

酸化膜欠陥の発生機構は、汚染金属が、ケイ酸化合物や 酸化物を形成したり、酸化膜中に固溶して、直接的に酸化 膜の変質が生じる場合と、酸化膜とシリコン界面で金属シ リサイド(ケイ素化物)が析出し、酸化膜が薄膜化した部 分に局所的に電界が集中し、絶縁耐圧が劣化する等間接的 な原因による場合があることが報告されている⁽¹⁾。前者に は、ケイ酸化合物を形成し易い Mg, Zn や酸化物を形成 し易い Fe をはじめ、酸化膜中に固溶する多くの金属不純 物が該当する。後者には、金属状態でバルク中に拡散し、 金属シリサイドを形成し易い Cu, Ni 等が挙げられる。

第1表中に、金属汚染によって生じる各デバイス特性の 劣化に対して、現在考えられているシリコンウェハ上の許



第3図 ウェット洗浄によるウェハ洗浄プロセス Fig. 3 Wafer cleaning process by wet cleaning.

容汚染量を併記した。これらの値から、シリコンウェハ上 の金属汚染量は10[™]atm/c㎡以下という低い値にする必要が ある。

前述のようにステンレス鋼材の構成元素である Fe, Cr, Ni, Mn, Mo 等は、いずれも複数のデバイス特性劣化の 原因になり得る。したがって、半導体向けの超純水用装置 材料としてステンレス鋼を適用するには、全金属イオンの 溶出量を極力低減しなければならない。

2. 温超純水及びオゾン添加超純水による洗浄

第2図に半導体製造プロセスの概略を示した。

パーティクル汚染は、イオン注入、ドライエッチング, スパッタ、プラズマ CVD 等荷電粒子を用いた工程でとく に発生し易い。金属汚染は、半導体メーカーでは、シリコ ン単結晶引き上げ、洗浄等の加工工程でデバイスメーカー では、レジストアッシング、ドライエッチング、熱処理工 程での汚染レベルが高い。ウェット洗浄は、各工程の前処 理あるいは後処理として、プロセス中で発生する種々の不 純物を除去するために行われる。

第3図に、RCA洗浄法と呼ばれる薬液洗浄をベースとした標準的なウェハ洗浄工程を示した。実際は、除去対象物や製造ラインの実状に合わせて改良が加えられている。 主なウェット洗浄の機能は、硫酸ー過酸化水素水による有機物除去(SPM洗浄)、アンモニアー過酸化水素水による パーティクル除去(APM洗浄)、塩酸ー過酸化水素水に よる金属不純物除去(HPM洗浄)、希フッ酸による自然 酸化膜除去(DHF洗浄)であり、超純水による最終洗浄 と乾燥が行われる。

この洗浄法は、25年来、十分に洗浄メカニズムが解明さ れないまま実用化されてきたもので、デバイスの高密度・

Elements	Analysis technique
Metal ions : Fe, Cr, Ni, Mn, Mo, Cu, Al, Zn, Sn, Pb, Mg, Na	Inductively coupled plasma-mass spectrometry
Anions : F, Cl	Ion chromatography
ТОС	Wet persulfate oxidation at high temperature and pressure





第4図 温西紀元に対する玉属イオンの谷田 Fig. 4 Release of metal ions in DI water at 353K.

高集積化が当時に比べ飛躍的に進んでいる現状では最適な 洗浄法とは言い難い。また、洗浄メカニズムの解明に伴い、 洗浄プロセスの簡略化が可能なこともわかってきた。

その一例として、オゾン添加超純水は、SPM 洗浄液中 の過酸化水素水の代替として用いることができ、これによ り SC-1 洗浄を省略することや、SPM 洗浄液そのものを オゾン添加超純水に代替することが提案されている^{5,6)}。

薬液洗浄後の超純水洗浄及び乾燥工程では、シリコンウェ ハ表面から除去した汚染物を、残さないように洗い流し乾 燥する必要がある。スピン乾燥、窒素ブローや IPA (イソ プロピルアルコール)蒸気を用いた乾燥が行われている。 温超純水を用いると、シリコンウェハの温度が上がり、洗 浄後の乾燥が速くなるため、洗浄で余熱し減圧乾燥を行う 方法等が検討されている。

このように、新しい洗浄法により洗浄効果が向上し、洗 浄プロセスが簡略化されつつあるが、その一方で温超純水 やオゾン添加超純水の使用により、配管設備からの汚染が 増加する傾向にある。次に、温超純水及びオゾン添加超純 水に対する材料評価試験の結果を述べる。

3. 温超純水への適用性(樹脂材との比較) 温超純水に使用可能な材料として、表面改質ステンレス

鋼材の他に、従来からの超純水加熱装置に用いられている 合成石英や、近年開発が進んでいる高耐熱性の樹脂材が挙 げられる。合成石英は、加工性や機械的強度が劣るため、 槽や容器等に適用箇所が限られる。したがって、配管・設 備等を含めて温超純水システムを構成する材料としては、 ステンレス鋼材か耐熱性樹脂材であると考えられる。

そこで、既報で報告した表面改質ステンレス鋼材^{7.8}と 4種類の耐熱性樹脂材について、温超純水に対する耐溶出 性等の比較評価を行った。温超純水は、最高でも353~363 Kの温度で使用されると思われるので、溶出試験は353K で行った。

3.1 実験方法

樹脂材は、耐熱性ポリ塩化ビニル(HT-PVC:Polyvinyl Chloride), PVDF (Polyvinylidene fluoride), PEEK (Poly-ether-ether-ketone), PPS (Polyphenylene sulphide) について検討した。表面改質ステンレス鋼材は、SUS316 Lを電解研磨した EP, 気相酸化した GEP, さらにウェッ ト酸処理した GEPW である⁷⁾。

溶出試験は、半導体基盤技術研究会で標準化された「超 純水封止法」に準ずる方法で、既報の装置を用いて静水条 件で行った⁸⁾。テスト配管は、片端を封止するため、樹脂 材では溶着が1箇所含まれる。ステンレス鋼材では、溶接 が1箇所含まれ、溶接後にそれぞれの表面処理を配管内面 に施した。

前洗浄として1時間の流水洗浄を行い、試験開始後1日 目、7日目、28日目と所定期間ごとにサンプリングと超純 水の更新を行った。第2表に示した金属イオン、陰イオン 及び TOC について溶出量を測定した。

3. 2 金属イオンの溶出

第4図に総金属イオンの溶出速度と1日目の溶出金属の 割合をまとめて示した。HT-PVCの1日目の溶出速度が 大きいが、表面の不純物が初期に溶出したと思われ、全体 的には樹脂材の溶出速度がステンレス鋼材より小さい。と くに、PEEKの溶出速度が最も小さく、耐溶出性は、PEEK >PPS>PVDF>HT-PVCであった。ステンレス鋼材では、 EP, GEP, GEPWの順に溶出速度が減少した。GEPW の耐溶出性は、PEEK, PPSより劣るが、これらより安価 で実用的なPVDFに比べると優れていることがわかった。

溶出する金属は、樹脂材ではNaが多く、その他に重合時の添加剤や触媒などの不純物が溶出していると思われる。

24



ステンレス鋼材は母材からの溶出が考えられるが、EP で は Fe, Ni, Mn が、GEP では Mn が、GEPW では Ni が 主に溶出した。GEP と GEPW では、Fe と Cr は溶出せず 皮膜中に含まれる微量の Mn や Ni がそれぞれ溶出したと 考えられる。また、EP と GEP は、Cu 等の電解研磨時の 残留不純物も溶出した。

金属汚染の許容量10[®] atm/cd[®]を基に、64メガ DRAM 用 配管材料からの金属イオンの許容溶出量を推算した値^{®)}を、 図中に点線で示した。GEPW では、2日目以降の溶出速 度は許容値以下であり、PPS, PEEK ともに金属汚染の影 響が無視出来るレベルであった。GEPW は、ウェット酸 処理によって高性能な樹脂材並みに耐溶出性が改善され、 温超純水に対して適用出来ることがわかった。

3.3 陰イオンとTOCの溶出

第5図に、陰イオンの溶出速度を樹脂材とGEPWで比較した結果を示す。PEEK, PPS, GEPWについては図中に拡大図を併せて示した。PVDFの溶出速度が最も高く、HT-PVC, PPS, PEEKの順に溶出速度が減少した。GEPWでは、陰イオン溶出はみられなかった。PVDFではフッ素イオンの溶出が多く、HT-PVCでは塩素イオンの溶出が多かった。これらの溶出は高分子のハロゲン置換基に起因する。

第6図にTOC(全有機体炭素)の溶出速度の92日目までを示した。PVDFで溶出が最も多く、次いでPPSから 多く溶出した。HT-PVCでは時間とともに溶出速度が増加する傾向が見られた。PEEKは樹脂材の中では最もTOC 溶出量が少なかった。一方、GEPWでは、陰イオンと同様にTOCの溶出がみられなかった。温超純水中のTOC の溶出は樹脂材では大きな問題であり、この点でステンレ ス鋼材であるGEPW は優れている。

金属イオン汚染がシリコンウェハ特性に与える影響に比 べ、陰イオン及び TOC の影響は注目されていなかったが、





第3表 ステンレス鋼材と樹脂材の物性

Table 3	3	Physical properties of stainless steel an	ıd
		heat-resistant resins	

Material	Thermal d temperatu	leformation re (K)	Linear expansion	
	4.6kgf/cm²	18.6kgf/cm²	coefficient (10 °/K)	
SUS	_	_	1.6	
HT-PVC PVDF PEEK PPS	394 423 — 488	369 - 372 371 425 386	7 12 5 5	

ハロゲン化物イオンはシリコンウェハ上に残存すると、後 工程でAl 配線の腐食等を引き起こすことも報告されて いる⁹⁾。また、有機物も酸化膜の絶縁耐圧不良等との因果 関係が明らかにされつつある¹⁰。

3.4 材料の熱膨張特性

第3表に、線膨張係数と熱変形温度を示した。

ステンレス鋼材に比べ、樹脂材は線膨張係数が大きく、 PVDF>HT-PVC>PEEK, PPSの順である。熱膨張係数 が大きいほど熱伸縮量が大きい。例えば、管路の全長を10 mとし、353Kの温超純水を流した場合、室温との温度差 60Kに対して、PVDFで7.2cm、HT-PVCで4.2cm、PPS, PEEK でも3 cm伸びる。

したがって、樹脂材では、管や継ぎ手に無理な熱応力が 発生しないようにする必要がある。一般には、ころがし配 管にすることが望ましく、固定する場合はエルボ返し工法 等の配管方法にし、伸縮継ぎ手を用いて伸縮処理を行う。 また、支持間隔もステンレス鋼に比べ短くなり、高温下で 樹脂材を使用する場合は、ステンレス鋼材よりも配管施工 が煩雑になる。

3.5 皮膜構造と金属イオンの溶出挙動

既報において、X線光電子分光法(XPS)による表面組 成のキャラクタリゼーションを行い、GEPの酸化皮膜は、

	Oxidation reaction	$\triangle G (kJ/mol)$	Po ₂ (atm)*
1)	$Mn + 1/2O \rightarrow MnO$	- 333.5	1.7×10^{-50}
2)	$2/3 \mathrm{Cr} + 1/20 \rightarrow 1/3 \mathrm{Cr}_2 \mathrm{O}_3$	-317.5	$4.1 imes 10^{-48}$
3)	$1/4 \mathrm{Fe} + 1/2 \mathrm{Cr} + 1/2 \mathrm{O}_2 \rightarrow 1/4 \mathrm{FeCr}_2 \mathrm{O}_4$	-305.1	$2.9 imes 10^{-46}$
4)	$3/4 Mn + 1/2O_2 \rightarrow 1/4 Mn_3O_4$	-286.0	2.1×10^{-43}
5)	$1/4 \text{ Ni} + 1/2 \text{ Cr} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/4 \text{ Ni} \text{ Cr}_2 \text{ O}_4$	-282.0	$8.3 imes 10^{-43}$
6)	$\operatorname{Fe} + \operatorname{Cr}_2 \operatorname{O}_4 + 1/2\operatorname{O}_2 \rightarrow \operatorname{FeCr}_2 \operatorname{O}_4$	-268.0	$1.0 imes 10^{-40}$
7)	$2 / 3 \mathrm{Mn} \ + \ 1 / 2O_2 \ \rightarrow \ 1 / 3 \mathrm{Mn}_2O_3$	-259.1	$2.1 imes 10^{-39}$
8)	$1/4 Mn + 1/2 Fe + 1/2O_2 \rightarrow 1/4 MnFe_2O_4$	-247.6	$1.1 imes 10^{-37}$
9)	$1/4 Mn + 1/4 Mo + 1/2O_2 \rightarrow 1/4 MnMoO_4$	-234.0	$1.5 imes 10^{-36}$
10)	$1/2 \operatorname{Mo} + 1/2O \rightarrow 1/2 \operatorname{MoO}_2$	-229.6	$5.3 imes 10^{-35}$
11)	$Fe + 1/2O_2 \rightarrow FeO$	-225.5	$2.3 imes 10^{-34}$
$\overline{12})$	$3/4 \mathrm{Fe} + 1/2O_2 \rightarrow 1/4 \mathrm{Fe}_3O_4$	-220.7	$1.2\! imes\!10^{_{-33}}$
13)	$1/3 \operatorname{MnO} + 2/3 \operatorname{Fe} + 1/2 \operatorname{O}_2 \rightarrow 1/3 \operatorname{MnFe}_2 \operatorname{O}_4$	-219.0	$2.0 imes 10^{_{-33}}$
14)	$2/3 \mathrm{Fe} + 1/2 \mathrm{O}_2 \rightarrow 1/3 \mathrm{Fe}_2 \mathrm{O}_3$	-211.9	$2.4 imes 10^{-32}$
15)	$1/4 \text{ Ni} + 1/2 \text{ Fe} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow 1/4 \text{ NiFe}_2 \text{ O}_4$	-207.6	1.1×10^{-31}
16)	$3 \operatorname{FeO} + 1/2O_2 \rightarrow \operatorname{Fe}_3O_4$	-206.3	1.6×10^{-31}
17)	$MnO + 2 FeO + 1/2O_2 \rightarrow MnFe_2O_4$	-206.2	$1.7 imes 10^{-31}$
18)	$1/2 Mn + 1/2O_2 \rightarrow 1/2 MnO_2$	-196.0	$5.6 imes 10^{-30}$
19)	$1/2 \operatorname{Ni} + \operatorname{FeO} + 1/2 \operatorname{O}_2 \rightarrow 1/2 \operatorname{NiFe}_2 \operatorname{O}_4$	-189.7	$4.9 imes 10^{-29}$
20)	$1/3 \operatorname{Mo} + 1/2O_2 \rightarrow 1/3 \operatorname{MoO}_3$	-188.8	$3.6 imes 10^{-29}$
21)	$3/4 \text{ Ni} + 1/2 \text{ Fe}_{3}\text{O}_{4} + 1/2\text{O}_{2} \rightarrow 3/4 \text{ NiFe}_{2}\text{O}_{4}$	-181.4	$8.4 imes 10^{-28}$
$\overline{22})$	$Ni + Cr_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow NiCr_2O_4$	-175.3	$6.7 imes 10^{-27}$
$\overline{23})$	$Ni + 1/2O_2 \rightarrow NiO$	-175.2	$7.2 imes 10^{-27}$
$\overline{24})$	$3 \text{ MnO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ Mn}_3\text{O}_4$	-143.5	$3.8 imes 10^{-22}$
25)	$2 \operatorname{Fe}_{3} \operatorname{O}_{4} + 1/2 \operatorname{O}_{2} \rightarrow 3 \operatorname{Fe}_{2} \operatorname{O}_{3}$	-141.6	$7.1 imes 10^{-22}$
26)	$MoO_2 + 1/2O_2 \rightarrow MoO_3$	-107.2	9.9×10^{-17}
$\overline{27}$	$3/2 \operatorname{MnO} + \operatorname{Fe_3O_4} + 1/2O_2 \rightarrow 3/2 \operatorname{MnFe_2O_4}$	-103.0	$4.2 imes 10^{-16}$
28)	$2 \operatorname{FeCr}_{2}\operatorname{O}_{4} + 1/2\operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3} + 2 \operatorname{Cr}_{2}\operatorname{O}_{3}$	-99.7	$1.3 imes 10^{-15}$
29)	$2 \operatorname{MnFe}_{2}\operatorname{O}_{4} + 1/2\operatorname{O}_{2} \rightarrow \operatorname{Mn}_{2}\operatorname{O}_{3} + 2 \operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3}$	-67.6	8.2×10^{-11}
30)	$2 \operatorname{Mn}_{3} \operatorname{O}_{4} + 1 / 2 \operatorname{O}_{2} \rightarrow 3 \operatorname{Mn}_{2} \operatorname{O}_{3}$	-44.4	$2.4 imes 10^{-7}$
31)	$\mathrm{Mn}_{\mathrm{z}}\mathrm{O}_{\mathrm{3}} \ + \ 1 \ / \mathrm{2O}_{\mathrm{z}} \ \rightarrow \ 2 \ \mathrm{MnO}_{\mathrm{z}}$	-6.5	0.11
$\overline{32})$	$NiCr_2O_4 \rightarrow NiO + Cr_2O_3$	0.18	
33)	$NiFe_2O_4 \rightarrow NiO + Fe_2O_3$	19.5	

第	4	表	700	Kにおける	Fe-0	Cr-Ni-M	In-Mo	-0系0	の熱力学平衡計算
				-					



*) Oxygen partial pressure at equilibrium



Fe₂O₃からFe²⁺~Fe³⁺とCr³⁺のスピネル型複合酸化物 を経て内層のCr₂O₃へと遷移する多重構造であること、 GEPWでは、Cr 濃度の高いCr-Feの酸化皮膜が形成され ていることを示した⁷⁾。また、GEPWの耐金属イオン溶 出性が長期にわたって維持され、温超純水中で酸化不動態 皮膜が安定であることを報告した⁸⁾。

ここでは、GEPW から溶出する Ni, Mn, Mo も含めて 酸化不動態皮膜の構造と金属イオンの溶出との関係を検討 した。

第4表に、Fe-Cr-Ni-Mn-Mo-O系の700K における酸化 反応について、酸素の1原子当たりの自由エネルギー変化 及び平衡酸素分圧を順に並べて示した。表の上ほど反応式 右辺の生成酸化物が低酸素分圧下で安定に存在する。ひと つの金属種に対して複数の酸化反応が起こる可能性のある 場合は、平衡酸素分圧の低い方が優先して起こると考え、 起こる可能性のある反応に下線を付している。なお、熱力 学データの入手できなかった Mn と Mo についての複合酸 化物は考慮出来なかった。

熱力学計算結果を基に作成した酸化皮膜構造図と、GEP 及び GEPW の XPS 分析結果を併せて**第7図**に示した。

酸化皮膜構造図は、酸素分圧の変化に対して熱力学的に 安定な酸化物を示した定性的な結果である。XPS分析で 得られる定量的情報と併せて、GEPの皮膜構造を推察す ることが出来る。すなわち、皮膜構造図に示したように熱 力学的に安定な生成物でも、活量(濃度)が小さいと実際 には生成し難い。例えば、高酸素分圧下で FeCr₂O₄ が分 解して生成すると考えられる Cr₂O₃ はほとんど形成され ないと考えられる。また、拡散速度の大きい Fe は、外方 拡散した結果、内層での濃度が低下するため、内層で FeCr₂O₄ と共存する Fe 単独酸化物は少ないと考えられる。

GEPW の XPS 図と皮膜構造図より、GEPW は、ウェッ ト酸処理によって GEP の FeCr₂O₄ 安定領域付近まで溶 解除去されていることが推察される。GEP の XPS 図と比 較すると、GEPW の Cr 濃度は GEP の FeCr₂O₄ 領域の Cr 濃度よりも高い。ウェット酸処理は、単に Fe 外部酸化 層を溶解するだけではなく、内層に存在する Fe をも選択 的に溶解除去することも示唆される。

溶出試験の結果、EPに比べ、GEPとGEPWではFeと Crの溶出が見られなかった。酸化処理により生成した Fe₂O₃ あるいはFeCr₂O₄ が温超純水に対して安定である と考えられる。超純水は、ほぼ中性で腐食性イオンや酸化 力の強いラジカルを含まないため、酸化状態のFe あるい はCr が耐溶出性を有すると思われる。

GEPとGEPWを比較すると、GEPWの溶出量が少ないのは、とくにMnの溶出が減少したことによると考えられる。Mnについては熱力学データが十分でないが、 $MnCr_2O_4$ スピネル型複合酸化物の形成やCrの存在によって酸化皮膜の電位がコントロールされ、Mnの溶出が抑制されるのではないかと思われる。

GEPW の最表層について、Ni, Mn, Moの微量元素の



第8図 GEPW 最表層の Ni, Mn および Mo の XPS スペクトル

Fig. 8 XPS spectra of Ni, Mn and Mo on outermost surface of GEPW.

化学結合状態を調べるため XPS 積算測定を行った。 **第8** 図に、それぞれの XPS スペクトルを示した。 ピークの S/N 比が小さいため結合状態の同定が難しいが、Niのピー クは856eV に見られ、Ni(OH) $_2$ と考えられる。Mn のピー クは642eV に見られ、MnO(Mn²⁺) か MnOOH(Mn³⁺) の水和物に近いエネルギー値であった。Mn は酸素分圧の 高い表層では MnO₂(Mn⁴⁺) が安定であるが、2 価の Mn の存在は MnCr $_2O_4$ の生成を示唆すると思われる。Mo は、 228eV と 232eV に二つのピークが見られた。これらのピー クは、ピーク強度比から別々の原子価状態に対応すると考 えられ、232eV が MoO₃に、228eV は低原子価の酸化物 (MnO, MoO₂等) に帰属される。

Ni(OH)² は溶解し易く、GEPW からの Ni の溶出が多 い原因と考えられる。また、Ni の光電子の脱出深さは、 $0.6 \sim 0.8$ nm であり、表面から 2 ~ 3 原子層内の Ni は溶 出すると思われる。したがって、GEPW では、Ni が酸化 皮膜の極表層に僅かでも存在すると溶出し、その溶出が GEPW の耐溶出性能を支配していることがわかった。



第9図 オゾン添加超純水を用いた実験装置

Fig. 9 Apparatus for experiments with ozonized DI water.

より高純度の水質が要求される場合は、Ni を含まない フェライト系ステンレス鋼あるいはオーステナイト系ステ ンレス鋼でNi や Mn 量の少ない鋼種を選択し、本表面処 理法を適用することによって金属イオン溶出をさらに低減 することが可能である。

4. オゾン添加超純水への適用性

オゾン添加超純水に対する材料の耐オゾン性は、これまでに2ppmの濃度で調べられており、EP,GEPが樹脂材より劣化が少ないこと、TOCの溶出が少ないことが報告されている¹¹⁰。

ここでは、加速試験的に高濃度下での耐オゾン性の評価 並びにステンレス鋼の表面改質の影響を調べた。

4.1 実験方法

実験は、材料表面の変化から耐オゾン性を簡易評価する 実験(A)と、ステンレス鋼材について金属イオン溶出量 を調べる実験(B)を行った。

オゾンは、酸素への分解速度が比較的小さく、室温の大 気中では半減期(濃度が半分に減少するまでの時間)は12 時間以上である。しかし、水中では水酸化物イオンとの反 応が開始反応となってラジカル連鎖反応により自己分解が 促進されると考えられており、中性水中でのオゾンの半減 期は十数分である。したがって、試験期間中のオゾン濃度 を一定に保つため、オゾンを連続供給する必要がある。

第9図に、実験装置図を示した。

オゾン発生装置は、固体高分子電解質膜を利用した水電 解方式の装置(ペルメレック電極製)を用いた。これによ り、高純度・高濃度のオゾンガスが得られ、また、発生し たオゾンガスをガス透過膜によって超純水に溶解させる方 式のため高純度のオゾン添加超純水が得られる。

実験A

HT-PVC, PVDF, PEEK, PPS と EP, GEP, GEPW の板状試験片を用いた。室温でオゾン添加超純水を3日間 または2週間通水し、走査型電子顕微鏡(SEM)あるい は原子間力顕微鏡(AFM)により表面形態の変化を調べ た。テストピースは、パイレックスガラス製容器の底に静 置し、その上面を観察した。オゾン濃度は5~10 ppm で ある。

実験B

EP, GEP, GEPW のステンレス鋼材について行った。 オゾン発生器から得られるオゾンガスを、石英ガラス製容 器内に封入した超純水に添加し、24時間の浸漬試験を行っ た。試験片は、直接オゾンガスが接触しないように、石英 ガラス製容器の底に設置した。クリーンルーム内でオゾン ガスを自己分解・蒸発させた後、ICP-MS で金属イオン濃 度を分析した。試験中のオゾン濃度は、不純物として微量 の酸素を含むオゾンガス1 atm に対し、室温で飽和に達 していると仮定すると約100 ppm と考えられる。

4.2 樹脂材とステンレス鋼材の表面変化

室温で濃度 5 ~10 ppm のオゾン添加超純水を通水し、 3 日後の樹脂材の変化を SEM 観察により調べた結果を第 10図に示した。EP については、2 週間後の変化を第11図 に示した。また、GEP とGEPW については、SEM では 変化が明らかでなかったので、AFM により500 nm 領域 のミクロ観察を行った結果を第12図に示した。



第10図 オゾン添加超純水中での樹脂表面の形態変化 Fig. 10 Change of surface morphology of resins in ozonized DI water.

樹脂材では、PVDFを除いて3日目で表面状態が著し く変化し、高分子の構造によって変化の様子が異なった。 HT-PVCではピンホールが発生し、これは高分子中の塩 素イオンの影響と思われる。PPSではひび割れが生じ、 PEEKでも若干表面が乱れた。オゾンは炭素二重結合を選 択的に切断するが、ベンゼン環は共鳴効果により直鎖の二 重結合よりも安定である。このため、ベンゼン環を有する PEEKでは表面の変化が少なかったと考えられる。PPS は、ベンゼン環を有するが骨格にイオウが存在するため亀 裂が生じたと思われる。樹脂材の中では、フッ素樹脂であ る PVDF が最も耐オゾン性を示し、これはフッ素の存在 により酸化に対して極めて安定化されたためである。

一方、ステンレス鋼材は樹脂材よりも変化が少なく、高い耐オゾン性を示した。しかし、EPでは2週間後に析出物が観察された。また、第12図より、GEPでは酸化物粒子の凹凸がほとんど変化しなかったのに対し、GEPWでは凹凸が増加する傾向が見られた。

これより、ステンレス鋼材では、樹脂材のようにオゾン によって構造自体が破壊されることはないが表面形態の変







第12図 オゾン添加超純水中での表面形態の変化(GEP, GEPW)

Fig. 12 Change of surface morphology in DI water (GEP and GEPW).

Vol. 39 No. 1 (1995/9)



第13図 オゾン添加超純水に対する金属イオンの溶出 Fig. 13 Release of metal ions in ozonized DI water at r.t..

化から、その皮膜構造によってオゾンに対する安定性が異 なることがわかった。

4.3 ステンレス鋼材からの金属イオンの溶出

第13図に、EP, GEP 及び GEPW の室温における24時間の溶出量を示した。溶出量は、GEPW>EP>GEP の順であり、表面変化と同じ傾向であった。溶出する金属イオンは Cr が多く、温超純水における結果と異なった。

第14図には Fe, Cr 及びステンレス鋼(18Cr-8 Ni)の 1N 硫酸溶液中におけるアノード分極曲線を示した¹²⁰。不 動態域から過不動態域に入って電流値が増加し始める貫通 電位は、Cr が Fe よりも低い。ステンレス鋼では、貫通電 位は Cr とほぼ同じであり、ステンレス鋼中の Cr は、電 位の高い酸化性雰囲気で溶出しやすいことを示す。

また、オゾン添加超純水の酸化還元電位は文献値で2.07 V、実測値でも約1.2V と高い。オゾン添加超純水中では オゾンの強い酸化力によって、ステンレス鋼は過不動態状 態になることが考えられる。溶出試験の結果、Crの溶出 が多かったことから、Cr は過不動態化、すなわち3 価よ り高原子価(6価)の可溶性酸化物を生じるアノード反応 が進行し溶出したと思われる。一方、Fe は酸化性雰囲気 でも不動態を維持し易く安定であると考えられる。

したがって、オゾン添加超純水に対しては、Fe 酸化皮 膜から成る GEP の方が、Cr 濃度の高い酸化皮膜を有する GEPW よりも耐溶出性が高く有効であることがわかった。

むすび

ウェハ洗浄法として注目されている温超純水とオゾン添 加超純水に対する表面改質ステンレス鋼材の適用性を検討 した。

温超純水に対して、耐熱性樹脂財と比較すると、GEP Wの金属イオン溶出はHT-PVC, PVDFとPPS, PEEK の中間に位置し、PPSやPEEKと同様にウェハ上の許容 汚染量以下であった。また、GEPWからはTOCや陰イオ ンの溶出がなく、配管施工の観点からもGEPWが温超純 水に対して優れていることが明らかになった。



第14図 IN H₂SO₄中のアノード分極曲線¹²⁾ Fig. 14 Anodic polarization curves in 1N H₂SO₄¹²⁾.

オゾン添加超純水に対しては、GEP が耐オゾン性が高 いことがわかった。オゾン添加超純水は、その有機物洗浄 効果が確認され、ウェハ洗浄への適用が実用化されつつあ る。現在、オゾン添加超純水配管にはフッ素樹脂材が用い られているが、パーティクルや TOC の溶出の問題がある。 GEP ステンレス鋼の配管・容器等はフッ素樹脂材の代替 として、今後期待される。

[参考文献]

- 1) 辻幹生,セミコン関西・神戸 ULSI 技術セミナー94講 演予稿集,3-8 (1994).
- 2)岸野正剛編、シリコン結晶・ウェハ技術の課題、リア ライズ社(1994).
- 3) 杉浦順ほか、ウルトラクリーンテクノロジー、5(5/
 /6)、22-27 (1993).
- 4)滝山真功ほか、ウルトラクリーンテクノロジー、5
 (5/6)、7-21 (1993).
- 5) 去来川辰彦ほか, 第15回 LSIUCT シンポジウム予稿 集, 199-215 (1992).
- 6)安井信一ほか、第20回超 LSIUCT シンポジウム予稿
 集,341-352 (1993).
- 7) 三宅明子ほか,神鋼パンテツク技報. 37(1), 47-53 (1993).
- 8) 三宅明子ほか, 神鋼パンテツク技報, 38(2), 15-18 (1994).
- 9) Y.Shiramizu, Semiconductor process college II, 47 (1993).
- 10) A.Shimazaki, Proc.ISSMT, 157 (1992).
- 11) 去来川辰彦ほか, Extended Abstracts of SSDM, 193-195 (1992).
- 12) 伊藤伍郎, 腐食科学と防食技術, コロナ社, 141 (1969).

フィルタドライヤの撹拌動力特性 Characteristic of Power Consumption for FILTER-DRYER



平 井 Hitoshi Hirai 等

FITER-DRYER can be provided good performance that is, each process of filtration, washing and drying of filter cake in a single closed vessel. So agitator of FITER-DRYER has individual characteristic of power consumption in each process. Recently we have researched for this technology by operating the tast facility, and have got some results about relationship between rotating shaft torque and filter cake conditions. This report describes about characteristic of power consumption for FILTER-DRYER.

まえがき

フィルタドライヤ(第1図)はヌッチェ型沪過器に、展 延、掻き取り、撹拌洗浄、撹拌乾燥の機能をもたせた設備 である。晶析反応等で得られたスラリー状の処理液から母 夜を分離し、さらに不要な汚染物を洗浄除去したのち乾燥 分末として高精製の製品を得る。この過程でフィルタドラ イヤの撹拌翼はスラリー撹拌、湿潤粉体撹拌、乾燥粉体撹 半を行うので、その動力は各工程で異なった特性を示す。 ここではフィルタドライヤの撹拌動力特性についての概説 とテスト機による動力測定例を紹介する。

|. 容器固定型混合機の動力特性

第2図に示すような内径 D、処理流体高さ H の円筒槽 内に翼径 d、翼幅 b、回転数 n の 2 枚パドル翼が運転され ている場合を考える。この撹拌機の所要動力は次式で与え られる。

 $Pgc = Np \rho n^{3}d^{5}$

(1)



第1図 フィルタドライヤ全体図 Fig. 1 Cross section of Filter Dryer



$$Np \cong K_1/Re + K_2$$
 (2)

 $\operatorname{Re} = \operatorname{d}^{2} \operatorname{n} \rho / \mu \tag{3}$

ここで P は撹拌所要動力、 ρ は液密度、 μ は液粘度、gc は重力換算係数、 K_1 、 K_2 は装置形状によって決まる定数 である。Re 数は撹拌槽内の慣性力と粘性力の比を表して おり、粘度の小さい液の撹拌では Np と K_2 がほぼ等しい と見なせるので P は次式で表すことが出来る。

$$Pgc = K_2 \rho n^3 d^5$$
(4)

粘度の大きい液の撹拌では Np は K₁/Re とほぼ等しいと 見なせるので P は次式で表すことが出来る。

$$Pgc = K_1 \,\mu \,n^2 d^3 \tag{5}$$



第2図 モデル撹拌槽 Fig. 2 Model agitated vessel





第4図 テスト撹拌翼 Fig. 4 Test impeller

第3図 テスト設備 Fig. 3 Test facility

(4)(5)式は縦型撹拌槽の所要動力式としてよく知られた式で あり、詳しくは撹拌動力の成書を参照されたい。

一方、処理流体が乾燥粉体の場合動力数 Np は次式で与 えられる。

$$Np \cong K_3 / Fr + K_4$$
(6)
$$Fr = n^2 d^2 / \sigma \phi H$$
(7)

ここでは ϕ は粉体内部摩擦係数、g は重力加速度、K₃、K₄ は装置形状によって決まる定数である。Fr は撹拌槽内の 慣性力と重力の比を表している。Fr が小さい系、すなわ ち撹拌機の回転数が小さいときには Np は K₃/Fr とほぼ等 しいと見なせるのでP は次式で表すことが出来る。

 $Pgc = K_{3} \rho \phi gnd^{3}H$ (8)

(8)式は、例えば化学工学便覧改訂四版の容器固定型混合機

(粉体層の撹拌トルク)(18.83)式と同値の式である。 フィルタドライヤでは、スラリーを受け入れた場合や溶剤 で撹拌洗浄する場合には低粘度液の撹拌と見なせるため(4) 式を応用して動力推算が可能である。また乾燥工程終了付 近の粉体に対しては(8)式を適用出来る。しかしながら他の 工程、すなわち沪過ケーキ層の展延、掻き取り、湿潤粉体 の混合、乾燥等の工程では粘度、密度、内部摩擦係数等の 簡単な物性のみで動力を推定することは出来ないため、テ ストによる情報もあわせて推定する必要がある。

2. フィルタドライヤテスト設備での撹拌トルク

第3図にテスト設備の概要を示す。沪過槽は内径500 mm、 槽高400 mmで低部より100 mmの位置に沪布を取付、受け入 れたスラリーは下部ノズルより減圧沪過出来る。この沪過 槽本体がパワーシリンダにより昇降し、昇降速度は5~20 mm/分で調節出来る。撹拌翼は固定位置で回転し、撹拌軸 上部にトルク検出軸が取付られており、歪計によってトル ク測定が出来る。撹拌翼回転数は0~60RPMの範囲で可 変速である。模擬粉体は㈱丸尾カルシウム製NO.A重炭 (炭酸カルシウム:嵩密度1 400 KG/M³, 内部摩擦係数





約1, 平均粒径300 µm)を用いた。

第4図にテストでもちいた撹拌翼の形状を示す。A翼は翼幅の小さい2枚傾斜翼、B翼は櫛型の3枚翼であり、いずれも過去に使用実績をもつ撹拌翼と相似形状に製作したものである。C,D翼は新しい標準翼の候補翼である。

2.1 乾燥粉体の撹拌トルク

試料の炭酸カルシウムを30 kg \overline{r} 過テスト槽に供給した。 この時に粉体高さは約100 mmであった。撹拌翼の低面と \overline{r} 布との隙間は10 mmを最小距離とした。回転数は5~20RPM で測定した各翼の撹拌トルクを第5図に示す。乾燥粉体中 での低速の撹拌ではトルクは回転数に依存せずほぼ一定で あることが判った。したがって(8)式へのテスト結果を入れ ることにより、各翼の装置形状係数 K₈を算出することが 出来る。結果を次に示す。

A翼	$K_3 = 0.66$
B翼	$K_3 = 2.80$
C翼	$K_3 = 1.22$
D翼	K ₃ =1.22

2.2 湿潤粉体の撹拌トルク

試料の炭酸カルシウム30 kgを乾粉状態で撹拌しながら、 継続的に2 kgずつの水を添加してゆき、各含液率に対す るトルクを測定した。これはテスト機では乾燥出来ないた め実装置とは逆に水分を加える方法でトルクを測定したも のである。結果を第6図に示す。

一方、30 kgの試料を40 kgの水でスラリー状態をつくり減 圧沪過によって沪過ケーキ層をつくったのち、沪過テスト 槽を上昇(撹拌翼は回転しながら下降している状態と同じ) させる。ケーキ層を掻き取りながら撹拌翼が沪布と10 mm まで撹拌した。撹拌翼を最も下げたときに、各翼とも最大



第6図 湿潤粉体の撹拌トルク Fig. 6 Torque agitated wet powder



第7図 展延トルクと翼降下速度の関係

Fig. 7 Relationship between smoothing torque and agitator falling down speed

トルクを示した。水を添加させたときの最大トルクは各翼 とも30kgの試料に8kgの水を添加した場合(含水率21%) である。本テストでは各翼とも掻き取り終了時または含水 率21%の湿潤粉体撹拌時に最大トルクを示すことが判っ た。fを最大トルクと乾粉トルクとの比と定義すると各翼 の最大トルク、乾粉トルク、fの値は次に示す数値となっ た。

	最大トルク	乾粉トルク	f 値
A翼	5.00 kg-m	1.30 kg-m	3.85
B翼	13.8 kg-m	5.52 kg-m	2.50
C翼	5.32 kg-m	2.41 kg-m	2.21
D翼	5.80 kg-m	2.42 kg-m	2.40

2.3 展延トルクとスラリー撹拌トルク

粉体試料30 kgをスラリー化したのち、減圧沪過した。 ケーキ層表面に5~10 mm程度水層がある時点から展延操 作をおこなった。沪過槽を上昇させケーキ上面から10~20 mm翼が降下するまで展延した。展延トルクと翼降下速度と の関係を第7図に示す。本テスト範囲での展延トルクと翼 降下速度とは次式で相関される。

スラリー撹拌時のトルクは本テスト範囲では最大トルクに 対して小さい値となった。回転数が10RPM での最大トル クとスラリー撹拌トルクとの比較を次に示す。

	スラリー撹拌トルク	最大	トルク
A翼	1.50 kg-m	5.00	kg-m
B翼	2.20 kg-m	13.8	kg-m
C翼	1.40 kg-m	5.32	kg-m
D翼	1.50 kg-m	5.80	kg-m

低速回転のため沈降粒子が沪布面から浮き上がっていない 状態でのトルクを示していると考えられる。さらに撹拌翼 回転数を増加させると粒子は浮遊懸濁し撹拌トルクは減少 する傾向にある。B翼での測定結果を次に示す。

回転数	10 RPM	30 RPM	60 RPM
撹拌トルク	2.2 kg-m	0.7 kg-m	0.2 kg-m

3. フィルタドライヤの動力推定

フィルタドライヤでの撹拌操作を撹拌トルクという視点 から、スラリー撹拌、展延撹拌、掻き取り撹拌、乾燥(湿 潤)撹拌、乾燥(乾粉)撹拌の5つの工程に分け、本テス ト機を10RPM、翼降下速度10 mm/min.で運転したときの 撹拌トルクをまとめて第8図に示す。掻き取りまたは湿潤 粉体時にトルクは最大となっている。したがってコマーシャ ル機のフィルタドライヤの動力推定には次の2点を明らか にする必要があると考える。

- 1) 乾粉撹拌において用いた撹拌翼形式に対する形状係数
- 2)用いた処理粉体の各操作最大トルクにたいする乾粉撹 拌トルクの比

動力の推定手順を次に示す。

- ①処理粉体の乾粉での嵩密度 ρ、内部摩擦係数 φ を調査す る。
- ②フィルタドライヤの形式(容量)を選定し、翼形状係数 K₃、撹拌翼径 d、回転数 n、及び乾粉仕込相当高さ H を 決定する。





③乾粉での撹拌動力Pを(8)式によって算出する。

$$Pgc = K_{3} \rho \phi gnd^{3}H$$

④選定した翼のf 値を用いて Pmax を算出する。

$$Pmax = f \times P \tag{10}$$

(8)

⑤f値は模擬粉体での値であるので実粉体での最大トルク を求めるためにはさらに安全係数Sを考慮にいれる。減 速機効率をη、モータ容量を P_M とすると、P_M は次式 で算出する。

$$P_{M} = S \times Pmax / \eta$$

Sの値は非常に細かい微粉やスティッキな粉末を除けば 1.5以下でよい。実粉によるトルク測定テストが可能であ れば実粉によるPmaxをテストで測定し(8)式でスケールアッ プする方法がよい。

むすび

フィルタドライヤの撹拌トルクをテスト機による実測例 を紹介するとともに容器固定型混合機の撹拌トルクについ て概説した。このテスト結果及び粉体の撹拌流動状態を観 察することによってC翼を新しい標準翼に採用することに した。含液率が変化する湿潤粉体の撹拌動力は一般化出来 ずテストからの情報を使用して実装置の動力を推定せざる を得ない。公知の動力式とテストを組み合わせての動力推 定方法を提案することが出来た。粉体技術は経験が最優先 の技術であるが一歩ずつ定量化を目指したい。

ここに紹介したフィルタドライヤの動力特性が顧客の沪 過乾燥設備の計画の助けになることを期待している。 乱流攪拌槽の流動解析(精度向上に関する検討)

Computer Simulation of Turbulent Flow in a Stirred Tank (a study for improved accuracy)



技術開発本部 第1研究室 高 田 一 貴 Kazutaka Takata

The fluid flow in a stirred tank with a 4-bladed pitched paddle impeller has been simulated by Computational Fluid Dynamics (CFD). The main purpose is to compare the results obtained from 1st-order and 3rd-order approximations for convective terms of governing equations. The results show that the velocity and turbulent energy obtained from the 3rd-order approximation well agree with the measured values, compared with those from the 1st-order one, and that the deviation of velocity and turbulent energy from the measured values are 10 % and 30 %, respectively.

The computation conducted in this work shows that the turbulent energy is stillunderestimated. Furthermore, a new type of numerical procerdure, for moving-boundary problems, has been applied to simulate the fluid flow in a stirred tank with baffles. An impeller has been defined as a moving body, and computational results are shown for some rotational positions of the impeller relative to the baffles.

まえがき

コンピュータハードと解析コードの発展により数値流体 力学(CFD)による装置内流動の予測が可能になってき た。これまでは計算が困難とされてきた乱流域の数値解析 も、ハードの発達と乱流モデルの適用により、装置内の大 局的な流れの把握という制限はつくものの、比較的容易に 計算結果を得ることが出来るためいたるところで適用され はじめている。

乱流攪拌槽内の流動解析に関しての初期の試みは既報¹⁾ にて報告されているが、計算結果(乱流エネルギー)が実

D = 0.4 m	H/D = 1.25	
d/D=0.5	b/d = 0.2	$h_1/D = 0.375$
W/D = 0.1	$h_2/D = 0.25$	C/D = 0.02
N =180 rpm		



第1図 計算に使用したモデル(4枚傾斜パドル翼と 板状邪魔板4枚

Fig. 1 Model used for simulation (4-bladed pitched paddle impeller with 4-plate-baffles).

測値と十分に一致しないことが問題として残った。そこで 今回解析精度を既報より向上させて計算を行い、計算精度 が向上するかどうかを確認することを試みた。解析モデル 及び乱流モデルには各々既報と同様に傾斜パドル翼の攪拌 系と2方程式($k - \varepsilon$)乱流モデルを用いた。また、近年、 攪拌槽内の流動を直接翼を回転させて解析する方法が提案 されている。すなわち、攪拌翼を回転させ、静止した邪魔 板との相対的な位置を考慮した解析方法(移動境界値問題) である。翼と邪魔板の相互作用を考慮した流れをより正確 に把握することが可能な計算方法として、今後の攪拌槽内 流動解析の有力な方法の1つと考えられているものである。 ここではこの方法についても簡単なモデルについて解析を 行ったので紹介する。



第2図 計算のための境界条件 Fig. 2 Boundary conditions for simulation.



第3図 実験装置及び測定システム

Fig. 3 Experimental apparatus and measuring system.

1. 計算モデルと数値解析

流れを支配する方程式は連続の式(1式)、運動量の輸送方程式(3式)、標準 $k - \varepsilon$ モデルにより定式化された 乱流エネルギーの輸送方程式(1式)及び粘性消散率の輸送方程式(1式)である。これら合計6式を連立させて解いた。解析には市販の汎用コードとエンジニアリングワー クステーション(EWS)を使用した。

方程式中の移流項の差分精度を3次精度(QUICK法) とし、既報の1次精度に較べて数値上精度を向上させた。 ただし、安定した計算を行わせるためにタイムステップを 1次精度の約1/6にする必要があり、計算終了までに1 次精度の約6倍の計算時間を要した。

第1図に計算モデルを、第2図に境界条件を示す。2: 1半楕円ボトムを有する内径0.4 mの攪拌槽内に、槽径に 対して10%幅の邪魔板4枚を等間隔に配置した。攪拌翼 周辺に検査領域を設け、この検査領域まわりに流速と乱流 エネルギーの実測値を与えて解析を行った。なお、流速と 乱流エネルギーは後述するレーザードップラー流速計(以 下LDAと略称)により測定された。

計算条件は、回転数180 rpm、攪拌レイノルズ数12 000 であった。

2. 流速の測定

第3図に実験装置と測定システムの概要を示す。攪拌槽



第4図 r-z面内の流速分布計算結果 Fig. 4 Computed velocity vectors in r-z plane.

には2:1半楕円ボトムを有する内径400 mmのアクリル製 円筒を使用した。円筒の曲率に起因する屈折をおさえるた め円筒槽を角型槽内に設置し、双方に試験流体(水道水) を満たした。攪拌翼には翼径200 mm、翼幅40 mm、傾斜角度 45度の4枚傾斜パドル翼を攪拌槽中心最下部より150 mm上 部に設置して使用した。邪魔板には槽内径に対して10% 幅の板状邪魔板を90度間隔で4枚設置した。流速の測定に は2次元後方散乱型LDAを使用し、邪魔板間のr-z面 内を測定場所とした。半径方向と軸方向の変動流速を同時 測定し、1点につき20000個のデータのアンサンブル平均 値を求め境界条件値と計算結果検証用データとして使用し た。

3. 結果と考察

第4図に流速分布の計算値を示す。攪拌翼部より斜め下 方に吐出された流体は攪拌槽底部に衝突して反転し、槽上 部まで輸送されたあと再び攪拌翼部に吸い込まれるという フローパターンを呈する。1つの大循環流を形成する基本 的フローパターンは既報(1次精度)と同様である。第5 図は半径方向の流速分布の計算値(測定場所)を実測値と 比較した結果である。1次精度よりも3次精度が実測値に より近づくことがわかった。第6図は軸方向の流速分布の 計算値と実測値を比較した結果である。攪拌翼周辺では1 次精度、3次精度ともに大きな差異はないが、比較する場 所が攪拌翼から離れた所ほど、3次精度による計算結果が 実測値をよりよく表している。流速の推定精度は最大流速 に対して1次精度が15%以内であるのに対し3次精度で は10%以内になることがわかった。これらの結果より、 流速分布に関しては計算に時間を要するものの、方程式の 差分精度を上げた方がより精度を有する結果を与えること がわかった。

第7図に乱流エネルギーの分布を示す。乱流エネルギー の計算値は攪拌翼部で最大となり、攪拌翼から離れるに従い減衰していく。この傾向は1次精度による計算結果と同 一である。第8図は乱流エネルギーの計算値を実測値と比





Fig. 5 Comparisons of calculated and measured velocities in radial direction.



第6図 軸方向流速の計算値と実測値の 比較

axial direction

Comparisons of calculated

and measured velocities in





Fig. 6

第8図 乱流エネルギーの計算値と実測値との比較 Fig. 8 Comparisons of calculated and measured turbulent energy

較した結果である。攪拌翼付近で乱流エネルギー値はピー クとなり、攪拌翼から離れるに従い減少する。ピーク値に 対し1次精度による計算値は実測値に較べて60%低めに 評価されていたが、3次精度によりその誤差は30%にま で改善されている。流速と乱流エネルギーの精度向上に果 たす差分精度の影響は大きく、今後乱流計算において高精 度差分の採用は必須になると考えられる。しかしながら依 然として乱流エネルギーは実測値よりも低めに評価される こと、攪拌翼から離れるにつれて減衰が著しくなることに は十分留意することが必要である。

4. 移動境界問題としての数値解析

攪拌機は一般に固定されたバッフル条件下で攪拌翼が回 転する構成になっている。解析においてバッフルを固定し 翼を回転させることによりバッフルと翼との相対的位置と



第7図 r-z面内の乱流エネルギー計算結果 Fig. 7 Computed turbulent energy contours in r-z plane.



第9図 攪拌槽の計算モデル(移動境界問題) Fig. 9 Simulation model of stirred tank for moving boundary problem

これら相互作用を直接計算するためには、タイムステップ 毎の計算結果を攪拌プロセスが終了(例えばバッチ時間) するまでメモリに格納しその結果を計算終了後に処理する 必要があるが、この計算のためには膨大なメモリと計算時 間を必要とするために困難な計算の1つとされてきた。前 節までに述べた計算は計算時間の短縮と使用メモリの削減 のため翼部を吐出部としてモデル化したため境界条件とし て実際の流速値を与える必要があったが、本計算法により これらモデル化が一切不要となる。近年、コンピュータの 性能とコストパフォーマンスの向上に従い、これまで困難 とされてきた本手法による計算が少しずつ行われるように なってきた²¹。今後の攪拌流動の計算方法として注目され る手法と考えられるので、結果の一部を紹介する。

第9図に計算モデルに使用した邪魔板と直パドル翼構成 を示す(傾斜パドル翼を計算領域内にメッシュで構成する



第10図 r-θ面内の流速分布の計算結果 Fig. 10 Computed velocity vectors in r- θ plane.







(a) in front of blade



(b) behind blade

- 第11図 r-z 面内の流速分布の計算結果(翼前面と翼後面)
- Fig. 11 Computed velocity vectors in r-z planes in front of and behind impeller blade.



(a) in front of blade



(b) behind blade

- 第13図 r-z 面内の流速分布の計算結果(翼前面と翼後面, 第11図より0.04sec 経過)
- Fig. 13 Computed velocity vectors in r-z planes in front of and behid impeller blade, 0.04sec after Fig. 11.

には現状でも多大なメモリと計算時間を有する。傾斜やネ ジリという構造をメッシュで構成する場合現状の EWS で はまだメモリが不十分な場合がある)。2 : 1 半楕円ボト ムを有する内径400 mmの攪拌槽内に、槽径に対して10 %幅 の邪魔板を4枚等間隔に配置し、翼スパン200 mm、翼高さ 40 mmの4枚直パドル翼を攪拌槽中心最下部より150 mm上部 に設置した。計算条件は回転数180 rpm、攪拌レイノルズ 数12 000とした。乱流モデルには2方程式($k - \varepsilon$)モデ ルを使用した。

第10図に r – θ 面内の翼中心部における流速分布を示す。 翼周辺部より半径方向に吐出する流れとなる。第11図に r - Z 面内の翼前面及び翼後面における流速分布の計算結果 を示す。なお観察する面を第10図に示した。翼前面に衝突 した流体が主に翼の半径方向と下方向に分かれて吐出する 様子が観察される。翼後面の流速分布を翼前面のそれと比 較すると翼上下への流れは抑制されるものの半径方向への 吐出は依然として大きい。このように観察する断面により 速度分布が異なることがわかる。第12図は第10図より45度 (0.04秒経過) 翼が回転した状態での r - θ 面内の流速分 布の計算結果である。翼部から半径方向へ吐出するフロー パターンは翼と邪魔板との位相差が変化しても大差はない ことがわかる。第13図は第11図より45度(0.04秒経過) 翼 が回転した状態での r-z面内の翼前面及び翼後面の流速 分布の計算結果である。観察する面を第12図中に示した。 フローパターンに関しては第11図と大差はないが、翼とバッ フルとの相対的位置が異なるため、翼前面における両者の 流れが多少異なる。第11図と第12図の邪魔板付近の流れに

着目すると、第11図では翼前面位置が邪魔板の後面に位置 していたため下降流を伴う複雑な流れを呈していたが、第 12図では翼前面位置が邪魔板の前面に位置するようになる ため、より活発な上下循環が形成される。このように翼と 邪魔板の相対的な位置の違いにより槽内のフローパターン が異なってくることがわかる。これら計算結果の検証には 邪魔板と翼の位置を正確に評価した流速の計測値が必要で ある。

むすび

乱流攪拌槽内の流動解析を行い、計算結果と実測値を比 較して計算精度の検証を行った。その結果次に示す結論を 得た。

- ①流速の計算値と実測値との比較の結果、その誤差は一次 精度の15.%に対し、3次精度では10%以内に改善された。
- ②乱流エネルギーの計算値と実測値との比較の結果、その 誤差は一次精度の60%に対し、3次精度では30%にま で改善された。しかし、差分精度を上げても依然として 乱流エネルギーは低めに評価される。
- ③翼と邪魔板の相対的な位置を考慮した解析を移動境界問題として定式化した形で行い、翼と邪魔板の相対的な位置により流動状態が変化することが計算上示された。実測値との検証は今後の課題となった。

〔参考文献〕

- 高田一貴、伊藤久善、菊池雅彦:神鋼パンテツク技報 VOL36, No.3 (1992)
- 2) たとえば竹田宏: 化学工学 VOL58, No.3 (p189)

パソコンによる遠隔監視システム - 「PCロガー」の適用事例 --A Remote Monitoring System with Personal Computers

- application of the "PC LOGGER" -



(環)設計部 電気計装課
 的 野 哲 也
 Tetsuya Matono
 広 岡 隆 志
 Takashi Hirooka

In water supply and sewagetreatment systems, small-scale facilities such as pump stations are often located apart in each area. It is necessary to transmit warning signals and measured data to the monitoring center by using the telephone circuit etc. to control these facilities efficiently. We have developed the "PC LOGGER" supervisory unit for water treatment facilities which is composed of hardware such as general-purpose personalcomputers and various transmission equipment and a software package for monitoring. The unit is already on sale. Because generalpurpose hardware components and software are used, a low-cost and highly expandable system can be achieved.

In this pape, remote monitoring for a water supply system using the "PC LOGGER" supervisory unit is introduced as an actual example.

まえがき

上下水道処理設備では、ポンプ場等の小規模な設備が地 域に分散しているケースが多い。これらの設備を効率よく 管理するためには、電話回線等を利用して、警報や運転デー タを中央の監視室に集める必要がある。このような用途を 対象として、当社では、汎用パソコンと各種伝送機器等の ハードウェア及び、監視用パッケージソフトで構成する、 水処理施設監視装置「PC ロガー」を開発し、販売してい る。構成機器及びソフトウェアに汎用品を用いているため、 低コストで、拡張性の高いシステムが実現出来る。

本稿では、パソコンによる遠隔監視システムとして、浄 水施設の監視システムを取り上げ、当社の水処理施設監視 装置「PC ロガー」を用いたシステムの具体例を紹介する。

1. 浄水分野における遠隔監視システムの概要

今日、浄水場の遠隔監視システムは、個々の浄水施設を 運転管理する手段として必要不可欠であるだけでなく、施 設全体を総合的に運転管理する中枢機能としての役割を担 うものであるといえる。従って、遠隔監視システムに依存 する度合いは、年々高くなっており、システムの良否は浄 水施設の運営・維持管理に重大な影響を与えるといえる。 浄水施設の遠隔監視システムに要求される機能には、次の ようなものがある。

- 1)監視に必要な、浄水処理プロセスにおける水位、水 量、水質等の状態量及びポンプ、バルブ、電気設備等 の運転状況の検出。
- 2) 状態量、運転状況等のデータ及び操作用の出力デー タの伝送。
- 3)監視を効率的に行うために、伝送された検出データの収集、保存。
- 4) プロセスの状態量及び運転機器の状態監視。
- 5) プロセスの状態量及び機器の運転状況並びにそれらの異常・故障等の記録。

6)プロセス全体のグラフィック表示、演算データの表示、プロセスの状態表示、制御パラメータの設定・変更が効率的かつ確実に行えるマンマシンコミュニケーション。

これらの諸機能が、正常に発揮されて初めて、効率的な 浄水施設の運転管理が可能になるといえる。

従来より、これらの諸機能を実現するために、テレメー タを用いた遠隔監視システムがよく利用されている。しか し、その多くが、専用のコンピュータに専用のテレメータ を用いた専用のシステムであり、導入コストが高く、ユー ザ側でのシステムの一部変更、及び機能アップが困難であっ た。また、対応するための時間、費用が大きい等の問題点 も多かった。

そこで、今回紹介する「PC ロガー」を用いた遠隔監視 システムは、それらの問題点を解消するため、システムを 構成するハードウェア、ソフトウェアに汎用品を用いてい る。汎用品であるため、ハードウェアの交換、保守がたや すいという特長がある。また、ソフトウェアには当社の 「プロセスモニタ PM-98」を使用し、専用のソフト開発に よる構築ではなく、フレキシブルで拡張性の高いシステム 構築を可能としている。次に「PC ロガー」を用いたシス テムの特長を記述する。

1) コンパクトなシステム

パソコン、CRT、プリンタで構成されたデスクトッ プタイプなので、非常にコンパクトで省スペース化が 計れる。

2)信頼性が高い

24時間連続運転が可能なFAパソコン(工業用パソ コン)を使用することにより、信頼性を高めている。 また、ミラーリングハードディスク(2重化固定ディ スク)、RASボード、無停電電源等を装備し、さらに 信頼性を高めている。



Vol. 39 No. 1 (1995/9)

第1図 ハードウェア構成図 Fig. 1 Hardware configuration.

- 3)多様なシステム構成が可能 豊富なパソコン周辺機器が利用出来るため、大型 CRT、カラーハードコピー、光磁気ディスク、LAN 等多様なシステム構成が可能である。
- 4)システムの追加・変更が容易 グラフィック画面や帳票等の設定データの追加・変 更が簡単に行える。
- 5) 市販ソフトでデータを有効利用 収集データを市販の表計算ソフトや、ワープロソフ トで読み込むことが出来るので、収集データの有効利 用が可能である。
- パソコンによる遠隔監視システムの具体例 (宮城県気仙沼市ガス水道部新月浄水場)
- 2.1 システム概要

今回紹介するシステムは、気仙沼市ガス水道部様と共同 開発したものである。本システムは、中央監視センター (新月浄水場)と簡易水道(八瀬、羽田)をNTT専用回 線で結び、各浄水場の浄水設備の運転監視・操作を「PC ロガー」を用いて行うものである。各浄水場の残留塩素、 濁度、配水池水位、配水水量、ポンプ運転状況等のデータ をセンターに設置したパソコンに取り込み CRT ディスプ レイ上にグラフィック画面表示、リアルタイムトレンド表 示するとともに、警報の監視を行う(イベント監視)。

また、一定時間毎のデータ収集を行い、ヒストリカルト レンド表示や、日報出力(レポートファイル作成)を行う ことが出来る。レポートファイルは日報印字の他、テキス トファイルを作成することができ、市販の表計算ソフト等 でデータを利用することが可能である。

さらに、取水ポンプ、ろ過弁の自動/手動、運転/停止等 を遠隔で操作することが出来る。

非常時には、浄水場からの自動通報を受信して、警報を 通報し、停電時にも浄水場では無停電電源装置(100 V) 及び200 V 電源から停電検出接点信号を取り出し、監視セ ンターに即時通報する。

また、八瀬増圧ポンプ所とNTT公衆回線で自動接続し、 配水池水位、配水量等の運転データを一定時間間隔で収集 するとともに、必要時、任意のポンプ所との接続によりグ ラフィック画面表示、リアルタイムトレンド表示、配水ポ ンプの遠隔操作等が行える。

データ収集により、浄水場と同様にヒストリカルトレン ド表示、日報出力、テキストファイル作成(レポートファ イル作成)を行うことが出来る。

非常時には、ポンプ所からの自動通報を受信して、警報 を通報し、停電時にもポンプ所では無停電電源装置(100 V)及び200 V 電源から停電検出接点信号を取り出し、監 視センターに即時通報する。

2.2 システム構成(第1図)

中央監視センターには、FAパソコン2台を運転監視用 として、またFAパソコン1台をデータ処理用として、合 計3台のパソコンを設置している。運転監視用のパソコン

ALM	無接続	7	7	***	4	表	示		199	4/11/10	12:1	3:48
∐ろ過弁哉	(漳)(八瀬浄水:	場)							199	4/11/10	12:1	3:10
◆残留塩素濃度下限警報(羽田浄水場)							199	4/11/10	11:5	4:10		
▲ Alt de che de Aren 1999 Bertan (1971 171 220 de 10 de 10 s												
●配小他小	ハ111 F 図 着報(初田伊小	(場)						199-	4/11/10	11:5	4:10
											D.	F
											~	
ROLL UP, F	ROLL DOWN : 🗠	ージ送り)		1,	↓ :	カーン	ノル移	動	RET :	確認	
HELP:ガ	イダンスの表	示		HON	<u>AE :</u>	最新	情報0	の獲得		DEL :	消去	
警報	G画面 Rトレン	F][<u>H]</u> v>K	儿巣	作	L	·#	」局進	択区	<u>-</u>	1~10	ROOT	J

第2図 警報表示画面例

Fig. 2 Example of alarm display

には、CRT 分配器を経て21及び14インチカラー CRT ディ スプレイを、また、データ処理用には、14インチのカラー CRT ディスプレイを接続している。

ハードディスクは540MB(×2)の容量でファイルサー バーにより、3台のパソコンから同時にアクセスすること が出来る。また、それぞれのパソコンには、100MBのハー ドディスクが内蔵してあり、単独で動作させることも可能 である。

運転監視用パソコンからハードディスクに収集されたデー タを、データ処理用パソコンで市販のソフトウェアを利用 して加工することも可能である。

また、バックアップ用光ディスクを接続したデータ処理 用パソコンは独立しているので、別の用途(例えば、ワー プロ、表計算、データベース等)に使用することが出来、 運転監視用パソコンが故障の場合、差し替えを行うことに より安全を確保している。

プリンタは、2台設置しており、3台のパソコンから共 用する。そのため、切り替え器付プリンタバッファを備え ており、印字が終了するまでパソコンが使用出来ないとい うこともない。

運転監視用パソコンには、それぞれ2台のモデムが接続 してある。浄水場監視用(常時接続)が2台、ポンプ所デー タ収集用(一定時間間隔及び任意に接続)が1台、そして、 ポンプ所自動通報受信用(非常時呼び出し)が1台の構成 である。

浄水場監視用の2台は、NTT専用回線に、また、他の 2台はNTT公衆回線に接続している。

一方、各浄水場には、多重伝送装置がセンサー、機器等 に接続され、モデムを経て NTT 専用回線に接続されてい る。

また、ポンプ所には、テレカプラ、モデムが設置されて おり、NTT 公衆回線に接続されている。テレカプラには、 ポンプ所のセンサー、機器が接続され、センターからの自 動ダイヤルで接続される。

そして、非常時には、テレカプラが自動的にセンターを 呼び出し、異常を通知することが出来る。

2.3 ソフトウェア機能

運転監視システム用には「プロセスモニタ PM-98」の



第3図 グラフィック表示画面例 Fig. 3 Example of graphic disc

Fig. 3 Example of graphic display.



第5図 設定操作画面例

Fig. 5 Example of value-setting display.

標準機能を使用している。次に主な機能の概要を示す。

1)発生警報の一覧表示画面(第2図)

各水道施設にて発生した警報情報を一覧表示する。 警報発生時には、監視局内にある警報チャイムが鳴る。 その際に、人が操作して警報表示画面を表示すること により、警報チャイムが鳴り止む。この画面では現在 発生している警報を、最大64点まで参照することが出 来、各警報の発生時刻、復帰時刻も表示される。また、 警報発生と同時に、警報内容をプリンタへ出力する。

2) データ収集

各水道施設との通信により取り込んだデータをファ イルへ保存する。NTT 専用回線を利用した浄水場か らは2分毎に、NTT 公衆回線を利用したポンプ所か らは1時間毎にデータ収集を行う。また、NTT 公衆 回線を利用したポンプ所から自動通知されてきた警報 情報については、イベント型データ収集でロギングさ れる。NTT 専用回線からのデータは16MB(3カ月分)、 NTT 公衆回線からのデータは1 MB(2年分以上)の ファイルサイズまでロギングされる。それ以降は、古 いデータから順次上書きされていく。なお、ファイル サイズや、収集時間の変更は可能である。

- 3) グラフィックフロー表示画面(第3図) 各水道施設のフロー画面を表示し、その画面上に現 在値を表示する。
- 4)リアルタイムトレンド表示画面 NTT 専用回線を利用した浄水場とのアナログデー



第4図 ヒストリカルトレンド表示画面例 Fig. 4 Example of historical trend display.





Fig. 2 Selection of pump station through public network.

タの経時変化をリアルタイムトレンドとして表示する。 デフォルトで4分のスパンであるが、オンライン状態 にてスパンの変更が可能である。

- 5) ヒストリカルトレンド表示画面(第4図) データ収集されているデータ(アナログ、ディジタ ルデータ)の経時変化をトレンドとして表示する。時 間軸の移動、及びスパンの変更は自由に出来る。
- 6)操作画面(第5図) 浄水場における取水ポンプと配水池流入弁、ポンプ 所における配水ポンプを監視局から手動で操作するこ とが出来る。
- 7) NTT公衆回線を利用した被監視局の選択(第6図) パソコン側からNTT公衆回線を利用したポンプ所 のデータを読み出す際には、まずはじめに、電話をか ける作業が必要となる。この画面では、接続可能なポ ンプ所を表示し、必要なポンプ所1カ所をON側に選 択する事により、自動で電話をかけて回線の接続を行 う。回線を切断する場合にもこの画面を使用する。 なお、データ収集の際には自動的に回線の接続、切
- 断を行う。 2.4 システムの運用

各所に分散する浄水場、ポンプ所に対する定期的な作業 としては、特に警報がなければ、日報作成だけである。警 報発生(チャイムが鳴る)時には、警報発生内容を確認し、 必要であれば現場でのリアルタイムデータを読み出し、あ









3. パソコンによる遠隔監視システムの拡張例

「PC ロガー」を用いたシステムには今回紹介したよう な、監視局と被監視局をつなぐだけでなく、監視局どうし をつなぐ形態をとることが可能である。ここでは、それら の拡張例の中からいくつかを紹介する。

3.1 一般回線を用いた電話回線用上位通信機能

第7図のように、監視局に設置してあるパソコンと、携帯型のパソコンをNTTの一般回線で接続することにより、 外出先等で各水道施設からのデータをリアルタイムに表示 することが出来る。また、警報をポケットベルに出力する ことも可能である。あらかじめ登録しておいた、ポケット ベルのメッセージを見れば、監視局にいなくても、警報を 確認することが出来る。

3.2 専用回線を用いた電話回線用上位通信機能

第8図の例は、2カ所の監視局のパソコンと、1カ所の センターのパソコンをNTTの専用回線で接続している図 である。このように、複数の監視局のパソコンを総監視局 ともいえるセンターで遠隔監視することも可能である。

むすび

パソコンによる遠隔監視システムとして、「PC ロガー」 を用いた浄水施設での遠隔監視システムを紹介した。シス テムで使用しているソフトウェア「プロセスモニタ PM-98」は、現在、MS-DOS をベースにマルチタスクを付加 した OS を採用しており、十分な機能を発揮している。し



circuit (2).

かしながら、昨今の MS-Windows の OA 分野での普及に 伴い、監視分野においても、Windows 対応へのニーズが 高まりつつある。MS-Windows Ver.3.1は、疑似マルチタ スクで、制御・監視用には不向きな面もあるが、GUI (Graphical User Interface)機能に優れており、今後の OSとしては有望である。当社では、従来の「プロセスモ ニタ PM-98」のソフト技術と資産を活かし、完全なマル チタスク処理でのWindows 対応ソフトの開発を終了し、 1994年12月より発売している。接続機種は、従来の「プロ セスモニタ PM-98」と同様に、多重伝送装置以外にも、 プログラマブルコントローラや調節計等の機器との接続が 可能であり、様々なシステム形態で使用可能である。

今後とも、さらに使いやすい「PC ロガー」の開発を行い、水処理施設監視装置のニーズに応えていきたいと考えている。

最後に、パソコンによる遠隔監視システムの具体例の紹 介に際し、ご協力を頂きました宮城県気仙沼市ガス水道部 遠隔監視システム構築委員会の方々に、厚くお礼申し上げ ます。

[注記]

- MS-DOS, Windows は、マイクロソフト社の登録商標です。
- ・プロセスモニタは神鋼パンテック㈱の登録商標です。
- •「PC ロガー」の水道施設への適用については、気仙沼 市ガス水道部様との共同開発による。

〔参考文献〕

- 大森豊明:監視制御システム実用便覧,(1989),(㈱フジ テクノシステム
- ・平田逸郎ほか:神鍋パンテック技報, Vol.35, No.2 (1991), P.28



高純度水素酸素発生装置 (HHOG)の大型化 大阪工業技術振興会より 「富久賞」を受賞

1995年6月23日、当社製品「高純度水素酸素発生装置 (HHOG)」が大阪工業技術振興会より「富久賞」を受賞 した。

この賞は、当社の固体高分子電解質膜を使用した高純度 水素酸素発生装置の大型化に対していただいたものである。

固体高分子電解質膜を用いる水電解装置は、大阪工業技 術研究所において研究開発がなされた技術であり、これま で小型の装置はあった。しかし、今回、当社がはじめて大 型の実用装置を完成したことに対して受賞したもので、同 装置は固体高分子型水電解装置としては世界最大級のもの である。

この装置は苛性カリウム等の電解質を使用せずに、純水だけを固体高分子電解質膜を使って直接電気分解するため、高純度の水素ガスと酸素ガスを効率よく発生させることができる。発生するガスの純度は水素ガスは99.9999%、酸素ガスは99.9%と極めて高い。

また、ガス発生量を0~100%の範囲で瞬時にコントロー ルでき、運転・停止の繰り返しがボタン操作で可能。

アルカリ水電解法に比べて、得られるガスの純度が高い ことに加え、システムがシンプルで、操作も容易である。

また、薬品類をいっさい使わず完全クローズド型のシス テムで、廃水が出ない。このため廃水処理装置等の付帯設 備が不要なほか、設備もシンプルでメンテナンスの必要も ないという特長がある。

今後、海外も含め電力会社やプラントメーカーに拡販を 図っていきたい。

「電気分解式で世界最大級 高純度水素酸素発生装置」 神鋼パンテツクが開発 Large Capacity-Type Electrolyzer (High-purity Hydrogen Oxygen Generator)

神鋼パンテック(川口正社長)と三菱商事(槙原稔社長) の技術部は共同で、純水を電気分解して高純度の水素ガス と酸素ガスを発生させる高純度水素酸素発生装置を開発、 このほど一時間に水素を十N㎡、酸素を5N㎡発生させ る大型実装置を完成し、神鋼パンテックの技術研究所にお いて運転中である。同装置は純水のみを原料とした電気分 解方式の水素酸素発生装置としては、世界最大級のもの。

今回開発された水素酸素発生装置の商品名は「HHOG」。 不純物を含まない最高レベルの純水のみを原料とした電気 分解法であるため、発生するガスが非常に高純度で、かつ 高効率である点が最大の特徴。また稼働時に薬品を一切使 用しないため、廃水が出ない。このため従来のアルカリ電 解方式に比べ環境にもやさしいうえ、廃水処理装置などが 不要なため、シンプルかつメンテナンスフリーである。

従来のアルカリ電解法では、ガス発生量を20%以下に抑 える運転は不可能で、装置をいったん停止する場合には複 雑な操作が必要だったが、同装置はガス発生量をゼロ-100%の範囲で瞬時にコントロールできるため、運転・停 止の繰り返しがボタン一つで簡単にできる。

同製品の用途は、沸騰水型原子力発電所の原子炉水の水 質管理用としての水素注入装置。火力発電所のタービン発 電機の水素冷却設備など。同社では海外向けも含めて、電 力会社やプラントメーカーへの拡販を推進する。

('95. 7. 4. 産業新聞)





大型高純度水素酸素発生装置 Large Capacity-Type High-purity Hydrogen Oxygen Generator

第12回空気清浄と コンタミネーションコントロール 研究大会において 「会長奨励賞」を受賞

1995年6月14日、做日本空気清浄協会主催の「第12回空 気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会」にお いて、当社、三宅明子氏(技術開発本部第2研究室)が会 長奨励賞を受賞した。

本大会は、엢日本空気清浄協会が毎年1回、クリーンルー ム雰囲気の空気清浄と、コンタミネーションコントロール 各種の問題をテーマにした研究発表会を開催しているもの で、この度の発表では、表面改質ステンレス鋼「COLDEP WHITE」を半導体製造用の温超純水配管に適用すること を提案した。

この「COLDEP WHITE」を使用することにより、従 来使用していたフロン系洗浄剤を温水洗浄に代替すること が可能となり、地球環境問題に貢献するとの評価を得て、 今回の受賞となった。





排ガス中の溶剤除去 流動床式装置を発売へ

Polyad Process a continuous fluidized bed process using a special polymer adsorbent, has been put on the market for VOC treatment.

神鋼パンテックは26日、溶剤ガス処理装置「ポリアドプ ロセス」を今年9月から販売すると発表した。スウェーデ ンのケマチュアエンジニアリング社から技術導入したもの で、ポリマー吸着剤を用いた流動床式溶剤ガス処理装置で 処理効率に優れ、ランニングコストは固定式に比べ約半分 に低減できるとしている。

燃焼除去タイプと溶剤回収タイプがある。生産工程で有 機溶剤を使用する化学、塗料、印刷などの分野への拡販を 進める。初年度2億円の販売を見込む。

同装置は溶剤を含んだ排ガスから溶剤を除去する。スウェー デンのケマチュアエンジニアリング社とライセンス契約を 結び製品化した。連続流動床式と呼ばれるもので、吸着塔 で吸着剤が溶剤を物理吸着、ガス中の溶剤成分を取る。溶 剤を吸着した吸着剤はさらに脱着塔に送られ水蒸気などで 加熱、溶剤を脱着(溶剤回収)して吸着塔に戻される。吸 着剤は常に吸着性能を保てるので処理効率が高い。

使用するポリマー吸着剤は耐摩耗性にも優れ、吸着した 溶剤を脱着するスピードも速い。また活性炭のような触媒 作用(有機溶剤が化学反応しない)がなく、疎水加工を施 しており相対湿度が60%以上(水分を含んだ排ガス)でも 選択的に溶剤を吸着する。

回収溶剤を再利用する回収タイプと燃焼させる燃焼除去 タイプがある。ランニングコストは排ガスの溶剤濃度、種 類、溶剤除去レベルなどによって異なるが、固定床式の半 分程度となるという。標準的な価格は風量550 ㎡/分の回 収タイプで6000万円(燃焼除去タイプは一割ほど割高)。 化学、塗料、半導体、印刷、磁気テープなどの有機溶剤を 使う分野での需要を見込む。

('95. 7. 27. 化学工業日報)

スイス社から輸入販売 浸出水処理装置 最終ごみ処分場向け

Shinko Pantec Concluded a Sales Agreement with ROCHEM SEPARATION SYSTEMS, having head office in Switzerland, on reverse osmosis system for landfill leachate treatment which can produce high quality product water as clean as natural surface drinking water.

神鋼パンテックは27日、スイスの膜分離装置などを手掛 けるローケム社と販売契約を締結、最終ごみ処分場向け浸 出水処理用逆処理装置の輸入販売を開始すると発表した。 処理能力が高く、COD(化学的酸素要求量)、BOD(生物 化学的酸素要求量)、色度、アンモニア性窒素のほか塩分 濃度を水道水レベルまで低減することができる。また、砂 ろ過のみの前処理だけで浸出水処理が可能なことから、処 理工程が複雑な従来型に比べ設備費が70-50%になる。初 年度10億円、3年後に60億円程度の受注を見込む。

輸入販売する浸出水処理用逆処理装置は、ごみの最終処 分場で発生する汚水(浸出水)処理をする。ディスク型逆 浸透装置で超純水製造装置などに使われるスパイラル型に 比べ処理能力は5倍、膜寿命は5年以上と長く、メンテナ ンスも容易で安価でできるのが特徴。

砂ろ過を施した後、同装置で処理するとCOD、BOD、 色度、アンモニア性窒素を98-99%除去するため水道水レ ベルにまで下げられる。さらに高い脱塩能力を持ち、塩分 濃度を水道水基準並みの500mg/ℓ以下に抑える。複雑な 前処理が不要で、砂ろ過だけですむため設備コストは従来 型の70-50%程度と経済的。ローケム社はすでに同装置を 組み込んだ浸出水処理施設を約50ヵ所建設している。

ごみの最終処分場は河川の最上流である山間部に建設さ れることが多い。このため浸出水を放流する場合、厳しい 水質が要求される。同装置は浸出水を脱塩を含め水道水レ ベルにまで処理ができ、しかもコストも安いことから同社 は今後、日本でも需要が拡大していくとみている。

'95. 7. 28 化学工業日報