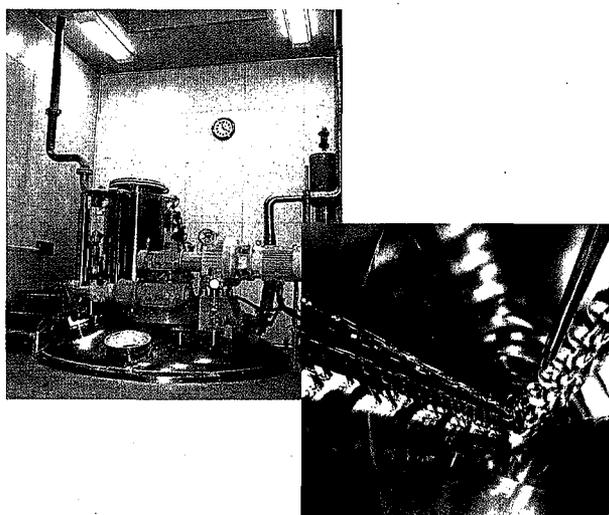


目次	CONTENTS
1 巻頭言	
2 再生可能エネルギーの動向と今後の課題	Trends in Renewable Energies and Their Future Prospects
11 超臨界水酸化法の解説	Explanation of Supercritical Water Oxidation
18 下水汚泥の浮上濃縮の予測と改善手法に関する研究	PREDICTION AND IMPROVEMENT OF CONCENTRATION OF ACTIVATED SLUDGE IN FLOTATION
27 グラスライニング製放電極用ガラスに関する検討	Examination of Glass for Glass-Lined Discharge Electrodes
34 SPプロセス法(金属Na分散体法)によるPCB汚染油の脱塩素化	Dechlorination of PCB Contaminated Oil by SP Process (Sodium Pulverulent Dispersion Oil Put on Process)
45 洗米排水の嫌気性処理及び発生メタンの有効利用	Anaerobic Treatment of Rice Washing Wastewater and Practical Use of Generated Methane Gas
56 膜法によるボイラ補給水の前処理	Pretreatment of Boiler Make-Up Water Using Membrane Separation Method
61 高純度水素酸素発生装置のコストダウン	Cost reduction of HHOG
72 アトマイジングウェットスクラバー(AWS)の実績紹介	Atomizing Wet Scrubber
78 高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」の実績紹介	Application of The Thin Film Evaporator "EXEVA" for High Viscous Products
83 ドライシール(高圧型ドライシールの紹介)	Dry Seal (Newly Developed Dry Seal for High Pressure Use)
88 アクティブノイズコントロールの紹介	The Introduction of Active Noise Control
96 低濃度精密レーザー濁度計の紹介	Laser-type Precision Turbidimeter
100 知的財産権について	Intellectual Property Activities of Shinko Pantec.
104 TECHNICAL NOTE	



<写真説明>

真空混合乾燥機 SVミキサー(医薬品分野向け)

SVミキサーは、ファインケミカル、医薬品などの分野で、独自の混合機構を持った混合乾燥機として、広く御使用頂いております。特に、日々、高品質化、多品種化していく医薬品業界では、洗浄性の向上や品質の安定化が求められています。これは、そういった要望にお応えして開発された、槽壁面の付着物を掻き取るスクレーパーです。取り付けも容易に行えるため、省力化にも貢献します。

当社では、このほか、液体反応工程やろ過乾燥工程などの単体機器の最適プロセスの設計、製作及び効率的なプラント建設も行っております。

SV MIXER have been installed widely in the field of fine chemical, pharmaceutical inductions and so on, as the mixer and dryer with original mixing mechanism.

In particular various needs such as cleaning, stability of quality are on the increase in the pharmaceutical industries.

To must there demands, we can serve the optional type with scraper for decrease of sticking to the machine wall.

These items are helpful in work saving. SHINKO-PANTEC can serve not only manufacturing the machine of reactor drying, mixing, filtering for liquid and powdery materials, but also planning and construction of chemical and powdery plant.

循環型社会の構築に向けての技術開発 —エコ・テクノロジーのすすめ



京都大学名誉教授
立命館大学エコ・テクノロジー研究センター長

平岡正勝

Masakatsu Hiraoka

わが国は、資源が少なく多くの人口を有しながらも、国民の努力により、繁栄と豊かさの実現を図り、第二次大戦後わずか半世紀の間に欧米諸国のレベルに達する経済成長を遂げてきた。しかし、一方で、社会システムが大量生産、大量消費、大量廃棄型となり、有害物質を含めた環境負荷の増大が深刻な社会問題化し、循環社会への転換が求められている。このような情勢の中で、循環型社会の構築に向けた技術のあり方が議論されている。

すなわち、今後生産者責任が問われる中で、製造技術も廃棄された段階での環境負荷の低減を考慮に入れた設計が必要であり、また、このような技術展開の中で環境ビジネスは今後大きな成長分野である等様々な議論が展開されている。

筆者は長年京都大学で環境装置工学、環境システム工学の研究教育に携わってきた。この間一環して追求してきたのは、静脈系の概念に基づいたシステム化技術の開発である。

環境を含めた全体のシステム（環境システム）を、人間活動を主体とした人間生態システムと、環境の場としての自然生態システムに分けると、両システムは環境サイクルによって微妙なバランスが保たれている。それぞれの生態系を流れ系と捉えると、物質、エネルギーおよび情報は、システムを相互に結びつける媒体である。すなわち、人間生態システムでは、入力としてこれら物質およびエネルギーを自然生態システムから取り入れ、種々の廃棄物を出力とする生産系（動脈系）に対し、動脈系の出力を入力とするリサイクル・処理のシステム（静脈系）がバランスよく構築される必要があるというのが筆者の主張であった。そして、1) 生産系をクローズド化する技術、2) リサイクルを推進する技術、3) 環境サイクルを護る技術をエコ・テクノロジーと定義している。

筆者はこのような基本理念に基づいて廃棄物処理を中心に環境技術開発の研究を行ってきた。しかし、最近では筆者の予測を超えた技術展開が見られるようになった。それは、フィードストックリサイクリングといわれる技術、例えば、エコ・セメントの製造、高炉への廃プラスチックの吹き込み、熱分解・ガス変換プロセスによる有機性廃棄物からの一酸化炭素、水素の合成ガスの回収等である。筆者はこれらの現象を静脈の動脈化と言っている。すなわち、動脈と静脈がとぎれのない輪として社会システム及び産業構造が変革を始めつつあると言えるのではないだろうか。

環境装置メーカーも単に処理装置を受注生産するだけでなく、生産とリサイクル・処理プロセスが一体となっていく産業構造の変化に取り残されないように努力する必要がある。

幸い、この概念に基づいた産学協同研究のためのエコ・テクノロジー研究センターが立命館大学に設立された。循環型社会構築に向けた技術開発のお役に立ちたいと考えている。

再生可能エネルギーの動向と今後の課題

Trends in Renewable Energies and Their Future Prospects



(技)開発企画室
水 上 俊 一
Shunichi Mizukami

地球温暖化問題が現実になろうとしている今日、再生可能エネルギーの開発と導入による問題解決への努力が、世界の各地で推進されている。本報では、来たる21世紀における世界的規模のエネルギー転換のシナリオ、各種再生可能エネルギーの特性およびそれに水素を組合わせた二次エネルギーシステムの開発状況について紹介した。さらに、現在直面している課題を、公開されている資料をもとに整理し、今後の更なる普及に対して展望した。

As the global warming effect becomes more of a reality, many efforts are being made across the world to help solve the problem by developing and introducing renewable energy technologies. In this report are shown the scenario of the world-wide energy conversion during the coming 21st century, the characteristics of each type of renewable energy and secondary energy system projects in which renewable energy and hydrogen are combined. Finally, the subject of the future spread of renewable energy with which we are now confronted is considered, on the basis of published material.

Key Words :

再生可能エネルギー	Renewable energy
クリーンエネルギー	Clean energy
太陽光発電	Photovoltaic power generation
風力発電	Wind power generation
廃棄物発電	Waste power generation

まえがき

人類が本格的に化石燃料を使い始めた産業革命のころから、地球規模でCO₂濃度が増し始め、近年の急激な増加は地球温暖化をもたらす大きな問題となってきた。この問題は、従来の排ガス公害と異なり、世界的に資源・環境・経済の3分野にわたる課題を有するため、21世紀のエネルギーシステムの根

元に係わるものである。このような背景のもと、1997年12月に温暖化防止京都会議(COP3)が開催され、2008~2012年に向けて先進各国の温室効果ガス削減目標値が定められた。

本稿では、前述の問題の解決手段の一つである再生可能エネルギー導入の必要性と動向を概観し、それらエネルギーの貯蔵媒体としての水素を組合わせ

たクリーンエネルギーシステムのプロジェクト開発状況、さらには、これら技術の導入に際しての課題について言及する。

1. 再生可能エネルギー導入の必要性

1.1 地球環境変化の予測

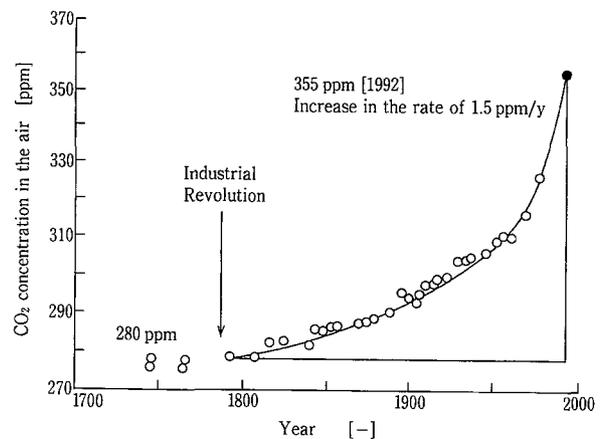
第1図¹⁾に示すように、産業革命時(1800年頃)に280 ppm程度であった地球上のCO₂濃度は、当初1年あたり約0.1 ppmで増加していた。しかし、現在は約370 ppmのCO₂濃度となり、その増加割合も1.5 ppm/年となっている。このまま制約なく、経済原則に則ってCO₂が排出され続ければ、2070年には550 ppm、2100年には700 ppmになると予測されている。550 ppmの時点で、地球の平均気温は約2℃上昇し、海面水位は50 cm程度上昇するとの予測もある。その後も温室効果ガスの排出を無制限に許容し続ければ、国土の水没、台風の巨大化、大干ばつによる凶作や疫病の蔓延などが起こるものと推測されている。

1.2 世界規模のエネルギー転換シナリオ

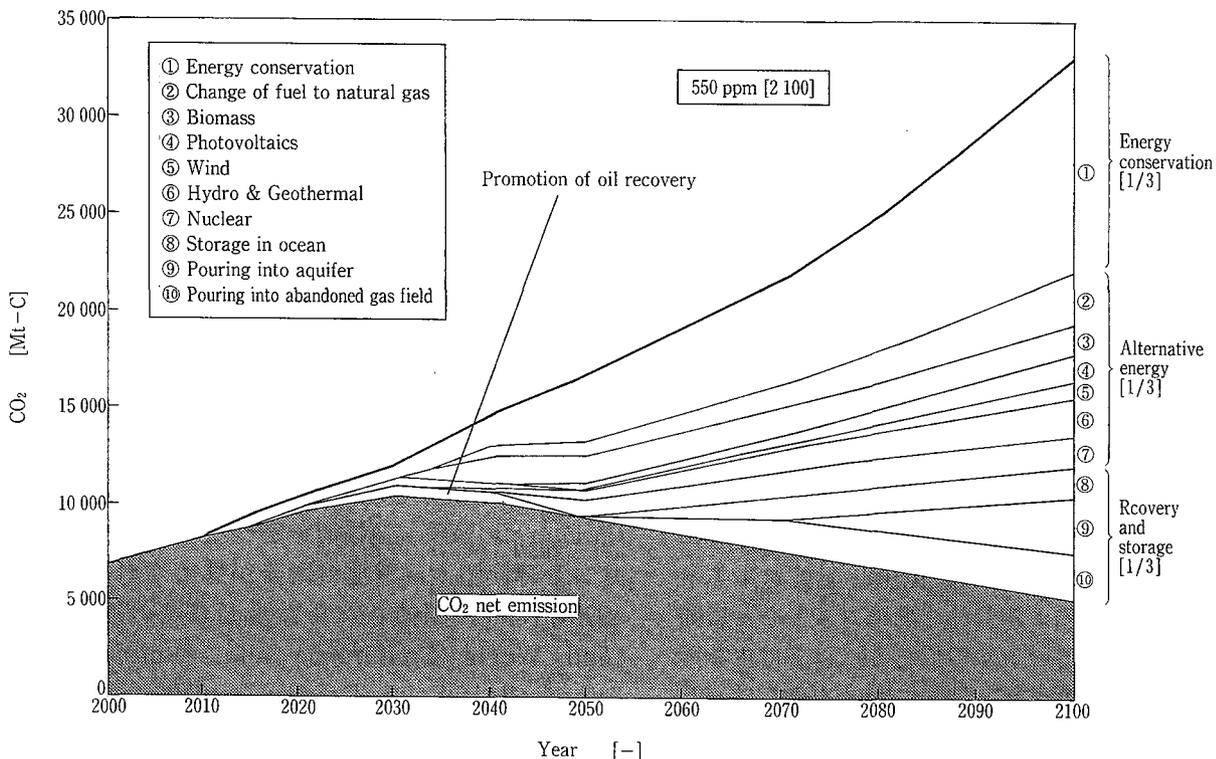
前節の環境変化を抑制するためには、CO₂に代表される温室効果ガス濃度の増加を止めなければならない。新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託により地球環境産業技術研究機構(RITE)が実施した調査研究²⁾では、世界エネルギー

需給モデル(DNE 21モデル: Dynamic New Earth 21)でCO₂排出量と削減・貯留量を予測計算し、各種CO₂対策技術の総合的評価と将来の具体的対策シナリオの作成を行った。

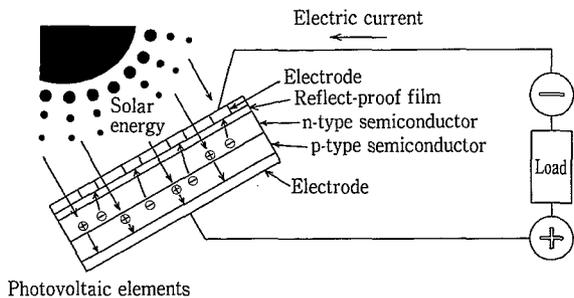
そのシナリオによれば、まず、世界の経済活動を維持し、かつ環境の壊滅的破壊に至らない現実的なレベルのCO₂濃度を550 ppmと設定した。そして、2100年のCO₂濃度を550 ppmまでの上昇にとどめ、その後は550 ppmのレベルを維持するものとした。



第1図 大気中二酸化炭素濃度の経年変化
Fig. 1 Secular change of CO₂ concentration in the air



第2図 CO₂削減対策の効果
Fig. 2 Effect of various countermeasures for CO₂ reduction



第3図 太陽光発電の原理
Fig. 3 Principle of photovoltaic power generation

このケースにおける2100年までのCO₂排出量の変遷が、まったく制約のない場合の排出量との比較で、第2図³⁾に示されている。両者の差である排出削減量への寄与についても、各種の対策別に示されている。

550 ppm ケースのCO₂ 正味排出量を見ると、2030年頃までは増加し続けるが、その後は550 ppm の維持に向けて減少することになる。CO₂ 削減への各種対策の寄与予測を見ると、2100年時点では、省エネルギー 1/3、代替エネルギー 1/3、CO₂ 回収・処分 1/3 とほぼ均等である。経年的には2030年頃まで省エネルギーの寄与が主体であり、21世紀半ばになると再生可能エネルギーの寄与が大きくなる。この時期は、技術の進歩もあろうが、天然ガス可採年数(56年)や石油可採年数(45年)の終了時期とも関係があると考えられる。

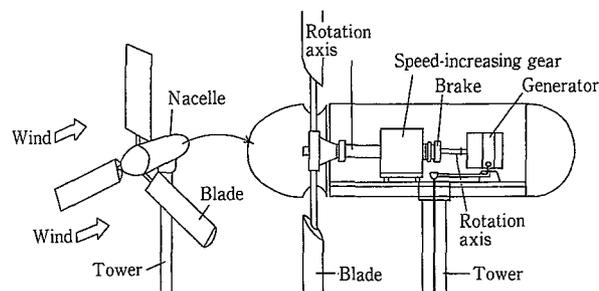
このシナリオには多くの仮定が前提にあり、実際には予測を大きく下回るものや、予想以上の技術のブレークスルーで大きく寄与するものも出てくるであろう。その中で再生可能エネルギーは、長期的に環境への負荷がきわめて小さく、その多くは賦存エネルギー量に限りがないという特徴をもつため、確実な対策として最も期待されている。

2. 再生可能エネルギーの特徴と導入状況・計画

再生可能エネルギーとは、太陽光、風力、水力、バイオマス、などである。先に述べた特徴を持つにもかかわらず普及が十分でないのは、いずれもエネルギー密度、気候による変動、発電コストなどに問題点を持ちあわせているからである。以下に主な再生可能エネルギーの現状と日本における導入見通しについて述べる。

2.1 太陽光発電

太陽光発電は第3図³⁾に示すように、シリコンな



第4図 風力発電機の構造
Fig. 4 Structure of wind power generator

どの半導体に光が当たると電気が発生するという光電効果を応用したものである。市販のシリコン単結晶モジュールの電力変換効率は最大で14%、多結晶モジュールでは12%程度である。この発電方式は、騒音もなくメンテナンスがほぼ不要であることが長所であるが、気候や時間によって発電量が大きく変動することが短所である。また、現状の生産規模では設備費が周辺設備を含めて約100万円/kWであるため、火力発電設備コストの20~30万円/kWにどれだけ近づけられるかが課題である。現在、政府は「住宅用太陽光発電導入基盤整備事業」として個人住宅への太陽光発電システムに1kW当たり、上限で34万円を補助し、普及に伴うコストの低減を誘発するなど、需要拡大に向けた支援策を講じている。

1997年のわが国における太陽光発電導入量は5.7万kWである(全世界で約20万kW)。1994年12月に閣議決定された新エネルギー導入大綱によると、今後の導入計画は、2000年目標40万kW、2010年460万kWとされ、1998年6月の通産省長期需給見通しでは、2010年500kWとさらに上方修正された。ただし、2000年における発電モジュール目標コスト(周辺設備含まず)として10~20万円/kW、発電コスト20~30円/kWhも設定されており、目標値達成には相当厳しいものがあると思われる。

より安価な太陽電池製造の可能性を求めて、CVDなどの薄膜製造技術を使ったアモルファスシリコン薄膜型太陽電池の開発が進められている。1998年7月に開催された太陽光発電の国際学会(2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Wien, Austria))では、3層薄膜で単結晶シリコン並みの15%の変換効率を実現したとの報告もあり、将来の大幅なコストダウンが期待されている。

2.2 風力発電

風力発電は第4図⁴⁾に示すように、風力エネルギーをブレードで回転エネルギーに変換し、増速ギアを経由して電力を得るものである。太陽光発電と異なり、1基当たりの発電量が数百kW~1.5MWと大きく、個人住宅よりも事業用に適した発電方式である。しかし、気候や季節により発電量が変化することや、風況、騒音、景観などの点で設置場所に制限があることが課題となっている。

風力発電の導入状況は、第1表¹⁾で示すとおり1996年末で世界で約6200MW(620万kW)に達している。地域別に見ると、アメリカ、ヨーロッパ諸国、インドなどでの発電量が多く、日本は1.4万kW(約70基)ときわめて少ない。地形的に日本国内への設置は必ずしも不適とは言えず、1995年あたりから急激に導入量が増している。先に述べた新エネルギー導入大綱では、2000年で2万kW、2010年で15万kWの導入が計画されたが、1997年で2.3万kWと、すでに2000年目標を上回っていることから、長期需給見直しで2010年30万kWと大幅に目標が引き上げられた。

設備建設コストは、比較的安価な海外(デンマーク、オランダ、ドイツなど)の大型風力発電機を導入することで、かなり低減され、最近の新聞では25~40万円/kWという値が報道されている。ただし、日本では風況のよい場所つまり、常に風が強い所は

第1表 世界の風力発電設備

Table 1 World-wide totalization of wind power generators

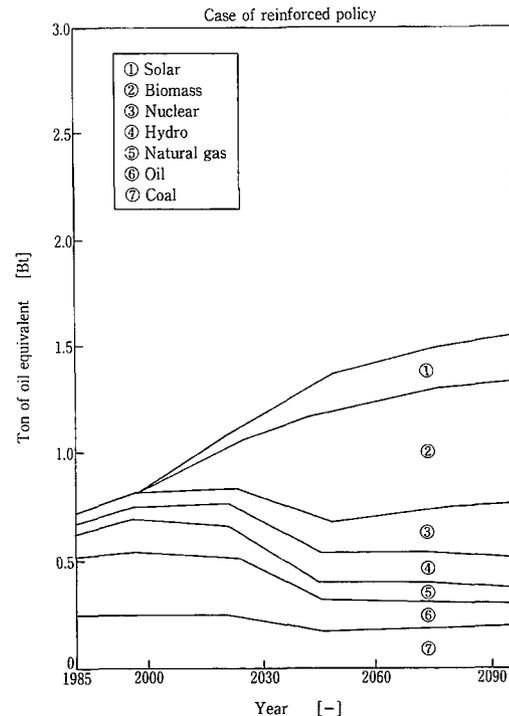
Region	Country	Total scale of power generation (MW)
Europe	Germany	3 384
	Denmark	1 576
	Netherlands	785
	United Kingdom	305
	Spain	264
	Sweden	216
	Italy	105
	France	70
	Greece	28
North America	U. S. A	1 839
	Canada	1 794
	Costa Rica	23
		20
Asia	India	820
	China	57
	Japan	14
Others		58
Total		6 172

電力需要のある場所から離れているため、多額の据付工事費や送電設備費を要することが多く、発電コストを引き上げる要因となっている。風力発電にも通産省の「導入促進対策補助金制度」が適用されており、民間事業では800kW以上の設備に1/3、地方公共団体では1200kW以上の設備に1/2の補助金が支給される。

2.3 バイオマスエネルギー

バイオマス(生物体)エネルギーとは、農林水産資源や有機性産業廃棄物、都市ゴミ、汚泥などの有機物を利用して得るエネルギーである。有機物を燃やすとCO₂が発生するが、利用と同時に同量のバイオマスを育成すればCO₂は固定されるため、大気中のCO₂バランスを崩すことはない。これが再生可能エネルギーと言われる所以である。ただし、太陽光や風力エネルギーと異なり、植林などの人間活動によって再生産環境を維持していかなければならない。

地球上のバイオマス賦存量は約2兆トンで、この内毎年2000億トンが光合成により再生産されている。



第5図 IPCCによる将来の一次エネルギー供給シナリオ
Fig. 5 Scenario of future supply of primary energy by IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change)

この再生産量をエネルギーに換算すると世界総エネルギー消費量の約7倍にもなるが、実際はごく一部が利用されているに過ぎない。いっぽう、IPCC（気候変動に関する政府間パネル）の報告⁵⁾によれば、CO₂抑制政策を強化した場合は、第5図に示したように21世紀後半ではバイオマスエネルギーがエネルギー生産の最大シェアを占めることになる。

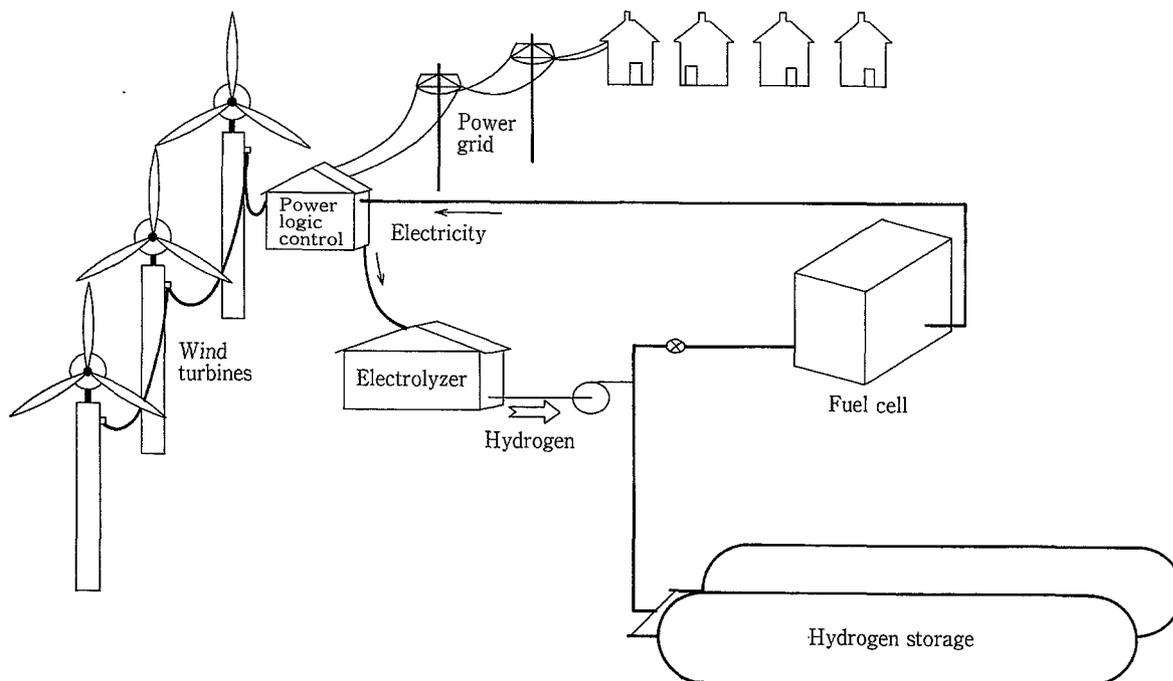
現在、わが国でエネルギーとして利用されているバイオマスエネルギーの大部分は、都市ゴミや産業廃棄物の焼却によるものである。国内の廃棄物発電量は、1995年で56万kWであり、新エネルギー大綱の2000年目標は200万kW、2010年見直し後は500万kWとなっている。諸外国では、農作物を原料とした液体燃料（エタノール等）への転換が大規模に行われている。しかし、バイオマスから得られる液体燃料コストは、化石燃料と比較して高価である。特にわが国では、立地環境から生産量とコストの両面で困難が大きい。そのため、国家としても東南アジアなどバイオ資源の豊富な国との連携を深めつつ、技術開発を進める方向にある。最近、国内のビール

工場で、排水中の有機物を嫌気発酵させて、得られたメタンガスを燃料電池に導いて発電するシステムが相次いで導入された。これなどは、民間レベルで開発された新しいバイオマスエネルギー利用形態として、今後の需要が注目されるものである。

2.4 その他エネルギー（水力・地熱）

その他の再生可能エネルギーとしては、水力、地熱などがある。水力は世界の総発電量の約2割（総エネルギーの6%）を供給しているが、大規模な水力資源は環境や建設コストなどの制約から先進国ではほぼ限界にあり、小規模な建設にとどまるものと見られている。しかし、発展途上国では約2倍の発電量が期待されている。

地熱エネルギー量は、わが国だけでも2500万kWと推定（NEDO）されており、現在の世界および日本の地熱発電量はそれぞれ720万kWと52万kWとなっている。1994年6月の総合エネルギー調査会供給部会中間報告では、2000年目標60万kW、2010年目標は280万kWと設定された。しかし、発電可能地域が限られていることや発電コストの高さ



第6図 風力発電・水素・燃料電池接続型独立給電システム
Fig. 6 Wind, hydrogen, fuel cell isolated power system

(補助金による掘削コスト低減を考慮しても15円/kWh程度)などが障害となり、2010年目標の達成はかなり厳しいと言われている。

3. 再生可能エネルギーを用いた水素利用エネルギーシステム—各国のプロジェクト—

再生可能エネルギーに共通する一次エネルギーとしての問題の多くは、発生量に時間的変動が大きいことと、地域的な偏在にあることが、前章での概観で理解していただけたと考える。この再生可能エネルギーを効率的に利用するために、究極のクリーンエネルギーである水素をエネルギー変換媒体として輸送や貯蔵に用いる二次エネルギーシステムの開発が各国で精力的に推進されている。次にそのいくつかを紹介する。

3.1 U. S. DOE 水素プロジェクト

アメリカでは、1996年に Hydrogen Experts Future 法が制定され、水素の製造、貯蔵、利用等に関する技術開発を促進することになった。U. S. DOE (Department of Energy) は上記の法律のもとに20年ビジョン⁶⁾を策定し、民間企業や研究所、大学に多くの研究補助金を提供して、個別に研究開発を進めている。予算は1998年は16百万ドル (22.4億円)、1999年は24百万ドル (33.6億円) である。これら開発プログラムの中には、次の項目が含まれている。

- ①再生可能エネルギーの導入による水素製造
- ②水素による電力貯蔵および発電システムの開発
- ③都市部における自動車用水素燃料供給システムのデモンストレーション
- ④水素製造コストダウン技術の開発
- ⑤安全性、信頼性ある水素エネルギーシステムの普及に向けた法律や標準規格の整備

②のテーマの中には第6図⁷⁾に示すように、アラスカの村落向けの独立した電力供給システムの開発がある。そこでは、燃料費が高いことや送電設備が完備していないなど、遠隔地特有のエネルギー事情がある。DOE レポート⁸⁾によれば、現在の技術レベルであっても、風力+水素製造+貯蔵+燃料電池(リン酸型)の組み合わせで、ディーゼル発電設備を新設する場合と比較して、運営経費が50%以下に削減できるという予測計算結果が報告されている。今後の技術開発による水素価格のコストダウンで、このシステムは地球上のより広い地域で適用される可能性がある。現実には、エネルギー供給設備の整備されていないインドなど、発展途上国への設置計画が進められている。

3.2 太陽—水素—バイエルン (SWB) プロジェクト

SWB は、1986年に水素エネルギー利用の研究会社としてドイツで設立された。資本金はバイエルン州が70%、BMW、Linde、Siemensの各社がそれぞれ10%出資している。総予算は145百万DM (約120億円) である。このプロジェクトは先のU. S. DOEの場合と異なり、一箇所に個々の単体機器を集合して、システムとして実証しようとするものである。プロジェクト全体の設備概要を第7図⁹⁾に示す。主な設備は次の通りである。

- ①太陽光発電 (受光面積4000 m², Si単結晶, 多結晶等合計372 kW)
- ②水電解水素製造装置 (3基, 低圧アルカリ型, 低圧固体高分子型, 高圧アルカリ型, 各22~25 Nm³/h 水素製造, 100~111 kW)
- ③ガス貯蔵タンク (水素2基計5000 m³, 酸素1基500 m³)
- ④リン酸型燃料電池 (79 kW, 水蒸気リフォーマおよび水素PSA装置による水素供給形式)
- ⑤熱量調整ガス燃焼ボイラー (天然ガスに水素を5~95%混ぜて燃焼)
- ⑥高分子電解質膜燃料電池搭載フォークリフト (10 kW, 8時間連続稼動, 20 Nm³ 水素タンク搭載)
- ⑦自動車用液体水素燃料供給設備 (タンク容量3 m³, 120 L (ガソリン34 L相当) を2.6 minで供給)

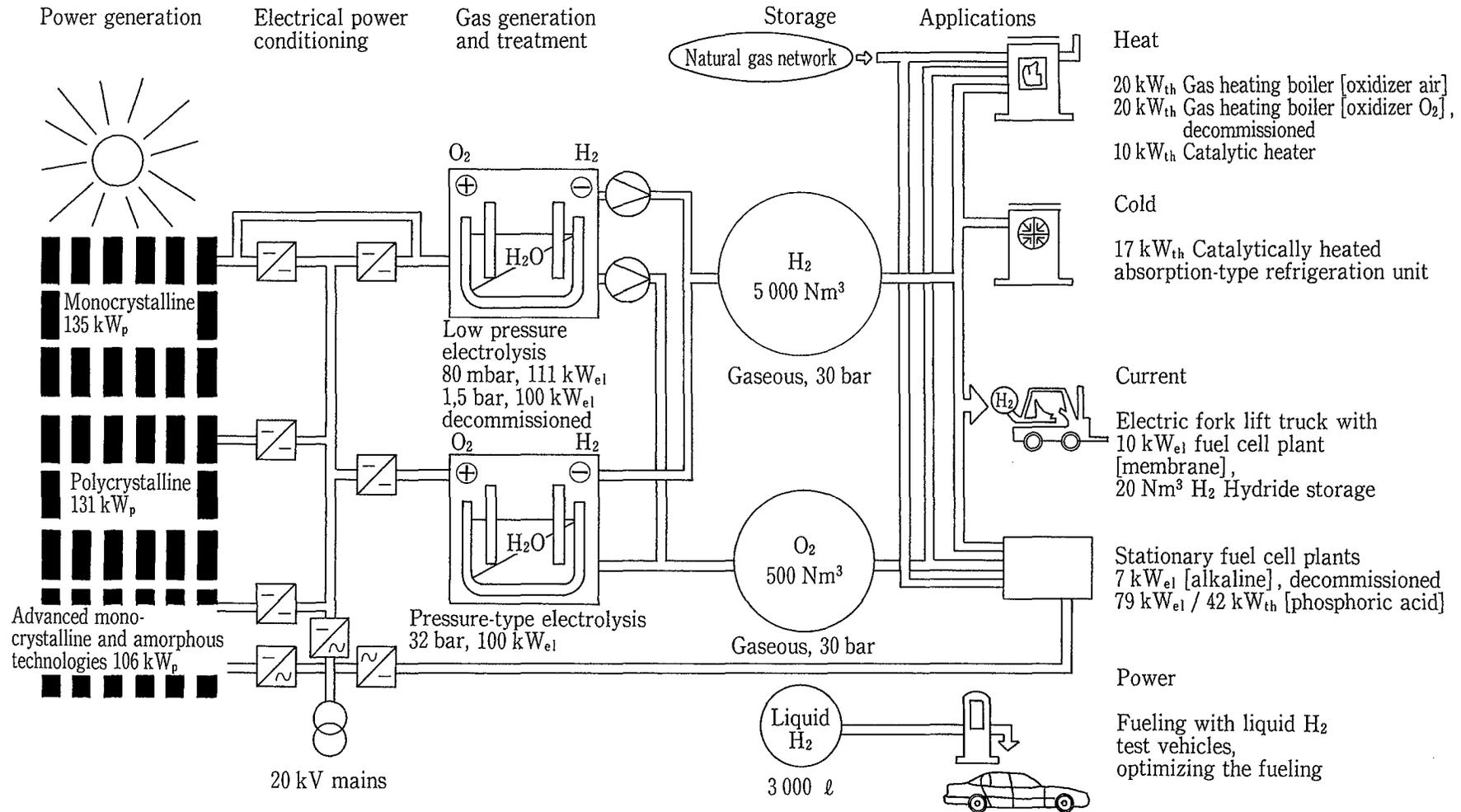
SWBにおける研究の成果として、1999年にはMunich空港内の輸送に、液体水素を燃料とする自動車システムが採用される予定である。

3.3 WE-NET (World Energy Network) プロジェクト

このプロジェクトは、わが国で1993年から2020年までの28年間に1兆5500億円の総研究開発費で実施する大規模なプロジェクトである。再生可能エネルギーに恵まれた地域で、水電解技術によって安価に水素を製造し、需用地へ輸送・貯蔵して燃料ガスや電力として利用することで、世界規模のクリーンエネルギー利用ネットワークを構築することを目的としている。本プロジェクトの詳細は、本誌 Vol. 40, No. 1 (1996) p35-42に記述しているので参照していただきたい。

3.4 その他のプロジェクト

その他、カナダ・ケベック州とEUの間で進行中の「ユーロケベック水力—水素パイロットプロジェ



第7図 SWBプロジェクトにおける太陽光・水素設備概要
 Fig. 7 Outline diagram of solar hydrogen facility in SWB project

第 2 表 再生可能エネルギーを用いた発電のコスト比較

Table 2 Comparison on generation cost of electric power using renewable energy

	Cost of electric power
Photovoltaic power generation	70 - 100 yen/kWh
Wind power generation	16 - 25
Waste power generation	9 - 15
Geothermal power generation	14 - 15
Hydro power generation	14 - 15

note : Current cost of fired power generation is 8 - 10 yen/kWh

クト)¹⁰⁾¹¹⁾ やドイツとサウジアラビア間で進行中の「HYSOLAR プロジェクト」¹⁰⁾¹¹⁾ が規模の大きいプロジェクトとして知られているが、本報では紙面の都合で参考文献の紹介だけにとどめておく。

4. 再生可能エネルギー導入への課題

世界的に莫大な予算を費やして、再生可能エネルギーを用いた一次・二次エネルギーシステムの開発が進められている。ここで改めて、再生可能エネルギー導入への課題を整理し、今後の展望とする。

4.1 経済性

各再生可能エネルギーを用いた発電コストを通産省・総合エネルギー調査会の最新資料¹²⁾等から第2表に示す。表から明らかなように、火力による発電コスト(8~10円/kWh)と比較して、2倍以上のものが大部分を占める。特に太陽光発電は、発電セルの製造コストが高いため、量産や薄膜化による低廉化が必須となっている。風力発電は、事業用電力の売電価格が当面の課題である。これまで電力会社は、風力発電による電力を事業者から購入する場合、発電技術が発展途上段階にあるものとして、販売単価と同一価格(業務用高圧:16円/kWh前後)で購入してきた。しかし、1998年4月以降に設置された風力発電機からの購入価格は、電力会社によって若干異なるものの11.5円/kWh前後と設定され、今後の導入促進に向けて、さらなるコストダウンの努力が必要となっている。

4.2 性能, 安定性

最近の太陽光発電モジュール(単結晶, 多結晶)や風力発電機の耐用年数は、20年程度と見なされており、単体機器としては商品としての完成域に達している。しかし、エネルギー供給の安定性に優れた独立型の二次エネルギーシステムとして導入を促進するには、さらに信頼性ある水素製造技術の確立が求められている。

これまで、水電解による水素製造にはアルカリ水電解法が多用されてきたが、最近ではコストダウンと安定性向上の可能性が高い固体高分子型水電解法に期待が寄せられている。固体高分子型水電解法では、電気分解セル内の電流密度を1.4 A/cm²と、アルカリ水電解法の0.2 A/cm²と比較して7倍も大きくすることができる。その結果、電解槽を約1/7のコンパクトな形にできる。その他、得られる水素の純度が高く、アルカリ塩(25% KOH水溶液)による腐食の問題もないなど、普及への要件を有している。当社ではこの固体高分子型水電解装置をHHOG(High-purity Hydrogen Oxygen Generator)¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾として製品化し、化学工場、半導体工場、発電所(タービン冷却用)などで実用に供しており、エネルギーとしての水素利用分野にも適用すべく、さらなる技術開発に努めている。

4.3 社会制度, 評価方法の整備

再生可能エネルギーの導入に際して、制度的な整備の遅れが障壁となっているケースがわが国ではよく見られる。例えば、風力発電機は構造物としての機長が高いため、現行法下では航空法や自然公園法、建築確認申請などへの対応が必要となる。また廃棄物発電の導入の場合は、都市ゴミや産業廃棄物の遠距離運送やRDF(廃棄物固形燃料)化に対する、政令・条例への対応が必要となっている。国や地方公共団体による規制緩和が望まれている。

また、再生可能エネルギーを含む新エネルギーの導入においては、その公共性から、従来のエネルギーとの比較で、その効果を適正かつ公平に評価する必要がある。その手法として、LCA(Life Cycle Assessment)がある。再生可能エネルギーを最終的に利用するまでの機器製造・転換・輸送などの過程におけるCO₂発生量を考慮して評価するのである。それがひいては、パブリックアクセプタンスへ

超臨界水酸化法の解説

Explanation of Supercritical Water Oxidation



(技)研究開発部
三輪 和也
Kazuya Miwa
佐伯 一丸
Kazumaru Saeki
山下 哲生
Tetsuo Yamashita

当社は米国 Eco Waste Technologies (EWT) 社より超臨界水酸化法 (SuperCritical Water Oxidation: SCWO) に関する技術導入を行った。EWT 社は1994年に SCWO による世界初の商用廃水処理設備を建設し、その技術はスウェーデンの Chematur Engineering 社へも供与されている。本稿では超臨界水の物性、超臨界水酸化法による有機性廃水やスラッジの分解、無害化方法、並びに EWT 社のプロセス、実績について解説する。

Shinko Pantec has contracted with Eco Waste Technologies (EWT) in the United States to transfer SuperCritical Water Oxidation: SCWO technology. EWT built the first commercial waste water treatment plant using SCWO in 1994 and its technology has also been introduced to Chematur Engineering in Sweden. This paper describes characters of supercritical water, organic waste water and sludge treatment method using SCWO, and EWT process and activities.

Key Words :

超 臨 界 水
超 臨 界 水 酸 化
高 濃 度 有 機 廃 水
有 害 廃 棄 物 処 理

Supercritical water
Supercritical water oxidation
High strength organic wastewater
Hazardous waste treatment

まえがき

近年の日本に於ける産業廃棄物の発生量はおよそ4億トンと推定される。その処分方法としては焼却による減容化及び埋立が主流であり、有機性汚泥の一部は海洋投棄も行われてきた。しかし焼却炉から発生したダイオキシンによる汚染が各地で報告され、1996年のロンドン条約改正から有機性汚泥の海洋投棄は全面禁止へと向かうなど、廃棄物問題は日々深刻化している。更に、従来技術では十分に処理できない難分解性有機物質や、有害化学物質を含む廃水、スラッジの発生が増加しており、従来技術からの脱却と同時に、環境に対する負荷がより小さい廃棄物処理技術の開発が強く求められている。

この難問の解決方法として、水を高温、高圧の超臨界状態に保ち、それに有機性廃棄物及び酸素を注入して酸化分解する超臨界水酸化 (SuperCritical Water Oxidation: SCWO) 技術に大きな関心が寄せられている。この技術は

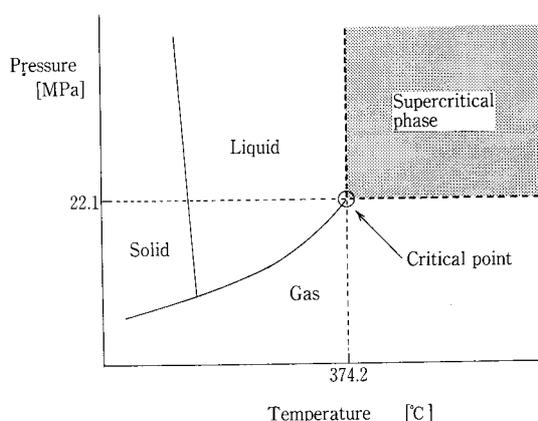
- 1) 短時間 (数分間) の処理により、ほとんど全ての有機物質を二酸化炭素と水に酸化分解可能
 - 2) 排気ガスには NO_x, SO_x, ダイオキシンなど有害成分が含まれない
 - 3) 酸化反応熱を効率的に回収利用することが可能
- などの数多くの優れた特長を有している。そのため1980年代から実用化へ向けての研究が盛んに行われ、1994年には EWT 社により米国テキサス州オースチ

ンのTexaco (現Huntsman)社に、世界初の商用SCWO 廃水処理設備が納入された。本稿では優れた特長を生み出す超臨界水の物性とSCWOの原理について述べ、EWT社の廃水処理プロセスについて解説を行う。

1. 超臨界水の解説

一般的には水の3態として「気体・液体・固体」が知られているが、水を高温(374.2℃以上)、高圧(22.1MPa以上)に加熱、昇圧すると、気体でも液体でもない「第4の相」が出現する。これが「超臨界状態」と呼ばれる状態である。第1図には水の状態図を模式的に示した。温度374.2℃、圧力22.1MPaの点は臨界点と呼ばれ、これは水に固有な物性値の一つである。超臨界状態では水分子が幾つかのクラスター結合を作り、気体状態の分子のように激しく熱運動を行っているものと考えられている。そのため超臨界水は気体並の小さな粘性率と、液体並の分子密度を兼ね備えた、極めて反応性に富む状態であると考えられる。

水の物性は臨界点を超えることにより劇的に変化する。常温での水の誘電率は約80、イオン積(K_w)は約 10^{-14} であるが、通常よく用いられる400~600℃、



第1図 水の模式状態図
Fig. 1 Simplified phase diagram of water

25 MPa 前後の超臨界条件では、誘電率は2前後、 K_w は 10^{-23} 程度まで変化する¹⁾。したがって超臨界水中では非極性の有機化合物が完全に溶解し、逆に極性を有する無機塩類の溶解度は極めて低下する。第1表には超臨界条件下での主な無機塩類の溶解度を示す。無機塩を含む水溶液を超臨界状態にまで加熱、加圧すると、塩類は析出して不均一相を形成する点に注意が必要である。つまり、通常の液体の水は無機塩類や極性化合物のための反応溶媒として用いられている。これに対して、超臨界水は「水」という安全性はそのままに、有機化合物の反応場として極めて優れた要素を有することが分かる。

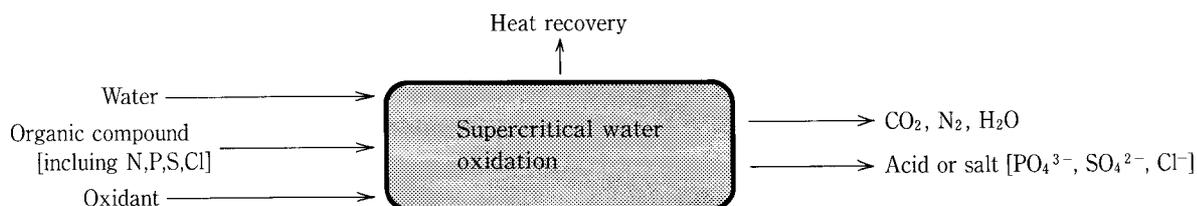
2. 超臨界水酸化 (SCWO) の概念とメカニズム

SCWOとは超臨界水を有機物質の酸化分解の反応場として用いる方法である。SCWOの概念を第2図に示す。すなわちSCWOでは、水と混合された有機化合物は超臨界水による加水分解を受けながら、酸化剤(純酸素、空気、過酸化水素など)により速やかに酸化され、炭酸ガスと水に分解される。また、有機化合物中の窒素(N)は窒素ガスへ、リン(P)、硫黄(S)、塩素(Cl)などヘテロ元素は酸を生成する。

SCWOを有機性廃水・廃棄物処理に応用する場合、次のような利点が挙げられる。

第1表 主な無機塩類の超臨界水への溶解度²⁾
Table 1 Solubilities of several inorganic salts in supercritical water

Compound	Pressure (MPa)	Temp. (°C)	Solubility (ppm)
NaCl	30.0	500	200
NaHCO ₃	29.8	509	86
NaNO ₃	27.6	500	540
KNO ₃	24.8	475	275
KOH	27.7	450	331



第2図 超臨界水酸化の概念
Fig. 2 Conceptual diagram of supercritical water oxidation

第 2 表 有害化学物質の SCWO による分解例³⁾⁴⁾

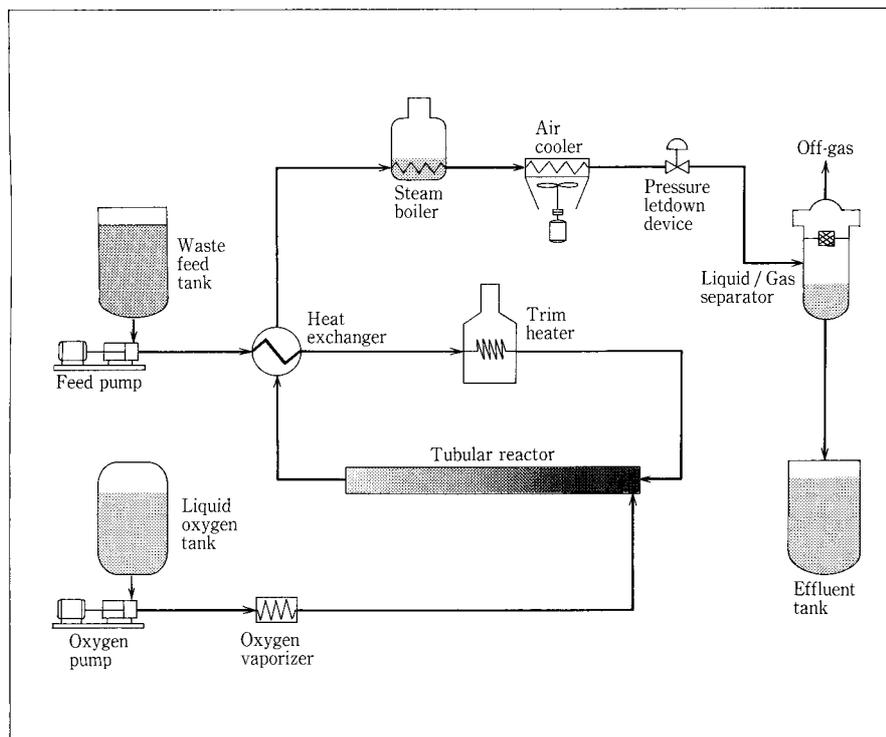
Table 2 Destruction of hazardous chemical compounds with SCWO

Compound	Temp. (°C)	Time (sec.)	Concentration (mg/l)		Destruction Efficiency (%)
			in	out	
GB	450	30	10 000	Bdl	>99.999
VX	450	30	10 000	Bdl	>99.999
Mustard	450	30	10 000	Bdl	>99.999
PCDD	500	50	5.3×10^{-4}	3.1×10^{-6}	99.4
PCDF	500	50	1.4×10^{-4}	7.0×10^{-6}	95.1

Note: Bdl: Below detection limit
 PCDD: Polychlorinated dibenzo-para-dioxin
 PCDF: Polychlorinated dibenzofuran



写真 1 Huntsman プラントの外観
 Photo.1 Overview of Huntsman plant



第 3 図 Huntsman プロセス
 フロー図
 Fig. 3 PFD of Huntsman
 plant

- 1) 焼却に比べて反応温度が低いいため、NO_x、SO_x、ダイオキシン等が発生しない
- 2) 有機性廃水を処理する場合、2次処理なしで直接河川もしくは下水放流可能な処理水質が得られる
- 3) 酸化反応で生じる反応熱を効率的に回収・有効利用できる

また、極めて反応性に富む超臨界水の特性から、通常の方法では分解が困難なダイオキシン、化学兵器（VXガス、マスタードガス）といった有害化学物質でさえ、SCWOでは極めて短時間のうちにはほぼ完全分解可能であることが報告されている。第2表にその実験結果のうち幾つかを例示する。

3. EWT社のプロセス

たとえどんなにSCWOが理想的な廃水・廃棄物処理方法であるとしても、その実用化のためには、高温高压のSCWOプラントを制御する優れたエンジニアリング技術がなければ机上の空論に過ぎない。

次にEco Waste Technologies (EWT)社がHuntsman社に納入した、世界初の商用SCWO廃水処理設備のプロセス、並びにその性能について解説する。

3.1 PFD及びプロセス説明

写真1にHuntsmanプラントの外観を示し、第3図にはプラントのPFDを示す。Huntsman社での被処理水は主にポリオール、アミン、グリコールを含むプロセス洗浄廃水であり、50 000 ppm以上のTOC値を示し、アミン類を最高で5 wt%含む。

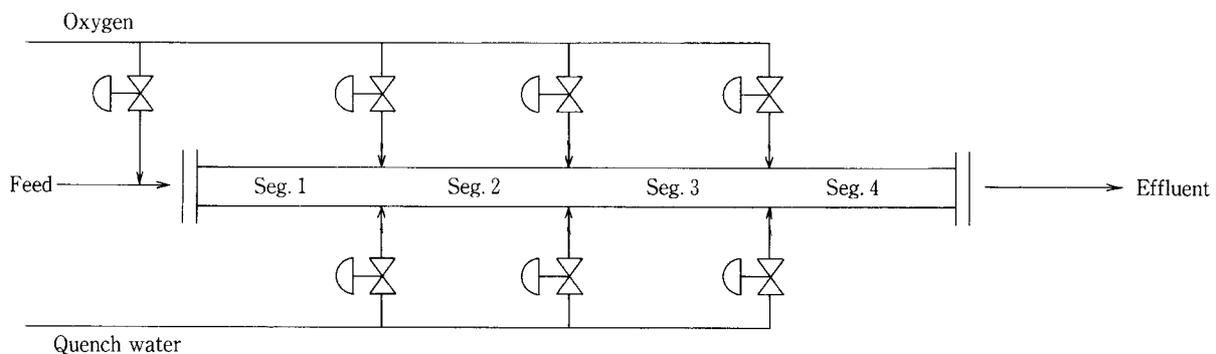
この廃液は有機物濃度10 wt%に濃度調整された後、5 GPMの流量にて反応器へと送られる。被処理液は反応器の熱回収のため二重管式熱交換器のチュー

ブ側を通過し、更にガスヒーターにより反応開始温度まで加熱される。反応器の直前にて酸素が注入され、酸化反応が進行する。反応器は超臨界条件下での過酷な腐食環境に耐えるため、高ニッケル合金が用いられている。反応器からの流出液は熱交換器のシェル側を通過した後、さらに廃熱回収のためにボイラーへと導かれる。Huntsmanにおいては250 psiのスチームが得られ、全熱量のうちおよそ3分の1にも及ぶ熱量をスチームとして回収利用が可能である。ボイラーを通過した流出液はエアクーラーにて冷却され、圧力制御弁にて減圧された後、気液分離装置にてガスと処理水に分離される。

3.2 温度制御方法

実用プラントにおいては、高い分解率を得るために出来る限り反応温度を高く保ち、しかも設計温度を超えないように制御することは極めて重要な要素である。反応温度は被処理液の有機物濃度や反応開始温度により変化するが、EWT社では第4図に示した反応器の数カ所に酸素及び冷却水（Quench Water）の注入口を有するMulti-Stage型反応器を開発することで制御を可能にした⁵⁾。

この反応器は酸素及びQuench Waterの注入口により、幾つかのセグメントに分けられている。反応器へと被処理液が送られると、まず最初に反応を開始するために必要な量の酸素が注入される。以降の注入口においては、一定量の酸素をQuench Waterと同時に注入する。これにより反応器の温度を運転温度の最高値付近に保つことが可能である。各々の注入口を最適な位置に設置することで、ある点にて注入された酸素は次の注入口に到達するまでに全て消費され、かつ酸素不足による反応温度の低



第4図 Multi-stage型SCWO反応器
Fig. 4 Multi-stage plug flow reactor

第3表 デモンストレーション運転での水質分析結果

Table 3 Selected results from the May 1994 demonstration run

Parameter	Contract limit	Detection limit	Sample
Alkalinity, Total as CaCO ₃	—	10	11 400
Bicarbonate, Total (HCO ₃)	—	10	13 900
Carbonate, Total (CO ₃)	—	1	20
COD	267	2	16
Ammonia	20	0.01	2.7
Nitrate	—	0.5	6.4
pH	6-9	0	7.5
TDS	—	1	130

*All values shown in ppm except pH

第4表 デモンストレーション運転での排出ガス分析結果

Table 4 Exhaust emissions from the May 1994 demonstration run

Parameter	Test 1	Test 2	Test 3
NOx (ppmvd)	0.8	0.1	0
CO (ppmvd)	65	52.5	61
O ₂ (%)	8.75	11	9.38
CO ₂ (%)	25.0	25	25
THC (ppmvd as Methane)	237	168	205
SO ₂ (ppmvd)	0.1	0.1	0.15
NH ₃ (ppmvd)	8.9	8	5.7
O ₃ (ppmvd)	0.48	0.76	0.33
Moisture (%)	11.28	10.92	7.34

下を防止することも可能である。

3.3 Huntsman プラントの性能

3.3.1 処理水質

SCWO による処理水は極めて良好な水質を示し、オースチン市の公共下水へ直接放流される他、一部は再利用が可能である。第3表には本格操業にさきがけて行われたデモンストレーション(1994年5月)で得られた処理水の水質を示す。重炭酸塩(HCO₃)の濃度が高いのは処理水が有機物の酸化で生じた炭酸ガス(CO₂)で飽和しているためであり、水質分析前に十分に時間をかけて脱ガスを行えば濃度は低くなるものと考えられる。

この処理水のCODは僅かに16ppmであった。SCWOによる酸化分解過程では、様々な有機化合物より反応中間体として酢酸が生成し、それが比較的難分解性で処理水中に残留しやすいことが明らかにされている⁶⁾。そこでこのCOD値が全て酢酸に由来するものと仮定すると処理水のTOCは6ppmとなり、TOC除去率は実に99.988%に達している。

窒素成分に関しては、アンモニア濃度は2.7ppmと、許容値である20ppmよりも遥かに小さいものであった。さらに硝酸性窒素の濃度も6.4ppmと低

いものであり、一般的な許容レベル以下であることが分かる。

3.3.2 排出ガス

Huntsman 社はそのデモンストレーション運転中に、包括的な排出ガス分析を行い、SCWOの排出ガスの評価を行った。その結果を第4表に示す。

排出ガスの主成分は炭酸ガス、酸素、及び水分である。酸素は酸化反応を促進するために若干過剰量が注入されるため、排出ガス中の濃度はおよそ10%であった。炭酸ガスの濃度が25%になっているのは、分析機器の測定限界によるものであり、実際には80%近くが炭酸ガスである。

一酸化炭素濃度は50~60ppm程度、炭化水素濃度は200ppm前後と比較的大きい値を示したが、これらはHuntsman社における排出ガス成分目標値を満足するものであった。さらに、これらは最適な操業条件が確立される前のデモンストレーション運転によるものであって、安定な操業状態ではいずれも0~50ppmの低濃度を示すことが明らかにされている。

また、当初より予想されたように窒素酸化物及び硫黄酸化物濃度は最大でも0.8ppmであり、燃焼法に比べ格段にクリーンな排出ガスであることが伺える。

4. その他のEWT社の活動・研究内容

4.1 パイロットプラント

EWT社はテキサス大学オースチン校(The University of Texas at Austin; UT)にパイロットプラントを建設し、Huntsmanプラントの設計のためのデータを得るなど、UTのGloyna教授らと共同的に様々な実験・研究を続けている。写真2にはそのパイロットプラントの全景を示す。この装置の最大処理量はおよそ1GPMであり、最高で10%程度のSSを含むスラッジを処理することが可能である。EWT社では工場廃水や下水汚泥など、数多くの廃水・スラッジ処理実験の経験を有している。一例として、近年EWT社にて行われた実験のうち

第 5 表 EWT 社での近年の実験例および結果
Table 5 Recent pilot plant experiences of EWT

Waste stream	Contaminant	Concentration in feed (ppm)	Destruction (%)	Duration (Days)
Organic-laden wastewater	TOC	50 000	99.9	3
Municipal sludge	TOC	22 380	99.9	1
	TS	66 850	71.7	
Refinery sludge	COD	68 949	97.1	1
	TS	31 715	50.5	
Paper mill sludge	COD	54 732	99.9	2
	TS	33 353	57.8	
Paint sludge	COD	>500 000	99.9	1
Mixed solvents	COD	412 600	99.6	1

幾つかを第 5 表に示す。いずれの実験においても、従来の方法では達成困難な高分解率が得られていることが分かる。また、EWT 社は UT 以外にも米国の国立研究機関 (Los Alamos National Laboratory 等) と共同研究、情報交換をするなど、商用機開発のための更なる改良、改善に取り組んでいる。

4. 2 ヨーロッパにおける活動

EWT 社の技術は当社のみならず、スウェーデンの Chematur Engineering (Chematur) 社へも技術提供されている。Chematur 社はスウェーデン、イギリス、米国などに活動拠点を有し、エタノール、アミン、火薬製造プラントなどのプロセスエンジニアリングを手掛けている。SCWO に関する活動は 1995 年の EWT 社からの技術導入に始まり、1998 年 2 月にはスウェーデン国内にパイロットプラントの建設を完了した。Chematur 社のパイロットプラントは最大 225 kg/h (1GPM) の処理能力を有し、廃水、スラッジ、高濃度有機廃水、及び高濃度の塩類を含む廃水の分解実験が行えるように設計されている。

現在 Chematur 社では、スウェーデン国内の化学工場廃水の分解実験を行っており、将来的には広くヨーロッパ各国の企業、自治体からの廃水やスラッジをテストする予定である。

5. 技術課題

前述のように極めて優れた特長を有する SCWO であるが、超臨界水の物性に由来する幾つかの技術的困難、課題点があり、中でも無機塩の析出と材料の腐食が主要な問題として挙げられる。

上記第 1 章にて解説したように、超臨界水に対する無機塩の溶解度は事実上 0 になるため、廃水やスラッジに含まれる塩類が反応器内に析出し、管内の閉塞を引き起こす危険性がある。これを避けるため

に、反応器の一部を臨界温度以下に下げて塩類を溶解させる方法や、反応器の壁面より超臨界水を注入し、塩類の付着を防止する方法などが考案されている⁷⁾⁸⁾。EWT 社においても独自の方法により反応器の最適構造を研究しており、将来的には数%の塩類を含む廃水の処理を目標としている。

また、高温高压を用い、しかも溶存酸素量の大きい反応器内は極めて厳しい腐食環境にさらされる。

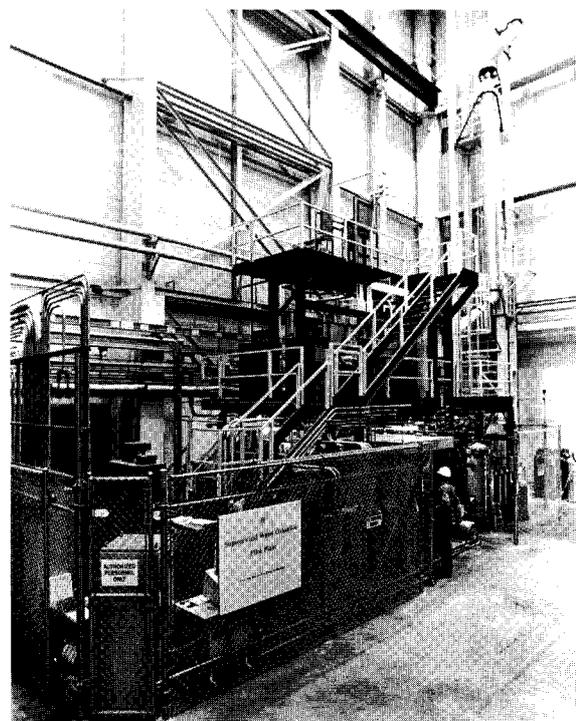


写真 2 パイロットプラントの全景
Photo.2 SCWO pilot plant at The University of Texas at Austin

しかも反応性に富む超臨界水の物性は、特に塩素が共存する際に従来の知見を越えた劇的な腐食作用を示すことがある。

一般的に、反応器には応力腐食割れの危険性からステンレスは採用されず、高ニッケル合金が使用される。Huntsman プラント設計のため EWT 社において腐食テストを行ったところ、比較的腐食成分(酸、ハロゲン)の含有量が少ない Huntsman 社の廃水でさえ、通常は極めて耐食性に富む Hastelloy C-22 を著しく腐食することが明らかになった。そのため EWT 社では他の材料を採用することで反応器の腐食を防止した。しかしながら、現段階では高濃度のハロゲン元素を含む廃水を処理することは難しく、更なる材料と最適構造の研究が必要である。

む す び

超臨界水の特性と、超臨界水酸化法(SCWO)による廃水処理の実例を解説した。SCWO では、超臨界水の物性を利用することで、難分解性有機化合物や有害物質でさえも短時間で分解、無害化が可能である。

その反応熱は効率的に回収が可能であり、処理水質、排出ガスとも極めてクリーンなものである。こ

の事実は、既存のエネルギー大量消費型の廃棄物処理方法からの脱却と、環境親和性の高い廃水・廃棄物処理が可能となることを示している。多種多様の廃水やスラッジを SCWO で処理するためには、幾つかの問題点を解決するために更なる改良、研究が必要であろう。しかし、SCWO が決して実現不可能な技術ではないことは、Huntsman 社の例からも明らかである。今後の技術開発にともない、SCWO はさらに注目を集める技術となることが予想される。

【参考文献】

- 1) Shaw, R. W. et al.: Chem. and Eng. News, Vol. 69, No. 51 (1991), p. 26.
- 2) Gloyna, E. F. et al.: Env. Prog., Vol. 14, No. 3 (1995), p. 182.
- 3) Blaney, C. A. et al.: ACS Symp. Ser., No. 608 (1995), Chap. 30.
- 4) Downey, K. W. et al.: ACS Symp. Ser., No. 608 (1995), Chap. 21.
- 5) 国際特許出願 PCT/US95/04017.
- 6) Li, L. et al.: Water Env. Res., Vol. 68, No. 5 (1996), P. 841.
- 7) 大江太郎ほか: 造水技術 Vol. 23, No. 1 (1997), p. 45.
- 8) Rousar D. et al.: US DOE Rep. (1995), p. 13

連絡先

三 輪 和 也	技術開発本部 研究開発部	佐 伯 一 丸	技術開発本部 研究開発部 参与	山 下 哲 生	技術開発本部 研究開発部
TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525	
FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504	
E-mail k.miwa@pantec.co.jp		E-mail k.saeki@pantec.co.jp		E-mail t.yamashita@pantec.co.jp	

下水汚泥の浮上濃縮の予測と改善手法に関する研究

PREDICTION AND IMPROVEMENT OF CONCENTRATION OF ACTIVATED SLUDGE IN FLOTATION



(環)技術部計画第2課
平井孝明
Takaaki Hirai

浮上濃縮機構のシミュレーションモデルを構築し、そのモデルを用いて実験的に求め難い各因子が濃縮汚泥濃度に与える影響について検討を行ない、濃縮メカニズムの解明を試みた。その結果、フロスは気固比、固形物負荷およびSVIに強く影響を受け、有効応力や透水係数等その他因子による影響は少ないこと、実機では掻取機による攪乱作用によりフロス濃度が低下すること、浮上濃縮過程は圧密過程と云うよりむしろ気泡の挙動過程であると云えること、等が明らかになった。

Based on theoretical consideration, a simulation model of flotation of waste activated sludge is presented. Using this simulation model, effects of influential factors on froth concentration, which have been hardly investigated by experiments, are discussed and optimum conditions in designing and operating for current flotation plants are indicated. Results of this simulation show that the concentration of froth is influenced tremendously by Solid-loading rate, Air-Solid ratio, and SVI but little by the coefficient of permeability, the effective pressure, the transmission proportion of effective pressure, the thickness of froth and hydraulic pressure in the froth. Comparison of results of the calculation with those of the experiments indicates that the solid concentration decreases by the affection of devices such as collecting device and is influenced stronger by the change of gas fraction than of the effective pressure because thickening of the solids finishes almost in the lower layer of the froth.

Key Words :

浮上濃縮	flotation (thickening)
余剰汚泥	activated sludge
シミュレーションモデル	simulation model
フロス濃度	solid concentration

まえがき

近年、汚泥の有機物含有率等の増加に伴い重力濃縮過程における濃縮効率の低下が問題となり、機械濃縮法が採用されている。その中でも浮上濃縮法は、他の処理法に比べ比重が1ないし1より小さい懸濁物質でも除去できる特長を有しているため、余剰汚

泥のような難濃縮汚泥の濃縮に多用されている。

浮上濃縮法は汚泥に気泡を付着させて見掛け比重を液相のものよりも小さくすることにより分離濃縮する方法で、汚泥性状、操作因子、気・固・液三相間の相対運動などが複雑に関与する物理・生物・化学過程である。現在までに、それらに関する研究も

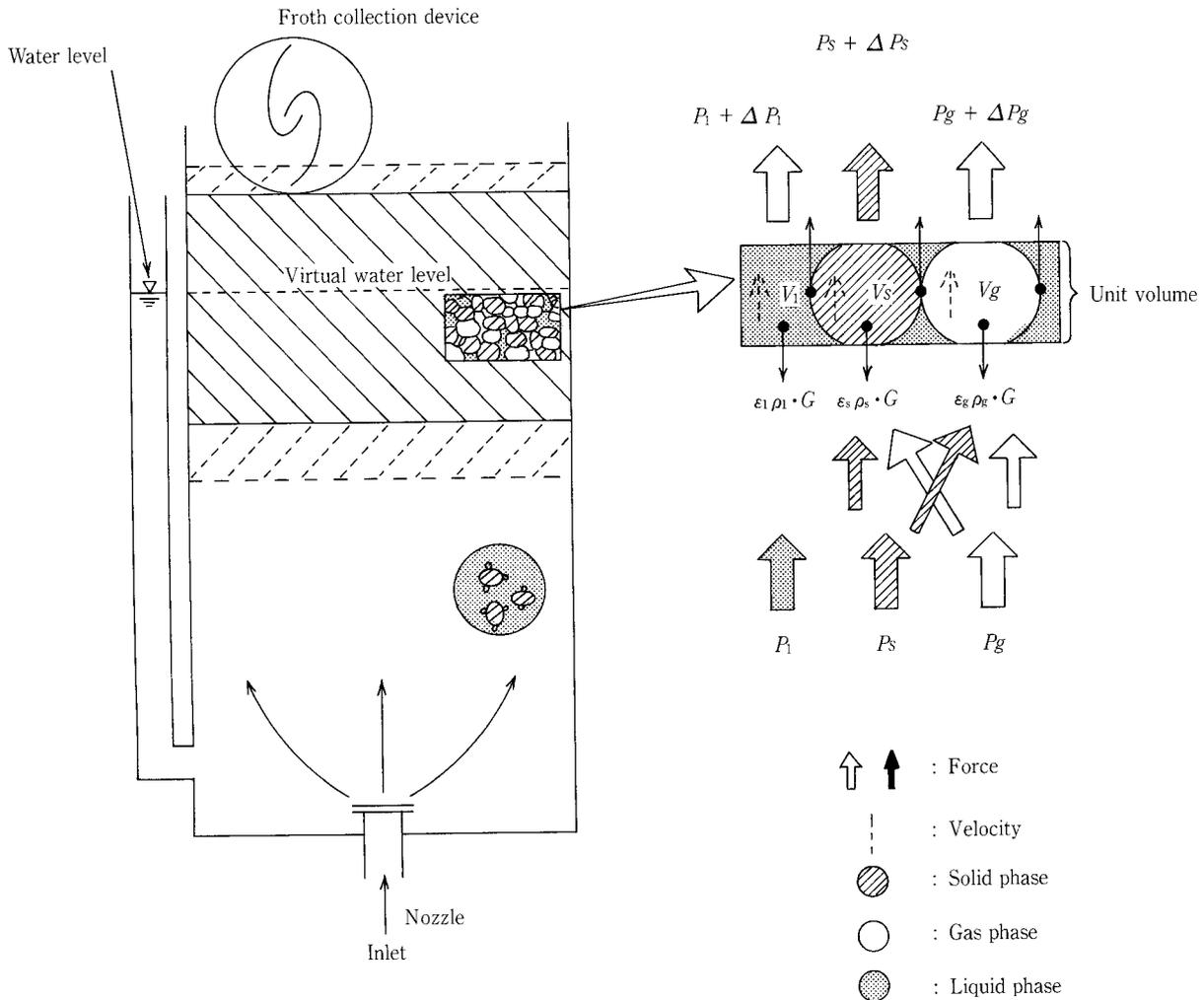
数多くなされているが、これら研究の大部分は実験的なもので、操作因子である気固比や固形物負荷等いくつかの操作変数と分離濃縮効果の関係を議論する程度に限られており、浮上分離濃縮機構の解明が十分になされているとは云えない。

本論文は、加圧浮上分離濃縮機構の解明の一環として、浮上濃縮過程のモデルを構築し、このモデルを用いてシミュレーションを行う際に必要な条件および濃縮機構に関する基礎関係式や実験式を提示し、また、実際にシミュレーションを用いて実験的に求め難い各因子毎の浮上濃縮効果に与える影響および実装置との差異について検討し、浮上濃縮分離装置の改善に貢献することを目的とする。

1. 浮上濃縮機構のモデル化

浮上濃縮機構は、第1図に示すように原理的には

固相（湿潤状態での汚泥）、気相（気泡）、液相（水）の三相から構成される混合流体の運動であるためこの系において、汚泥粒子（固相）の水中重量、汚泥粒子間接触による有効応力、気相による浮力、間隙水が圧密により下方に流れる際に固相に対して作用する流体粘性力、間隙水が気相に対して相対運動するときに気相に作用する応力、およびフロス層内の気泡径がある程度以上となると気泡も有効応力を伝達しようとした報告¹⁾に基づいた汚泥粒子に挟まれている気泡の変形分による有効応力の代替的伝達分の力が作用し、これらの応力の総力が釣り合っていると考える。厳密には、上述の諸力のほかに気・固・液相間の運動による慣性力も存在しているが、各相のレイノルズ数は1より十分小さく慣性項を無視できるため、無視するものとする。



第1図 浮上濃縮の模式図
Fig. 1 Concept of flotation thickening

また、仮定として

- 1) 汚泥性状は均一である。
- 2) 汚泥粒子および液体の圧縮は無視できる。
- 3) 汚泥粒子の濃縮と液体の排出は一軸的に行われる。
- 4) 各相のレイノルズ数は慣性を無視できるほど小さい。
- 5) 汚泥の各相間の相対速度は、汚泥全体の移動速度に影響されない。
- 6) フロス層表面まで、液体は毛管現象により引き上げられる。

をもとに連続式および運動方程式よりモデル式を導く。

連 続 式

$$\text{液 相 : } \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial t} + \frac{\partial V_l}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$\text{固 相 : } \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial V_s}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

$$\text{気 相 : } \frac{\partial C_g}{\partial t} + \frac{\partial N_g}{\partial x} = f(x, t) \quad (3)$$

$$\varepsilon_g = C_g \frac{RT}{P_a + P_o} \quad (4)$$

$$N_g = C_g v_g \quad (5)$$

$$V_l = \varepsilon_l v_l \quad (6)$$

$$V_s = \varepsilon_s v_s \quad (7)$$

$$V_g = \varepsilon_g v_g \quad (8)$$

$$\varepsilon_s + \varepsilon_l + \varepsilon_g = 1 \quad (9)$$

ここに、

- ε : 体積分率
- V : 体積速度
- v : 実速度
- l, s, g : 添字で、それぞれ液、固、気相を示す。
- C_g : 汚泥単位体積当りの気相分の質量
- N_g : 単位水平面当りの質量速度
- $f(x, t)$: 汚泥単位体積当りのガス発生速度
- R : 気体定数
- T : 絶対温度
- P_a : 水圧

P_o : 表面張力による気泡内圧力

x : 座標軸 (鉛直上向き)

t : 時間

である。

運動方程式

$$\text{全 体 : } \frac{\partial}{\partial x} (P_l + P_s + P_g) + \{ \varepsilon_s (\rho_{sw} - \rho_l) + \varepsilon_g (\rho_g - \rho_l) \} g = 0 \quad (10)$$

$$\text{液 相 : } \frac{\partial P_l}{\partial x} - \frac{\mu}{K} \left\{ \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_s + \varepsilon_g} \left(V_l - \frac{\varepsilon_l V_s}{\varepsilon_s} \right) + \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_s + \varepsilon_g} \left(V_l - \frac{\varepsilon_l V_g}{\varepsilon_g} \right) \right\} = 0 \quad (11)$$

$$\text{固 相 : } \frac{\partial P_s}{\partial x} - \frac{\mu}{K} \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_s + \varepsilon_g} \left(V_l - \frac{\varepsilon_l V_s}{\varepsilon_s} \right) - G(\varepsilon_s) \left(V_g - \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_s} V_s \right) + \beta \varepsilon_s (\rho_{sw} - \rho_l) g + (1 - \gamma) \varepsilon_g (\rho_g - \rho_l) g = 0 \quad (12)$$

ここに、

P_l : 過剰間隙水圧

P_s : 有効応力

P_g : 気相が伝達する応力

ρ_{sw} : 固相湿潤密度

ρ_l : 液相の密度

ρ_g : 気相の密度

μ : 液相の分子粘性係数

K : 透水係数

$G(\varepsilon_s)$: 気、固相間の相対速度を応力変換する関数

β, γ : 有効応力の固相および気相の負担比率を示す係数

である。

また、気相の運動方程式は、全体の式より固相及び液相分を差し引いたものとなる。

次に仮定として、

- 7) 固、気相間の相対速度は無視できるほど小さい。
- 8) 気泡表面の粘性抵抗は気泡が十分小さいので固体壁についてのもと同である。

とし、非定常流の考え方を適用する。

式(3)に式(4)および式(5)を代入した式と、式(1)、(2)との和をとり、式(9)を適用した式を、数値計算の便宜のため固相分の質量を基準とした座標 (w, t) に変換し、仮定7)および時間による水圧の変化割

合は、汚泥によるガス発生速度に比べ無視できる程小さいという事実、およびガス発生速度はある特定の汚泥塊では、フロス下端に付着した後（フロス形成後）の経過時間 t のみの関数として扱ってよいことなどを考慮し、非定常モデルの基礎式 (13), (14) が導かれる。

$$V_s = \varepsilon_s \int_0^w \frac{1}{\varepsilon_s \rho_{sw}} \frac{RT}{P_a + P_g} g(t') dw - \frac{K}{\mu} (\varepsilon_s + \varepsilon_g) \left[\varepsilon_s \rho_{sw} \frac{\partial P_s}{\partial w} + \beta \varepsilon_s (\rho_{sw} - \rho_l) g \right] + (1 - \gamma) \varepsilon_g (\rho_g - \rho_l) g \quad (13)$$

$$\frac{1}{\rho_{sw}} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \varepsilon_s^2 \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{V_s}{\varepsilon_s} \right) = 0 \quad (14)$$

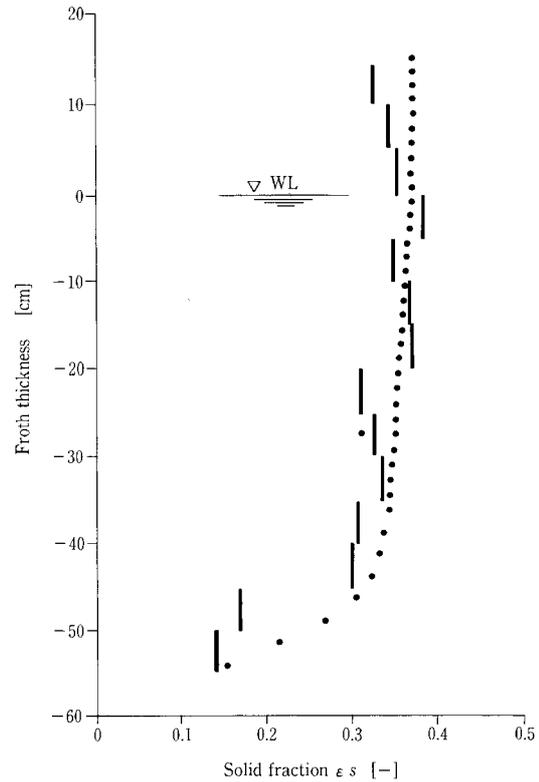
また、数値計算に際しては、楠田ら²⁾の表現方法と同様に、固相に作用する有効応力は固相分率そのものが有効応力に及ぼす影響の方が、固液相間の相対速度等による影響分よりはるかに大きいことより、

$$\frac{\partial P_s}{\partial w} = \frac{dP_s}{d\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial w} \quad (15)$$

と表し、式 (15) を用いて、モデル式を差分化し数値シミュレーションを行う³⁾。

2. シミュレーションの結果および考察

モデルのシミュレーション結果の一例を第2図に示す。図中のプロットは搔取りを連続的に行うとして境界条件を定め、定常状態に達したときの固相（湿潤汚泥）分率の鉛直分布を示したものであり、縦軸の0点は水面（仮想水面）位置を、横軸は固相分率を示す。計算に用いた値は、パイロットプラントによる実測値⁴⁾（第1表, Run）を使用し、図中の実線はその実験における実測値を示す。固相分率は下端より鉛直上方に向かうにしたがい増加するが、フロス層下部の約10 cmは変形が大きく構成則が異なっている。これは、汚泥にはある程度塑弾性的性質があるため、汚泥がフロス下端に着き互いに接触し始めても汚泥の変形が大きく力学的に一義的な関数となるまでにある程度の時間を要するためと考えられる。計算結果と実験結果を比較すると、実測値の方に多少のばらつきがあるが、全般的によく合っており、本モデルは現象をよく再現しうることが解る。図中、計算結果では上方に向かうにしたがい徐々



第2図 固相分率のフロス鉛直分析
Fig. 2 Vertical distribution of solid fraction

に圧密が進行し、固相分率が増加しているのに対し、実測値ではフロス層上部において固相分率が低下している。固相分率の低下は、ここで仮定した条件下では物理的に生じえないことから別の外的要因が作用したものと考えられる。この外的要因として、フロスの搔取り以外には考えられず、本パイロットプラントにおけるフロスの搔取りは固相分率を低下させることが解る。この固相分率の低下は、最終的には液相分率の増加につながり、ひいてはフロス濃度の低下となる。浮上濃縮設備においては、フロスの搔取りは最終過程であり、最終過程での濃度低下は設備全体の性能に影響を与える。したがって、搔取り時にフロス層の攪乱による間隙水の上方への移動をいかに低めるかが、今後の実装置の設計上の課題となる。

3. 濃縮に係わる因子の検討

浮上濃縮機構は多数の因子が複雑に関連しているため、ある特定の因子のみが、濃縮汚泥濃度に与える影響を実験的に求めることは非常に困難である。本報では浮上濃縮に作用する因子として、操作因子 (A/S , Ls)、汚泥性状に係る因子〔汚泥性状に起因する因子 (K , P_s , β , γ , $g(t')$) および汚泥固有の性状を示す因子 (ρ_{sw} , ρ_{sd} , α)〕、フロス厚および水

圧について、第1表の基本数値欄に示す数値を基準値とし、ある因子のみを変動させたときの濃縮乾燥汚泥濃度（以下フロス濃度） C_s に与える影響について検討する。

3. 1 操作因子 (A/S , L_s)

実装置で用いられる A/S は通常、設備運転の設定値としての A/S が用いられ、実際にフロス内に実存する A/S とは区別する必要がある。ここでは

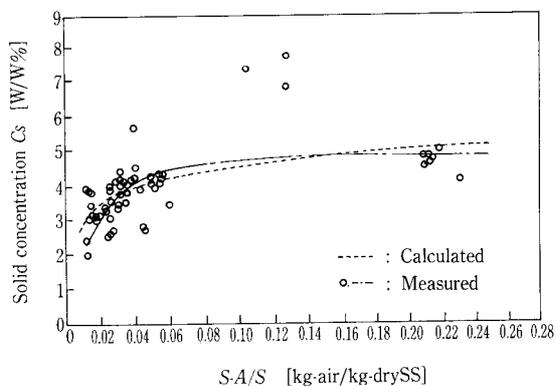
設定条件としての A/S を $S-A/S$ 、フロス内に実存する A/S を $R-A/S$ として扱うものとする。この $S-A/S$ と $R-A/S$ の関係は装置の構造等に左右されるものと考えられるが、ここでは、パイロットプラント実験⁴⁾による実験式

$$R-A/S = 3.93 (S-A/S)^{-0.32} \quad (16)$$

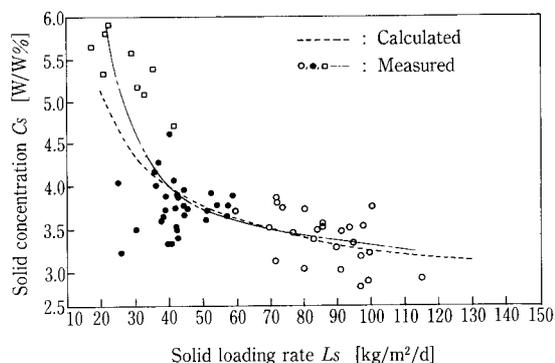
第1表 実験結果及び計算基本数値

Table 1 Conditions and standard values for calculation

Symbol	item	unit	Values	
			Run	standard for calculation
μ	Viscosity	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.001	
R	gas constant	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	286.8	
g	gravitational acceleration	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	9.8	
P_{ao}	atmospheric pressure	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	101 300	
$P_{\sigma\sigma}$	surface tension	$\text{N} \cdot \text{m}$	720	
ρ_l	density of liquid phase	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1 000	
ρ_g	density of gas phase	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.29	
$g(t')$	as production rate	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	when $t' < Ta$, $g(t') = 0.13/Ta$ $t' \geq Ta$, $g(t') = 0$	
Ta	O_2 depletion time	sec	10 800 (3 hr)	
Tf	froth collecting interval	sec	600 (10min)	
$\beta(\gamma)$	transmission ratio of effective pressure	—	$\beta = \epsilon_s / (\epsilon_s + \epsilon_g)$ $\gamma = \epsilon_g / (\epsilon_s + \epsilon_g)$	
K	coefficient of permeability	m^2	$1.84 \times 10^{11} [\epsilon_s \beta (1 - \epsilon_l)^{-2}]^{0.927}$	
P_s	effective pressure	Pa	$2.57 \times 10^3 (1 - \epsilon_l - 0.165)^{2.97}$	
L_s	solid loading rate	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	139.6	100
$S-A/S$	air-solid ratio (setting value)	$\text{kg Air} \cdot \text{kg SS}^{-1}$	0.0279	0.02
$R-A/S$	air-solid ratio (real value)	$\text{kg Air} \cdot \text{kg SS}^{-1}$	0.0141	$3.93(S-A/S)^{0.32}$
T	temperature	$^{\circ}\text{K}$	298	293
ρ_{sw}	wet solid density	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1 667	1 667
ρ_{sd}	dry solid density	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1 030	1 030
α	volumetric ratio of wet and dry solid	(—)	21.75	21.75



第3図 気固比とフロス濃度との関係
Fig. 3 Relationship between $S-A/S$ and C_s

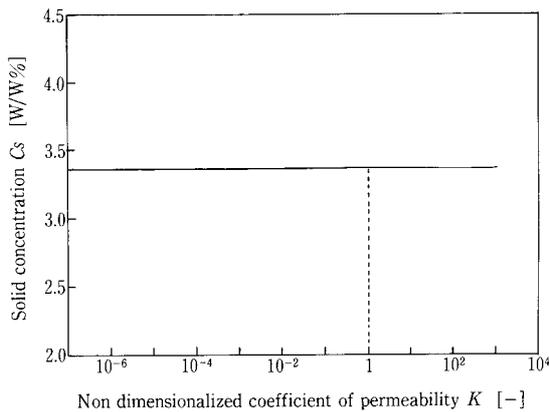


第4図 固形物負荷とフロス濃度との関係
Fig. 4 Relationship between L_s and C_s

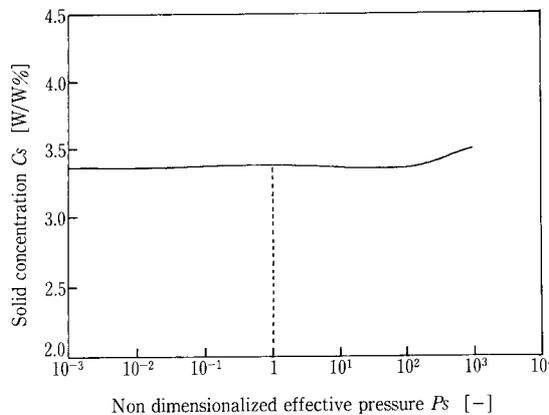
を用い計算を行うものとする。

第3, 4図はそれぞれ $S-A/S$ および固形物負荷 L_s を変化させた場合の C_s の変化を示したものである。図中の点線 (.....) は計算結果, $\circ \bullet$ 点および一点鎖線 (---) は, 実測値⁵⁾⁶⁾を引用したものである。

第3図より, $S-A/S$ 値が比較的小さい (0.04以下) ところでは, 実測値および計算値とも, $S-A/S$ 値が大きくなるにしたがいフロス濃度 C_s も増加している。これは, 気泡量の増加による浮力の増加および気相分率の増加による液相分率の低下が主因である。ただし, $S-A/S$ 値が0.04を超えると, C_s はほぼ横這いとなっている。これは, フロス層内にいる程度以上気泡量が増加すると気泡の抜けが発生しているためと考えられる。つまりフロス層内にある程度気泡量が増加すると, 気泡間の距離が短くなり, 系の表面自由エネルギーの減少つまり安定状態への移行が進み易くなり, その結果, 気泡は合体を繰り返



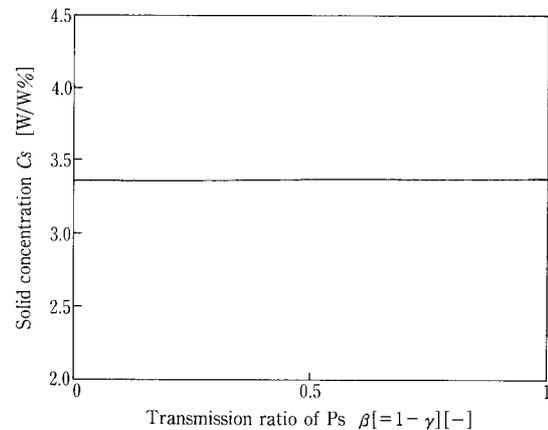
第5図 透水係数とフロス濃度との関係
Fig. 5 Relationship between K and C_s



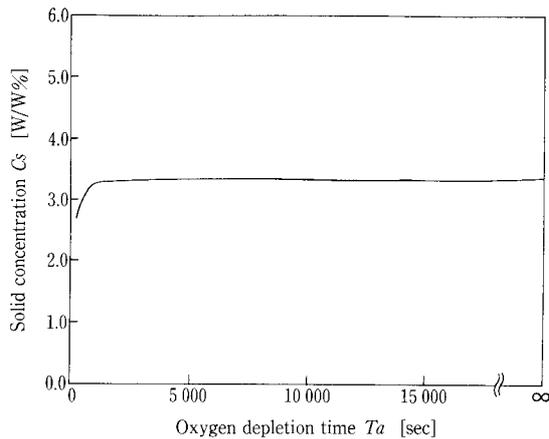
第6図 有効応力とフロス濃度との関係
Fig. 6 Relationship between P_s and C_s

返し, 気泡がある径以上となると気泡の浮力が, 気-固間の界面張力を越え, 気泡の抜けが起こるものと考えられる。気泡の抜けがないとした場合には, フロス層は最終的には, 固相と気相とのみにて構成され, その時のフロス濃度は7.43% (基本数値で算出) となる。これらのことより, フロス層内に保持される A/S の値には限界があり, その限界点はフロス掻取りおよび気, 液, 固相間の界面張力に左右され, フロス到達濃度は, 最高値 (理論値) に比べかなり小さくなる。このことは, $S-A/S$ 値がある値を超えるとフロス濃度はほとんど変化しなくなるという野中⁷⁾および Krofta と Wang⁸⁾らの研究結果とも一致する。また, 空気量 ($S-A/S$) を必要以上に増加させた場合, 液面下の濃度は低くなる傾向になったとした東京都の調査結果⁹⁾は, このフロス層よりの気泡の抜けによる攪乱が原因であると考えられる。

L_s の変化 (第4図) では, 計算値, 実測値とも L_s 値の増加にともないフロス濃度 C_s は低下する。 L_s 値に対する C_s の変化割合は, 計算値, 実測値とも40~60 kg/m²/dを境として, L_s 値が小さい程大きく, L_s 値が大きい程小さくなっている。このことは, L_s 値が大きい程, 供給汚泥濃度の変動等による負荷変動に対し, 濃縮への影響が少ないことを意味している。実プラント設備においては, 浮上濃縮設備は汚泥処理系の前処理的な役割を担うため, 濃度の変動は発生汚泥量の変動をきたし, 後段設備に多大な影響を与える可能性がある。したがって, 汚泥処理設備全体として見た場合ある程度濃度を犠牲にして L_s を大きめの値 (60 kg/m²/d以上) にて, 設備を稼働させる方がよいと考えられる。



第7図 応力伝達率とフロス濃度との関係
Fig. 7 Relationship between $\beta (= 1 - \gamma)$ and C_s

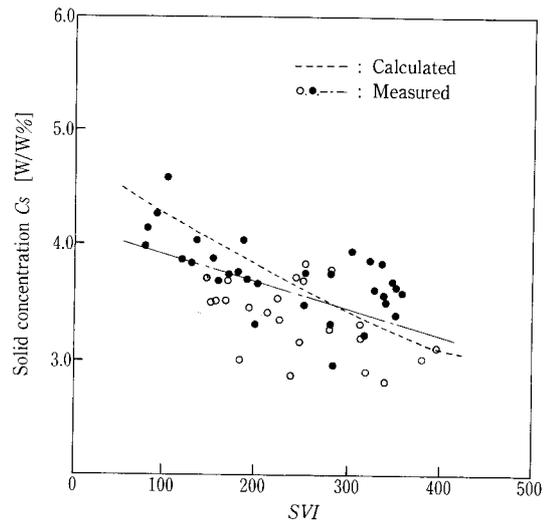


第8図 酸素消費速度とフロス濃度との関係
Fig. 8 Relationship between T_a and C_s

3. 2 汚泥性状に係る因子 ($K, P_s, \beta, \gamma, g(t')$)

第5, 6, 7図は, 汚泥性状に係る因子が変化した場合にフロス濃度 C_s に与える影響を示したもので, それぞれ透水係数 K , 有効応力 P_s , 有効応力の負担比率 $\beta \cdot \gamma$ と C_s の関係を示す。なお, 第5, 6図の横軸は, 実験で求めた値³⁾を基準値として無次元化したもので基準値からの倍率を示す。これらの結果より, 透水係数, 有効応力, 負担比率が変化してもフロス濃度はほとんど変化しない。これは, ある程度汚泥粒子が圧密されると有効応力等の変動に対する圧密の感度が低下することによるものと考えられる。つまり, フロス層の下部を除きある程度フロス層の骨格が形成された状態では, 既に圧密はほぼ限外近くまで完了してしまっており, 水の透水性や圧密力が変動しても濃縮度合つまりフロス濃度にはほとんど影響をあたえないものと考えられる。

第8図は, フロス層のガス発生(酸素消費)速度 $g(t')$ が変化した場合におけるフロス濃度の変化を示したもので, 横軸は酸素が消費されて気相の変化がなくなる(酸素消費)により, 13%気相体積が減少する¹⁰⁾までの時間 T_a を示す。また $T_a = \infty$ は酸素消費がない場合, つまり, フロス層内で気泡の変化がないとした場合の計算結果を示す。酸素消費速度が速い(T_a が小さい)場合は, フロス濃度は少し低下する。これは, T_a が比較的小さい値($T_a < 1000$ sec)の場合は, フロス下端についた汚泥がフロスの骨格の構成則を形成するまでに酸素を消費してしまい, 実質上 A/S の低下となるためであると考えられる。しかし, T_a が1000 sec以上では, フロス濃度はほとんど変化しない。したがって, フロス骨格が形成されるまでのガス発生(酸素消費)速度は, フロス濃度に影響を与えるが, 一旦骨格が形



第9図 SVIとフロス濃度との関係
Fig. 9 Relationship between SVI and C_s

成されてしまうと, ガス発生速度による影響は無視できる程小さいものとなる。

3. 3 汚泥固有の性状を示す因子 ($\rho_{sw}, \rho_{sd}, \alpha$)

汚泥固有の性状を表す指標としては, 湿潤汚泥密度 ρ_{sw} , 乾燥汚泥密度 ρ_{sd} , および湿潤汚泥体積/乾燥汚泥体積 α があり, これらの因子の間には次の関係がある。

$$\rho_l + \frac{\rho_{sd}}{\alpha} = \rho_{sw} + \frac{\rho_l}{\alpha} \quad (17)$$

上式において, 液相の密度を一定とすると, 汚泥固有の性状は2つの因子により定まる。また, 汚泥固有の性状を表す因子は, 一般に SVI との相関⁴⁾が指摘されている。

$$\rho_{sw} = 1037.4 - 0.0231 (\text{SVI}) \quad r = 0.999 \quad (18)$$

$$\alpha = 16.51 + 0.0152 (\text{SVI}) \quad r = 0.974 \quad (19)$$

ここでは, 上述の関係をを用い SVI とフロス濃度 C_s の関係について検討する。

第9図は, SVI とフロス濃度 C_s の関係を示したもので, 図中点線(.....)は上記実験式を代入した場合の計算結果を示し, 一点鎖線(---)および \circ, \bullet 点は引用した実測値⁶⁾を示す。SVI が小さくなるほどフロス濃度が増加する。これより沈降性の良い汚泥は, 浮上性もよい¹¹⁾¹²⁾ことが分かる。また, 実測値, 計算値ともほぼ同様の軌跡を示していることより, $\alpha, \rho_{sw}, \rho_{sd}$ は SVI にて代表されうるものと考えられる。ただし, 実測値(\circ, \bullet)のばらつ

きには、 A/S または L_s の変動に起因するものも含まれると考えられるが、汚泥性状に起因するものも含まれると考えられるため、詳細な検討が必要である。

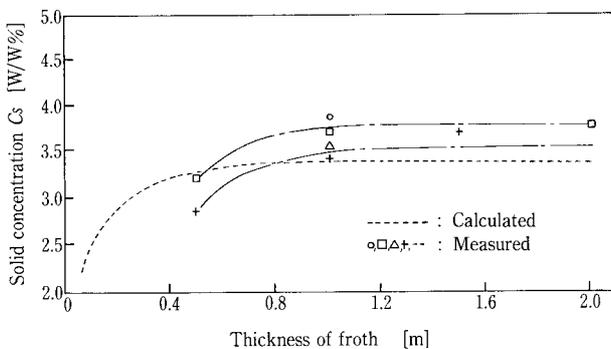
3.4 フロス厚

フロスの厚さは、固相の圧密時間と考えることができ、仮想水面位置より掻取り面までの間隔 H_s を変化させることにより、フロスの厚さを調節できる。

第10図は、掻取り位置を変化させて計算を行ったフロスの厚みとフロスの濃度の関係および実測データ¹³⁾を示したもので、点線は基本数値による計算値、一点鎖線は実測値を示す。計算値では、フロスの厚が10 cm ぐらいまでは、フロスの濃度は急激に増加し、その後40 cm ぐらいまでは、厚みの増加と共に徐々に増加するが、40 cm 以上となるとほぼ横這いとなる。フロスの厚を圧密時間に換算すると、汚泥はフロス層下端に付いた後、約30~40分で急激に濃縮が進み、その後2.5時間程度までで圧密が完了するということになる。これは、野中⁷⁾、Vrablik¹⁴⁾の報告とほぼ同じ結果となる。一方、実測値では圧密が完了するまでに約1 m のフロスの厚を要している。これは掻取りによる攪乱の影響と考えられるが、計算値の0.4 m に対し、倍以上のフロスの厚みを必要としている。いいかえれば、実装置の運転に際し、掻取りによる界面の乱れを吸収するために、圧密に必要なフロスの厚以上の厚みを必要としていることになる。一般に設計値としてのフロスの厚は0.5~2.0 m¹³⁾¹⁴⁾が採用されているが、掻取りによる界面の乱れがないものとするれば、フロスの厚は0.5 m 程度で済むことになる。したがって、掻取り装置の改良は、槽深等の設備のコンパクト化に対しても有効であるといえる。

3.5 水圧による影響

フロス内における気泡は、水圧により体積が変化

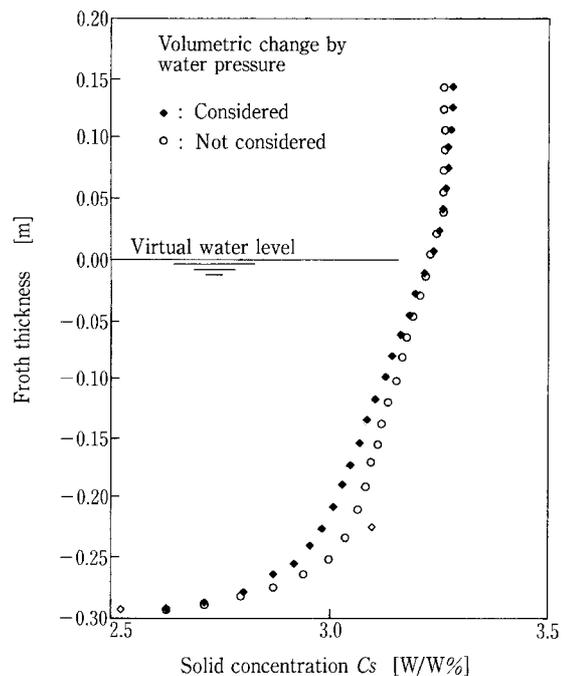


第10図 フロス厚とフロスの濃度との関係
Fig.10 Relationship between thickness of froth and C_s

する。気泡の体積変化は浮力に影響を与え、ひいてはフロスの濃度に影響を与える。第11図は同一条件で、水圧による気泡の体積変化を考慮した場合と体積変化がないものとして計算を行った場合の、フロスの濃度の鉛直分布を示したものである。図より、水圧の影響がないとした場合は、ある場合に比べ、仮想水面位置付近までは、フロスの濃度が低く、仮想水面位置を越えると逆転している。したがって、掻取りフロスの濃度は水圧補正がある場合の方が濃くなっている。これは、フロス層内では、水圧の影響の有無にかかわらず、固相の圧密がフロス層下部にてほぼ完了してしまっており、浮力の総和として表される圧密力（有効応力）が増加しても固相の圧密が進行しないこと、および水深が浅くなることによる気泡の膨張（気相分率の増加）分がそのまま液相分率の低下となっていることによるものと考えられる。つまり、フロスの濃度は、有効応力の変化より気泡の挙動（気相分率の増減）により左右される。これらのことより、浮上濃縮機構は、固相の圧密過程ではなく、気泡（気相）の挙動過程として扱うことができる。

むすび

下水余剰汚泥の浮上濃縮機構について理論的考察を加え、実験結果をあわせてシミュレーションモデルを作成し、そのモデルの実装置への適応性およびシミュレーションにより濃縮機構に作用する各因子が濃縮汚泥濃度に与える影響および実装置の設計、運転条件について検討した。得られた結果は以下の



第11図 水圧がフロスの濃度に及ぼす影響
Fig.11 Influence by water pressure

とおりである。

- 1) 実装置のフロスの搔取りは、フロス層を攪乱し、フロス濃度の低下の原因となる。
- 2) 気固比(設定 A/S) を大きくすると、フロス搔取濃度は増加するが、フロス層内に実際に保持される気泡量(実 A/S) には限界値が存在し、実装置における限界値はノズル効率や気泡のぬけ等により理論限界値に比べ小さくなる。
- 3) 固形物負荷が大きくなれば、搔取りフロス濃度は低下するが、固形物負荷が大きい程、搔取りフロス濃度の低下率は減少する。
- 4) 固相の圧密はフロス層下部にて、ほぼ完了してしまうと考えられ、通常運転範囲では、透水係数、有効応力、有効応力伝達率の変化が搔取りフロス濃度に与える影響は他因子に比べ小さい。
- 5) フロスの搔取りを考慮しない場合では、概ねフロス厚0.4 m で圧密が完了するが、実装置のような場合、搔取りにより界面が攪乱され圧密が完了するまで倍以上のフロス厚(約1 m) を要する。
- 6) 汚泥の物性を表す指標(湿潤汚泥密度、乾燥汚泥密度、汚泥の湿潤状態と乾燥状態の体積比)は、SVI にて代表される。また、浮上濃縮機構を考慮するに際しては、汚泥性状に起因する因子(有効応力、透水係数、ガス発生速度等)が、フロス搔取り濃度に与える影響が小さいことより、SVI は汚泥性状に係る因子を総括し代表しうる。
- 7) 固相の圧密は、フロス層下部にてほぼ完了してしまい、搔取りフロス濃度は有効応力より気相分率の変化に左右され易い。

〔参考文献〕

- 1) 楠田哲也, 張 満良, 平井孝明: フロス内気泡の形

- 状から見た浮力の有効性, 下水道協会誌論文集 No.4, Vol.28, No.334, pp.54-61 (1991)
- 2) 楠田哲也, 綿引綾一朗, 久保田 修, 栗谷陽一: 汚泥の重力濃縮機構, 下水道協会誌, Vol.23, No.262, pp.23-32 (1986)
- 3) 楠田哲也, 平井孝明: 浮上濃縮のモデル化とシミュレーション, 下水道協会誌論文集, Vol.34, No.419, pp.76-88 (1998)
- 4) 楠田哲也, 平井孝明, 張 満良: パイロットプラント実験による余剰汚泥の浮上濃縮に関する研究, 下水道協会誌論文集 No.2, Vol.28, No.324, pp.59-67 (1991)
- 5) EPA: Process Design Manual for Sludge Treatment and Disposal (1979)
- 6) 建設省都市局下水道部, 日本下水道事業団: 汚泥管理手法の改善に関する調査報告書, pp.43-47 (1983)
- 7) 野中八郎: 下水処理プロセスとプラントの設計, 日本下水道協会, pp.44-57 (1970)
- 8) Krofta, M. and Wang, L. K.: Sludge Thickening and Dewatering by Dissolved Air Flotation: Process Design, PB Rep., No. PB-88-200589, pp.55-63 (1986)
- 9) 寺沢克夫, 野口 廣: 余剰汚泥の加圧浮上濃縮実験報告, 東京都下水道局技術調査年報, p.539 (1982)
- 10) 楠田哲也, 張 満良, 平井孝明: 下水余剰汚泥浮上濃縮時の濃度予測指標に関する実験的研究, 下水道協会誌論文集 No.1, Vol.27, No.316, pp.88-96 (1990)
- 11) 福士憲一, 丹保憲仁: 加圧浮上法による高濃度活性汚泥の分離, 下水道協会誌, Vol.17, No.196, pp.31-39 (1980)
- 12) Langenegger, O.: Thickening of Waste Activated Sludge with a Dissolved Air Flotation Unit, J. Wat. Pollut. Control, pp.79-86 (1978)
- 13) 日本下水道事業団技術開発部編: 効率的な汚泥濃縮法の評価に関する第3次報告書—浮上濃縮法について—(1994)
- 14) Vrablik, E. R.: Fundamental Principles of Dissolved-Air Flotation of Industrial wastes, Proceedings of the 14th Purdue Industrial wastes Conference. (1960)

連絡先

平井孝明 環境装置事業部
(工学博士) 技術部計画第2課

TEL 078-232-8102

FAX 078-232-8056

E-mail t.hirai@ pantec. co.jp

グラスライニング製放電電極用ガラスに関する検討

Examination of Glass for Glass-Lined Discharge Electrodes

(技)研究開発部 前 背 戸 智 晴 Tomoharu Maeseto 無機材質研究所 総合研究官	(化)生産管理部 担当課長 原 龍 雄 Tatsuo Hara 無機材質研究所 主任研究官
田 中 順 三 Junzo Tanaka 姫路工業大学 教授	井 上 悟 Satoru Inoue 姫路工業大学 助教授
藤 井 知 Satoshi Fujii	小 舟 正文 Masafumi Kobune

各種元素をソーダガラス ($15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$) に1-3mol%添加し、それらの元素が比誘電率に及ぼす影響について調べた。グラスライニング製放電電極のコーティング層の構造に関して誘電体層の絶縁破壊電圧と比誘電率の観点から検討した。ほとんどの希土類元素 (Pr, Lu, Eu, Gd, Sm) が他の元素より誘電率の増加効果が大きいことが分かった。グラスライニング層の絶縁破壊電圧の観点から、最適な改善効果を得るためには低い誘電率の下引きガラスを使用せず高い比誘電率の上引きガラスを直接母材金属上へライニングすることが望ましいことが分かった。

実験の結果 $3\text{CoO}\cdot 3\text{NiO}\cdot 3\text{MnO}_2\cdot 3\text{Pr}_6\text{O}_{11}\cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 20\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%; CNMPBBB) ガラスは比誘電率が16と高く、母材との優れた密着性を持っていた。CNMPBBBガラスはグラスライニング製放電電極として有望であることが分かった。

In this work, we studied the effect of various elements on the relative dielectric constant, ϵ_r , by adding 1-3mol% of an element to soda glass, $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$, the mother glass. The structure of the dielectric coating layer for the glass-lined discharge electrode was investigated in terms of the breakdown voltage and ϵ_r . It was found that most rare-earth elements (Pr, Lu, Eu, Gd, Sm) are more effective in increasing ϵ_r than other elements. From the viewpoint of the breakdown voltage of the glass-lined layer, it is desirable that a cover coating with a high ϵ_r is directly coated onto the base metal without using a ground coating with the low ϵ_r , to obtain the optimum improvement effects.

As the results of experiments, the $3\text{CoO}\cdot 3\text{NiO}\cdot 3\text{MnO}_2\cdot 3\text{Pr}_6\text{O}_{11}\cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 20\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%; CNMPBBB) glass was found to have a high ϵ_r of 16 and good adhesion with steel. CNMPBBB glass is highly promising for use in the glass-lined discharge electrodes.

Key Words:

比 誘 電 率	Relative dielectric constant
放 電 電 極	Discharge electrode
グラスライニング	Glass lining
密 着	Adhesion
$\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス	$\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glasses

Introduction

There are some devices, such as an ozonizer,¹⁾ laser,²⁾ and corona discharge surface treatment device,³⁾ which utilize discharge between opposite dielectric coating discharge electrodes at high frequency and high voltage.

Ceramic electrodes with a metal layer deposited on one side are utilized in small equipment. On the other hand, glass-lined electrodes and glass tube electrodes with a metal layer deposited inside the tube are utilized in large equipment. It is expected that the performance of such

equipment will be improved by increasing the discharge power. The discharge power of the ozonizer is given by the following equation,⁴⁾

$$W = f \cdot C_g \cdot 2V^* \{2V_{op} - (1 + C_o/C_g) \cdot 2V^*\}$$

where W is the discharge power, f is the frequency of the power source, C_g is the electrostatic capacity of the dielectric coating layer, C_o is the electrostatic capacity of discharge space, V_{op} is the crest value of applied voltage and V^* is the discharge sustenance voltage.

Therefore, increasing the electrostatic capacity of the dielectric coating layer is one method of effectively increasing the discharge power. It is possible to increase the electrostatic capacity of a dielectric coating layer by thinning the dielectric coating layer or by increasing the relative dielectric constant, ϵ_r . It is more advantageous to increase ϵ_r rather than to thin the dielectric coating layer, in terms of the breakdown voltage. Some ceramics are known as high ϵ_r materials. Coste et al.⁵⁾ reported that the efficiency of ozonization should be improved by using high ϵ_r ceramics as the dielectric coating layer of the discharge electrode. However, this is thought to be unsuitable for a large discharge electrode because of the restriction of the formability and workability of ceramics. It has been reported that the efficiency of ozonization can be improved by increasing ϵ_r of a dielectric coating layer composed of a mixture of glass and barium titanate.⁶⁾ However, ϵ_r was not so high, about 5.8-6.6, contrary to the expectation. The reason is considered to be that a part of the high-dielectric-constant ceramics, BaTiO_3 , changes from crystalline to amorphous due to reaction with the glass at high temperature during enameling.

In this work, we studied the effect of various elements on ϵ_r by adding 1-3 mol% of an element to soda glass, $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$, the mother glass. The structure of the dielectric coating layer for the glass-lined discharge electrode was investigated in terms of the

breakdown voltage and ϵ_r . On the basis of the results, glasses which are suitable for use in glass-lined discharge electrodes are examined.

1. Experimental

Reagent grade chemicals were used as starting materials. A batch of well mixed reagents was melted in atmosphere. The frit for the glass lining was prepared by water quenching, which means that the melt was directly poured into water. On the other hand, the slip for the glass lining was prepared by milling the frit with mill additions. $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$ (NCS; mol%) glass was selected as the mother glass. Sample glasses were prepared by adding 3 mol% of each element (Pr_6O_{11} , Lu_2O_3 , Rh_2O_3 and Hf_2O_3 were 2 mol%, Ru_2O_3 and Eu_2O_3 were 1 mol%) to the mother glass.

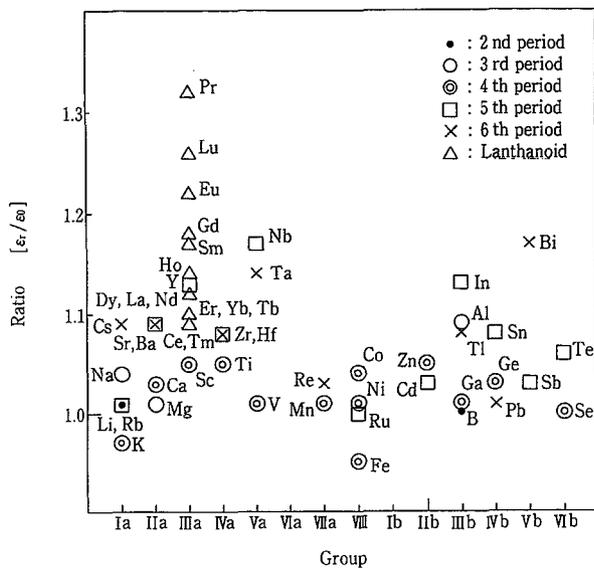
Samples for the measurements of ϵ_r were polished to the dimensions of $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ and silver paste was applied to both sides of the sample as electrodes. Samples for the measurements of the breakdown voltage and the adhesion were prepared by lining glass on $100 \times 100 \times 3.2 \text{ mm}^3$ shaped steel.

The relative dielectric constant was calculated from the obtained electrostatic capacity which was measured using an impedance analyzer (Yokogawa Hewlett-Packard, HP4192A). The glass transition temperature, T_g , and softening point were determined by differential thermal analysis (DTA; Rigaku, TG8110). The thermal expansion coefficient, α , was determined using a thermomechanical analyzer (TMA; Rigaku, TMA8140). The breakdown voltages were measured in insulating oil using dielectric strength test equipment (Musashi Electric, IPK-50). For the evaluation of adhesion, samples were pressed by a 12.7-mm diameter hemispherical die with the load of $1.33 \times 10^4 \text{ N}$ and loading time of 30 s. Adhesion was evaluated from the area of the left glass layer on the impression.

2. Results and discussion

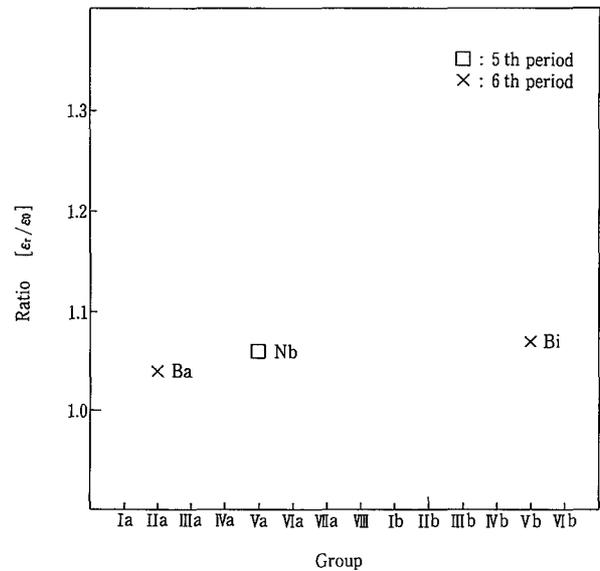
2.1 Effects of each element on ϵ_r

Figure 1 shows the effect of each added element on ϵ_r . The longitudinal axis shows the



ϵ_0 : Relative dielectric constant of $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ mother glasses,
 ϵ_r : Relative dielectric constant of $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ glasses containing various metal cations.

第1図 添加した元素の比誘電率への影響
 Fig. 1 Effect of adding various metal cations on relative dielectric constant.



ϵ_0 : Relative dielectric constant of $15\text{BaO}\cdot 15\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ mother glass,
 ϵ_r : Relative dielectric constant of $15\text{BaO}\cdot 15\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ glasses containing various metal cations.

第2図 添加した元素の比誘電率への影響
 Fig. 2 Effect of adding various metal cations on relative dielectric constant.

ratio of measured ϵ_r for each sample to ϵ_r of the mother glass, while the horizontal axis shows groups of the periodic table. It is found that most rare-earth elements (Pr, Lu, Eu, Gd, Sm) are more effective in increasing ϵ_r than other elements. Furthermore, some non-rare-earth elements, e. g., Bi, Ti, Nb, Ta and In, also show good improvement effects on ϵ_r . It is known that the addition of Bi, Ti or Ba, increases ϵ_r of glass.⁷⁾ In particular, Bi shows an excellent improvement of ϵ_r in this study. However Pb, V and Te showed only a slight improvement, contrary to the expectation. This is because their vapor pressures during melting are higher than those of other elements. For the borate glass system, Ba, Bi and Nb were added to the mother glass of $15\text{BaO}\cdot 15\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ (BNB; mol%) and the effects of each element on ϵ_r were investigated. The behavior of ϵ_r improved in the borate glass system, showing a tendency similar to the silicate glass system, as shown in Fig. 2.

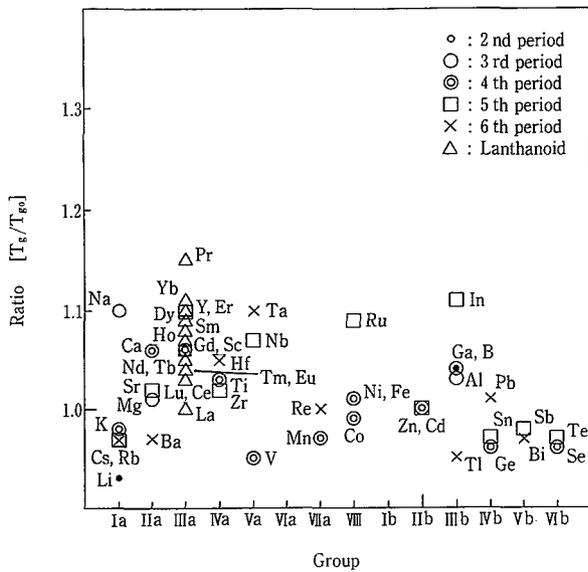
2. 2 Effects of each element on T_g and α

The effect of various elements added to NCS on T_g is shown in Fig. 3. The effect of various elements added to NCS on α is shown in Fig. 4. As expected, elements which cause a rise of T_g decrease α . Rare-earth elements which greatly increase ϵ_r also tend to raise T_g but decrease α , while Bi greatly increases ϵ_r , decreases T_g and increases α . Based on the above results, Bi is suitable as an additive to the glass lining to increase ϵ_r and to adjust α of the glass to that of the base metal.

2. 3 Composition of glass for glass lining

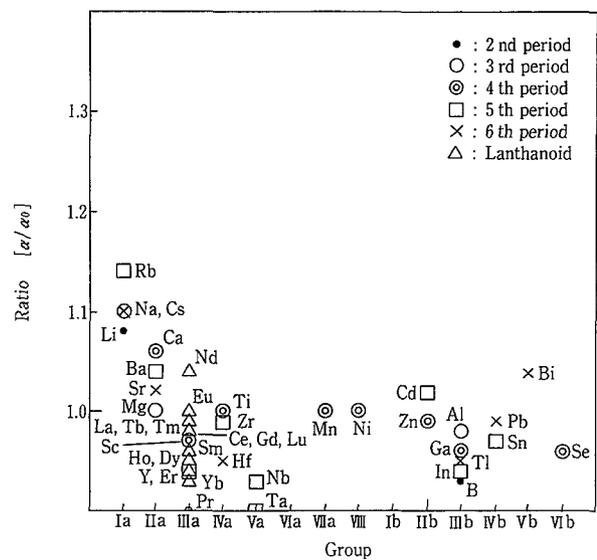
2. 3. 1 Silicate glasses

The borosilicate glasses have large thermal expansion coefficients between T_g and the softening point. Therefore they tend to generate the crack defect called the strain-line during enameling. Generally the corrosion resistance of the borate glasses are inferior to those of silicate glasses and borosilicate glasses. Therefore silicate glasses were investigated first. The



T_{g0} : Glass transition temperature of $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ mother glass,
 T_g : Glass transition temperature of $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ glasses containing various metal cations.

第3図 添加した元素のガラス転移点への影響
 Fig. 3 Effect of adding various metal cations on glass transition temperature.



α_0 : Thermal expansion coefficient of $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ mother glass,
 α : Thermal expansion coefficient of $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$ glasses containing various metal cations.

第4図 添加した元素の熱膨張係数への影響
 Fig. 4 Effect of adding various metal cations on thermal expansion coefficient.

addition of Ba induces a large improvement of ϵ_r and barium carbonate is available as the starting material. The melting temperature is expected to decrease, and the agitation effect is also induced by evaporation of carbon dioxide during melting when using a carbonate as a starting material. As a result of the experiments, Bi was found to induce the largest improvement effect on ϵ_r , other than rare-earth elements. The addition of Bi is easier for adjusting α to that of the base metal than the addition of other effective elements. Therefore the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2$ glass system was investigated. The glass formation region for the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2$ glass system is relatively wide.⁸⁾ For the glass lining, slow heating and cooling are generally required in order to prevent the introduction of defects since the base metal possesses the large heat capacity. In particular, more time than in the usual application is necessary for heating and cooling with the glass-lined electrode application, to prevent

distortion. Therefore the crystallization of the glass is difficult to avoid in this glass system.

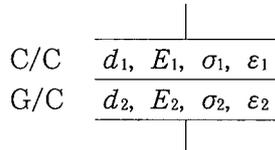
2. 3. 2 Borate glasses

The borate glass system was also similarly investigated as in the case of the silicate glass system. The low corrosion resistance is a problem in borate glasses. However, the electrode is mostly used under the dry atmosphere condition, like the electrode of an ozonizer, so it is decided that the borate glasses can be used in electrode application. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glass system was selected for the same reason as in the case of the silicate glass system. It was found that $30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 20\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (BBB; mol%) glass is suitable for adjusting the thermal expansion coefficient to approximately $1 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ in order to line the steel and for preventing crystallization during the glass lining process. To induce a large improvement effect on ϵ_r , Pr was also added to the BBB glass. Therefore $3\text{Pr}_6\text{O}_{11}\cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 20\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (PBBB; mol%) glass was selected from the compositions of Pr

added to BBB. Table 1 shows the physical properties of PBBB glass. The relative dielectric constant of conventional glasses used as the glass lining for steel is estimated to be approximately 6 to 8. On the other hand, ϵ_r of PBBB glass is 17. The firing temperature of PBBB glass is 570°C which is 200°C lower than that of conventional glasses. The lower firing temperature is advantageous for electrode applications due to reduced distortion.

2. 4 Voltage assignment and breakdown condition of multilayer

The glass lining layer consists of two layers called the ground coat layer G/C and the cover coat layer C/C. The function of the G/C is to maintain a good adhesion with the base metal, while C/C has properties which are suitable for the intended application. When the step voltage V is applied at time=0, the change on standing of electric field, E , is expressed as follows,⁹⁾ where the values of thicknesses of G/C and C/C are d_1 and d_2 , the respective electric fields are E_1 and E_2 , the respective conductivities are σ_1 and σ_2 , the respective relative dielectric constants are ϵ_1 and ϵ_2 and the external applied AC voltage is V .



$$E_1 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} V + \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1} - \frac{\sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \right) \times V \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

where, $\tau = (\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1) / (\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1)$.

The conductance of the glass used for the glass lining is very small, approximately 10^{-13} Sm^{-1} , therefore the strength of electric fields is decided by the capacity of each layer during a short period. When the high-frequency AC voltage is applied to the glass-lined layer, the electric field in each layer is shown as follows;

$$E_1 = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1} V,$$

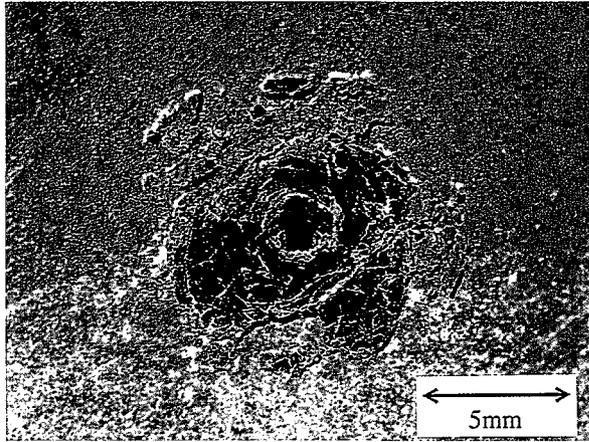
第 1 表 $3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの物性

Table 1 Physical Properties of $3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ glass

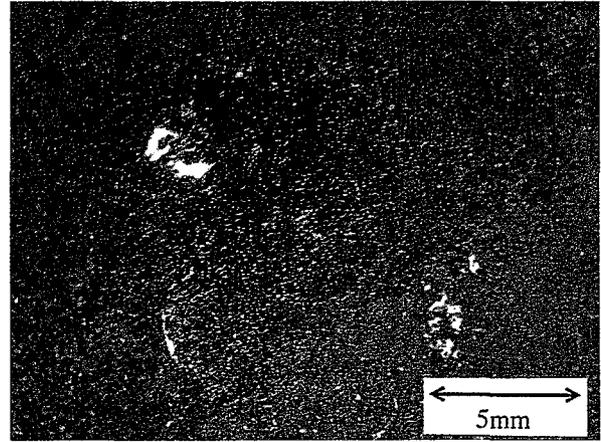
Properties	Measured values
Relative dielectric constant (at 150kHz)	17
$\tan \delta$ (at 150kHz)	4×10^{-3}
Breakdown voltage	14 MV/m
Firing temperature	570 °C
Thermal expansion (50~400°C)	$1.07 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$
Corrosion resistance	no deliquescence in atmosphere

$$E_2 = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1} V.$$

Consequently, the ratio of G/C to C/C is $E_2 : E_1 = \epsilon_1 : \epsilon_2$. When the breakdown voltages of G/C and C/C are approximately equal, it is possible that the layer which has the smaller ϵ_r will be broken down. A multilayer which consists of the two layers corresponds to a series connection of condensers as the equivalent circuit. Therefore the electrostatic capacity of the multilayer is strongly affected by the layer which has the smaller ϵ_r . If ϵ_r of only one layer is raised, the electrostatic capacity of the multilayer does not become high. When C/C with high ϵ_r overlies G/C with low ϵ_r , ϵ_r of the multilayer is not high. Furthermore, if G/C is broken down due to unequal voltage assignment, the high voltage will be applied only to C/C, breaking it down. Normally the thickness of G/C is 0.2 mm, while the thickness of C/C is 0.8 mm. If ϵ_r s of G/C and C/C are, respectively, 7 and 17, ϵ_r of the multilayer is estimated to be approximately 13. If a high voltage V_h is applied, the electric field of G/C is estimated to be $1.89 V_h \text{ MV/m}$ and the electric field of C/C to be $0.78 V_h \text{ MV/m}$. If the values of breakdown voltage of G/C and C/C are almost equal at approximately 14 MV/m, it is necessary that the maximum applied voltage is below 7.4 kV (= $14/1.89$) to prevent the breakdown of G/C. In the case of using G/C with low ϵ_r , it is necessary



A



B

A : $3\text{CoO} \cdot 3\text{NiO} \cdot 3\text{MnO}_2 \cdot 3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol% ; CNMPBBB) glass,
 B : $3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol% ; PBBB) glass.

第 5 図 密着テスト後のテストピース表面写真
 Fig. 5 Surface photographs after adhesion test.

that the applied voltage is set at a low level even if C/C with high ϵ_r is used. From the viewpoint of the breakdown voltage of the glass-lined layer, it is desirable that C/C with high ϵ_r is directly lined on the base metal without using a G/C with low ϵ_r , to achieve optimum improvement effects.

2. 5 Improvement of the adhesion between the glass and the base metal

Normally Co, Ni and Mn are added to the conventional G/C in order to increase the adhesion between the glass and the base metal,¹⁰⁾ because the adhesion is generally preferred to be very high. Therefore Co, Ni and Mn were added to PBBB glass to improve the adhesion, in the form of a compound with the composition of $3\text{CoO} \cdot 3\text{NiO} \cdot 3\text{MnO}_2 \cdot 3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol% ; CNMPBBB). The result of the adhesion test is shown in Fig. 5. It can be seen from the figure that a part of the CNMPBBB glass layer remained after pressing, while the PBBB glass layer was completely removed after pressing. Moreover, the properties of the CNMPBBB glass system given in Table 2 show that ϵ_r of CNMPBBB glass is 16 which is lower than ϵ_r of PBBB glass due to the

第 2 表 $3\text{CoO} \cdot 3\text{NiO} \cdot 3\text{MnO}_2 \cdot 3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスの物性

Table 2 Physical Properties of $3\text{CoO} \cdot 3\text{NiO} \cdot 3\text{MnO}_2 \cdot 3\text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ glass

Properties	Measured values
Relative dielectric constant (at 150kHz)	16
$\tan \delta$ (at 150kHz)	4×10^{-3}
Breakdown voltage	14 MV/m
Firing temperature	570 °C
Thermal expansion (50~400°C)	$1.05 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$
Corrosion resistance	no deliquescence in atmosphere

addition of Co, Ni and Mn. In conclusion, from the viewpoint of ϵ_r and adhesion, CNMPBBB glass is highly promising for use in glass-lined discharge electrodes.

Conclusion

The results of this study are summarized as follows.

- (1) The effect of various elements on the relative dielectric constant (ϵ_r) was investigated by adding 1-3 mol% of an element to soda glass. It was found that most rare-earth

SPプロセス法（金属Na分散体法）による PCB汚染油の脱塩素化



Dechlorination of PCB Contaminated Oil by SP Process
(Sodium Pulverulent Dispersion Oil Put on Process)

(技)研究開発部
川 井 隆 夫
Takao Kawai
中 西 勉
Tsutomu Nakanishi
服 部 孝 弘
Takahiro Hattori
荻 谷 英 明
Hideaki Kariya

神鋼パンテックは PCB 汚染廃棄物中の PCB の化学的脱塩素化処理技術（SP プロセス（ナトリウム粉末分散油添加法））を開発し、実機規模装置でそれぞれ10 mg/kg, 100 mg/kg, 1%, 10%の汚染濃度の汚染油処理実証実験を行った。化学的処理工程では、100 mg/kg濃度までは90℃, 1%以上では200℃以下の比較的低温で残留 PCB 濃度を20 µg/kg以下に低減できた。分解に要した時間は、100 mg/kg以下では1時間以内、1%以上でも3時間以内であった。脱塩素プロセスで生じた廃液中には PCB 処理過程で二次生成した有機物が含まれ、しかも褐色を呈しているが、生物学的処理法で90%以上分解し、排水基準を十分達成できた。処理過程における副生成物のモニタリングを行い、いずれの過程においてもダイオキシンやコプラナー PCB の新たな生成は認められなかった。反応過程で生ずる排気ガスの分析でも PCB 等は検出されなかった。本処理装置はコンテナサイズに収納し、移動容易な装置であるので PCB 汚染物保管サイトにて処理することが可能である。

A chemical treatment Process for the dechlorination of PCB contaminated in waste material, named SP process, has been developed and the pilot scale test has been applied to a PCB contaminated electric insulating oil. The experiment of the concentration of 10 mg/kg, 100 mg/kg, 1% and 10% were carried out and completed the dechlorination to lower than 20 µg/kg, respectively. When the PCB concentration of 10 and 100 mg/kg, dechlorination was completed within an hour, and also completed in three hours when the concentration of 1% and 10%. The wastewater formed via dechlorination process is dark brown colored, and this dissolved organic matter, which is by-product of the dechlorination process. This wastewater is biologically treated and more than 90% of organics is decomposed and cleared the wastewater disposal standard. From the analyses of dioxins, furans, coplanar PCBs and hydroxy PCBs, it is recognized that these substances were not produced but reduced in this dechlorination process. Even in the exhaust gas, the analytical data of PCBs, dioxins and furans proved that these toxic substances does not exist. Since this equipment facilitate in container size as mobile type, it is able to treat on site of storing PCB contaminated wasts.

Key Words :

PCB 汚染廃棄物	PCB contaminated oil
化学処理法	Chemical method
脱塩素	Dechlorination
ナトリウム分散絶縁油	Sodium pulverulent dispersion

まえがき

1881年にドイツで初めて合成された PCB (Poly Chlorinated Biphenyl: ポリ塩化ビフェニル) は化学的に安定で熱分解しにくく、酸化されにくいこと、酸・アルカリに安定で金属を腐食しないこと、水に極めて溶けにくいこと、絶縁性、耐熱性、耐薬品性に優れることから、トランス、コンデンサーなどの電気絶縁油や熱交換器の熱媒体、感圧複写紙などに使用され、世界的には約100万トン以上、日本では5万9千トンほどが生産され、5万4千トンが国内消費されている¹⁾。

しかし、1968年のカネミ油症事件などにより PCB の毒性が問題化し、1972年製造中止となり、1974年には特定化学物質に指定されるに伴い、PCB に汚染されたトランス、コンデンサーなどの廃棄物は特別管理廃棄物に指定され、保管および数量の届け出が義務づけられて今日に至っているが、年月を経て、保管物が所在不明となるなど、維持管理が必ずしも万全ではなく、保管容器の老朽化とともに二次汚染を防止するための早急な対応が求められている。

1997年6月に廃掃法が改正され、1998年6月より化学法による処理が実施可能になったが、1986年の廃掃法改正により PCB の燃焼処理が唯一の処理法として認められているにもかかわらず、日本では一般市民感情にはこれらの廃棄物処理に対する強いアレルギーがみられ、理性的な解決が難しく今日に至っており、法改正後も困難な場合も少なくないと考えられる。

この原因の一つとして次のようなことがあげられる。つまり、旧来より開発されてきた PCB 処理技術は PCB から脱塩素をおこない無害化する方法のみであり、この処理の結果派生する廃液については特に処理法が議論されてこなかった。この背景として、PCB 処理先進国であるアメリカ、カナダでは濃度レベルが 2 ppm (2 mg/kg) 以下では一般廃棄物とみなされること、そのため、処理廃液はすべて一般廃棄物として処理することが可能であることがあげられ、これでは日本の一般市民に受け入れられる余地は非常に少ないと言える。

そこで、われわれは一般市民に受け入れられやすいプロセスを検討してきた。すなわち、海外で実績の高い PCB の効率的かつ安全性の高い脱塩素法(金属 Na 分散体法)と、脱塩素化処理の過程で生成する廃液を生物処理によって含まれる有機物を減少させるプロセスを組み合わせ、処理システムか

ら極力廃棄物を生じさせないことを考慮したプロセスで、SP プロセス (Sodium Pulverulent Dispersion Process) と称し、すでに報告した²⁾。

いうまでもなく、PCB 汚染物の移動に関する規制は厳しいものがあり、できる限り移動させずに保管場所にて処理できること、これに要求される設備はコンパクトで、系外に二次的な有害副生成物を発生させないもの、又、処理方法としては複雑でなく、扱いやすい方法であることが望まれる。処理対象の性格上、保管場所に向いて処理が可能であることは処理をおこないやすくする重要な要因と考えられるので、機動性に富む、コンテナタイプの装置仕様で処理が行えるよう設計した。

このたび、本法の性能確認のため、実機規模試験装置を製作し、試験をおこなう機会を得たので、実験結果を報告する。

実証実験に用いる装置は、保管場所への移動が容易なコンテナ規模の外形寸法を有し、被処理油の一時受入槽や窒素ガス、生物処理設備以外の脱塩素反応処理装置はすべてコンテナ内に設置した。

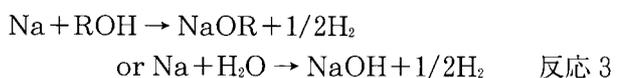
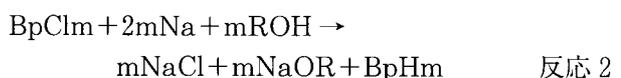
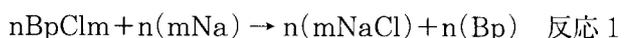
1. SP プロセス法の基本原理

SP プロセス法のプロセスフローを第1図に示す。

本法は(1)汚染油中の PCB から脱塩素処理する工程と、(2)反応生成廃液を生物処理によって有機物量を減少させて排水基準以下の水質に改質する工程からなっている。各工程の概要を述べる。

1.1. 脱塩素工程

脱塩素工程の基本となる化学反応は次に示す反応式で示される

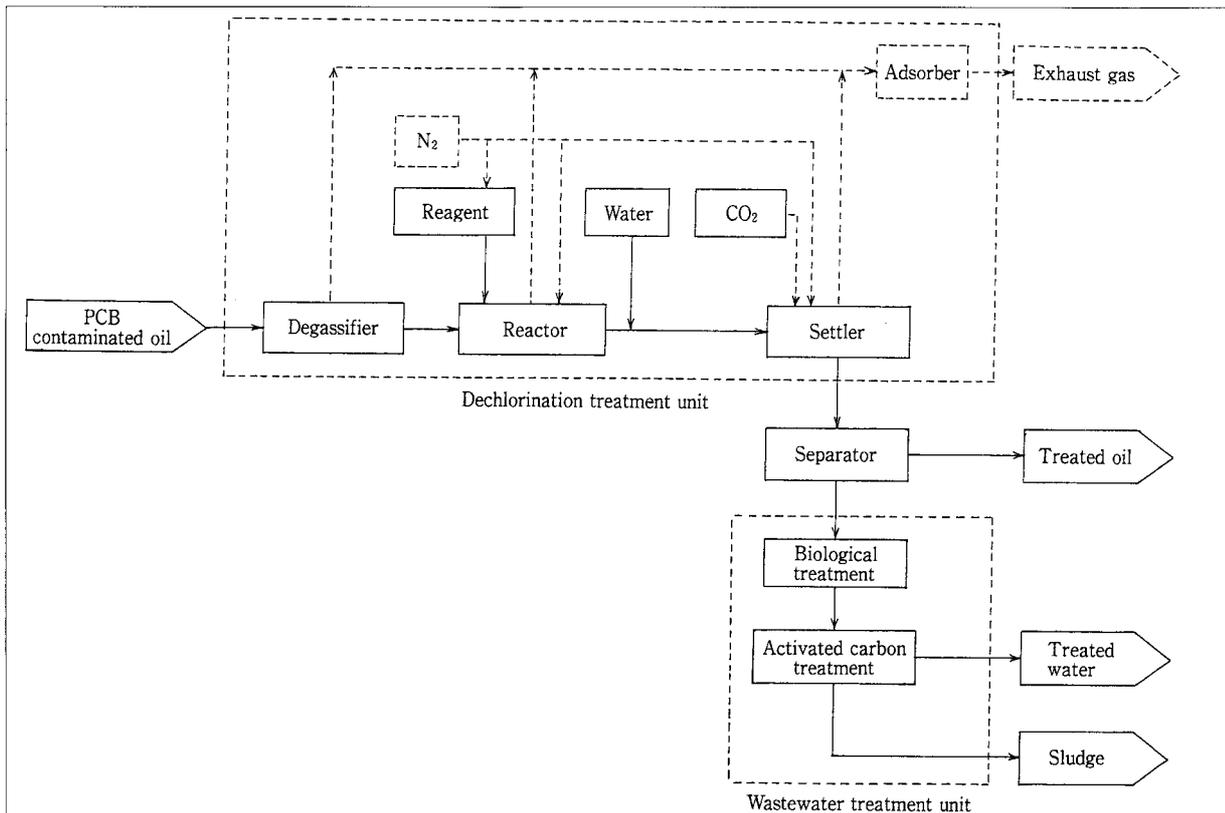


R : 炭化水素基

Bp : ビフェニル環 ((10-m) の H を含む)

m = 1 から 10

脱塩素工程の原理は次のように要約される。すなわち、超微粒子金属 Na (ナトリウム) を電気絶縁油中に分散させた懸濁油を被処理油中に添加攪拌して、被処理油中に含まれる PCB と金属 Na を反応



第1図 SPプロセスフローダイアグラム
Fig. 1 Process flow diagram of SP process

させてNaClを生成させるとともに、同時に添加したプロトン供与体からCl(塩素)の抜けた部位にプロトンを供給する事によりビフェニル類に変換して安定化をはかる。

本反応は金属Naによる還元反応である。従って、本反応によるダイオキシン類の生成がないのが特徴である。

1. 1. 1. 反応促進剤

1ℓおよび20ℓ規模の基礎実験から、低濃度の場合プロトンは絶縁油から供給される量で充足するので、プロトン供与体(反応促進剤)を添加しなくても脱塩素反応は進み、かつビフェニルの重合=ポリマー化は生じにくいことが判明している。だが、高濃度の場合、促進剤の種類および量によって脱塩素反応速度が大きく影響を受ける結果、塩素含有ポリマーが新たに生成したり、脱塩素化率が目標に達しないなどの現象が生ずる。従って、促進剤として、低濃度の場合には極微量の水を、高濃度の場合にはイソプロピルアルコールを添加して反応の維持を図った。

1. 1. 2. 反応温度

反応温度は低濃度汚染油の場合約90℃である。1%以上の高濃度汚染油の場合は1%で120℃、10

%で170~180℃に設定した。

1. 2. 生成廃液の生物処理工程

脱塩素反応によって生じたビフェニルは飽和溶解度までは絶縁油中に溶解するが、油に溶解しないで水溶液中に懸濁した有機物については、SPプロセスでは生物分解法により処理して系外に排出させないことを意図しているのも特徴の一つである。

2. 実験設備の概要ならびに安全対策

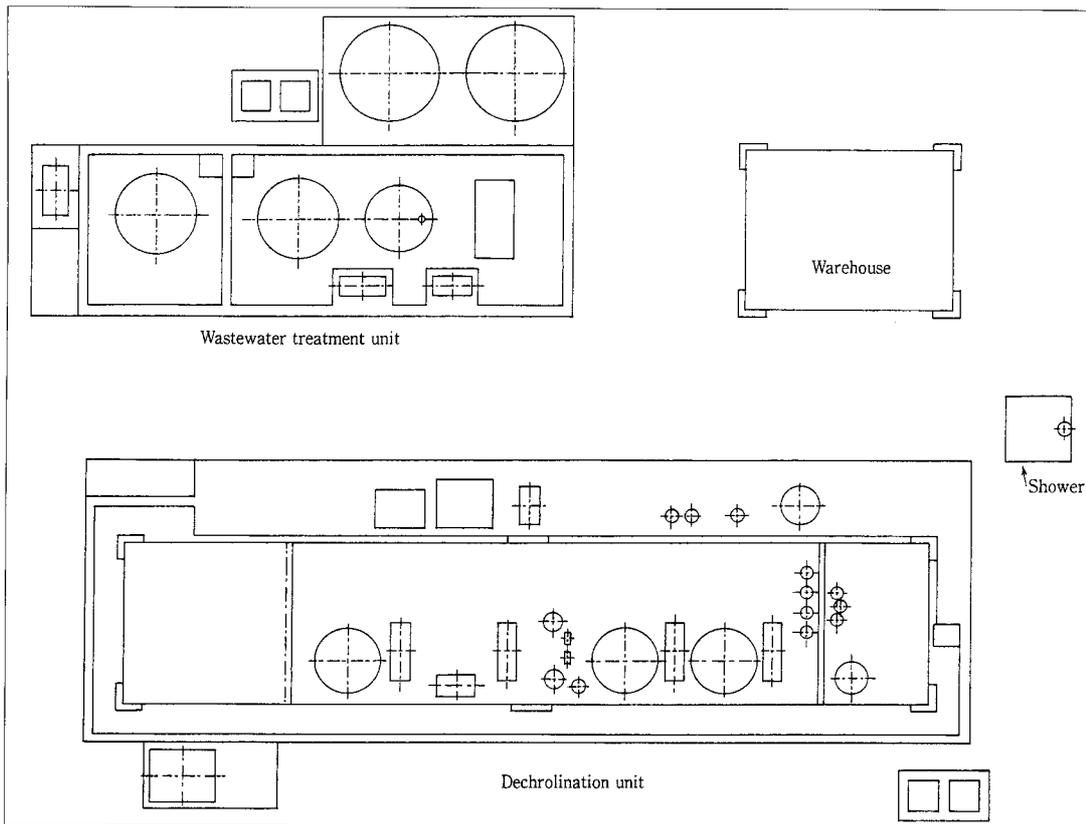
2. 1. 設備の概要

実証試験に使用した装置設備の平面配置図を第2図に、装置の全景を写真1に、コンテナ装置の内部を写真2に、処理装置の内容を模式的に第3図に、それぞれ示す。

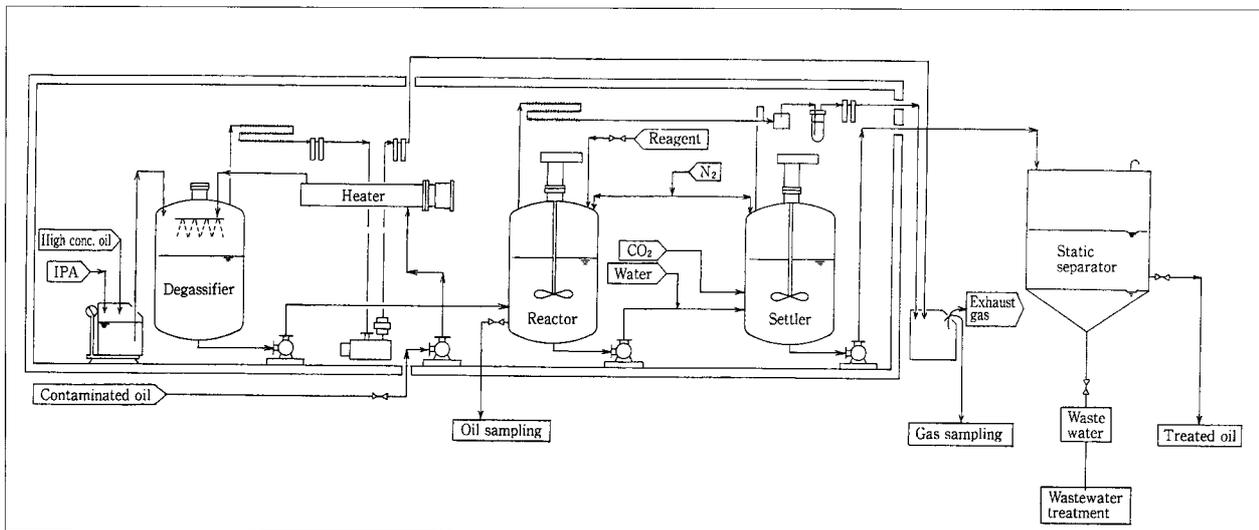
それぞれの処理槽の容量は約650ℓ、処理能力としては低濃度PCBの場合で500ℓ/batchである。これはコンテナサイズに装置を集約して、PCB保管場所に移動可能な可搬型処理設備として設計したもので、実作業装置とほぼ同じ規模である。

この処理設備は大きく区分して、主体である反応処理設備と火災時に対応する防火・消火設備からなっている。

反応処理設備は次に示す機器構成からなっている。被処理油受け入れのための貯留槽、油加熱器、減



第2図 装置の概略配置図
Fig. 2 Outline layout of pilot scale test equipment



第3図 反応およびサンプリングのフロー
Fig. 3 Schematic flow of reaction and sampling

圧蒸留槽、反応薬剤貯留ならびに計量槽、反応槽、抽出槽、静置分離槽、排ガス・トラップ、ならびに生成廃液の生物処理槽から構成される。

2. 2. 環境汚染対策

環境汚染対策として次の項目を実施した。

(1) 装置を設置するにあたっては基礎として全体を

防油堤で囲み、万一の場合にも土壌への汚染などの二次汚染を引き起こさないようにした。

(2) 装置室内部は換気扇により強制排気を行い、排気は活性炭フィルターを通過して外部に放出されるようにした。

(3) 受け入れ槽以降、静置分離槽までは密閉式となっ

ており、しかもサンプリングバルブを設け、系外へのPCB漏洩はサンプリング液を除いて一切ないようにした。

- (4) 減圧蒸留槽および反応槽での工程で発生する飛散物が系外に排出されないように、オイル・トラップおよび活性炭フィルターを設置した。
- (5) 被処理油を保有する装置部には設置床部全面に防液堤（オイル・パン）を設け、外部に漏洩することなく回収できるようにした。
- (6) 生物処理槽では処理油以外の副生成物（懸濁液状）を生物処理により分解し、環境基準に適合する水質に改質するようにした。

2. 3. 防火対策

装置全般について、安全増モーター防爆仕様の電気機器ならびに本質安全防爆機器の使用により電気火花による着火を防止し、また、アース配線を確実にして漏電あるいは静電気による着火の防止をはかった。

反応薬剤貯槽ならびに計量槽と、反応槽までの配管経路には、まず加熱したトランス油、続いて N_2 ガスにて配管内をクリーニングするとともに、酸素などナトリウムを酸化させる物質の接触がないように、運搬用容器とともに密閉系で移し替えを行うようにした。

2. 4. 火災予防対策

火災予防対策として、自動火災報知器を設置し、制御室ならびに事務所で監視した。また、消火設備として、ナトリウム分散体用にアルゴンガスとメタリックス20型消火器を装置室に設置、絶縁油用に

ABC薬剤消火器を同じく設置した。

2. 5. 安全管理

- (1) 実験にあたっての開始時点検では配管系の漏洩や腐食などのチェックの他に、ドレーンの掃除、試料のサンプリングをおこない、分析にて性能確認を行った。
- (2) 実験の開始前後に装置周辺土壌、および集水ピットの雨水を採取し、分析により、PCBの漏洩の有無を検査した。また、実験中は排気ガスならびに室内空気サンプリングをおこない、PCB飛散漏洩の有無を検査した。
- (3) 被暴したときの対策として洗浄用シャワーや洗眼台を設置した。

3. 実験方法

3. 1. 試料ならびに反応薬剤

実験に用いた試料は、希釈用の低濃度汚染トランス油と濃度調整用の高濃度PCBトランス油である。これらの試料を必要な濃度に応じて秤量し、減圧蒸留槽内で混合して濃度調整をおこなった。

希釈用トランス油のPCB濃度は10 mg/kgである。濃度調整用には高圧トランス（25 kVA）充填のトランス油でPCB濃度は36.2%である。反応薬剤は新しいトランス油に金属Na微粒子を分散懸濁させたもので、実験室にて調製したものを使用した。金属Na濃度40 wt%，金属Naの最大粒径10 μm ，平均粒径2～3 μm である。



写真 1 装置の外観
Photo. 1 The outlook of the facility

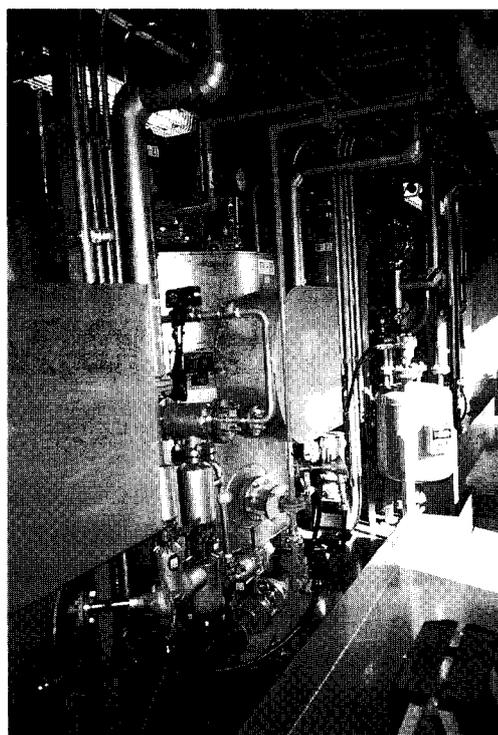


写真 2 装置室内の状況
Photo. 2 The inside of the container

3. 2. 試料の調整および反応の手順

3. 2. 1. 低濃度汚染油 (10 ppmおよび100 ppm)

はじめに汚染油貯槽から所定量の汚染油を減圧蒸留槽に導入し、95℃に加熱しながら水分等の揮発成分を除去した。この後、100 ppm濃度の場合は100 mg/kg濃度となるように、高濃度 PCB 油を秤量し、専用の導入管を用いて減圧蒸留槽に導入した。

減圧蒸留後、反応槽に試料を移送し、90℃に保持、攪拌しながら反応させた。試料を反応槽に導入後、反応終了までN₂ガスを流しながらO₂を遮断するとともに反応過程で発生するH₂ガスを系外に排出した。

3. 2. 2. 高濃度汚染油 (1%および10%濃度)

低濃度汚染油貯槽から減圧蒸留槽に導入し、低濃度汚染油の処理と同じく減圧蒸留した後、目標濃度に調整した。その後、イソプロピルアルコールを所定量添加した。この調整液を反応させた。液温維持のため1%濃度では120℃から130℃に、10%濃度では170℃から190℃に加熱した。

被処理液の反応槽注入完了時を反応開始とした。反応槽の雰囲気条件は低濃度汚染油の場合と同じである。

3. 3. 中和ならびに油水分離

反応液の分析により残留 PCB 濃度が20 μg/kg以下であることを確認の後、反応液を反応槽から中和槽に移しながら反応条件に応じて2~11 Nm³のCO₂ガスと20~120 lの水を反応液に混合攪拌し、過剰のNaを中和した。中和槽ではサンプリングにより中和を確認ののち、静置分離槽に移送し、ここで12時間以上静置して処理油と廃液に分離した。

3. 4. 廃液の生物処理

廃液をpH7に調整し生物処理を行ない、2日経過後、粉末活性炭を添加し、ブフナー漏斗で濾過をおこない、この濾液を最終処理水とした。

4. サンプリング

4. 1. 反応液のサンプリング

第3図に示すように、所定時間経過後、反応槽の下方側面に設置したサンプリングバルブを開いて、反応液を採取した。開いてはじめての200 mlを廃棄した後、約100 mlの採取をおこない、ただちに等量の水を添加し強く攪拌して反応を停止させて PCB 濃度分析用試料とした。サンプリングの状況を写真3に示す。

試料容器は低温の場合はポリエチレン製試料ビンを用い、高温の場合はポリカーボネート製試料ビンを用いた。

4. 2. 処理油、廃液ならびに生物処理排水

処理油は静置分離槽で静置分離後、分析用に採取した。廃液は同じく分析用に採取し、そのほかは20 lを生物処理に用いた。生物処理水も同様に分析用試料を採取した。

4. 3. 環境影響調査

試験前後に土壌、集水ピット雨水及び排気ガス等の PCB 分析用サンプリングをおこなった。代表例として写真4に土壌のサンプリング状況を示す。



写真3 処理油のサンプリング状況
Photo.3 Photograph showing the sampling of treated oil



写真4 土壌のサンプリング状況
Photo.4 Photograph showing the soil sampling

5. 分析方法

5. 1. 残留 PCB 濃度

被処理油のクリーンアップとして DMSO 処理の後多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ処理³⁾をおこなった。廃液、処理水の前処理は公定法によったが、試料の油汚染の程度に応じて油の前処理に準じて処理をおこなった。

PCB 濃度測定にはキャピラリーカラム GC-ECD 法によった。キャピラリーカラムには SPELCO 社製カラム SPB-5 を用い、スプリットレスで測定した。CB % 値ならびに測定条件は宮田らの方法⁴⁾に従った。

5. 2. コプラナー PCB, ダイオキシン類, 塩素化フェノール類

これらはダイオキシン分析マニュアル等の分析方法に準じて GC-MS 法^{4~6)}にて行った。

5. 3. その他の分析項目

その他の分析項目の分析方法については JIS に指定されているものについては JIS 法に従い、それ以外は一般的に標準とされている方法に従った。

5. 4. 急性毒性試験および変異原性試験

急性毒性試験および変異原性試験は (財) 日本食品分析センターに依頼した。

6. 実験結果ならびに検討

6. 1. 脱塩素化反応

PCB 残留濃度測定結果を第 4 ~ 6 図, この時の液温の状況を第 7, 8 図に示す。いずれの場合も最終的には PCB 残留濃度 $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。10 ppm 濃度の場合には 10 分後には $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。1 % では 40 分後, 10 % では 3 時間後に $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。

第 1 表に示すように, ダイオキシン類は 10 ppm および 100 ppm の低濃度試料では定量下限値 ($0.005 \text{ ng-TEQ}/\text{g}$) 以下, 高濃度試料では 1 % 試料

で $200 \text{ ng}/\text{g}$ ($5.8 \text{ ng-TEQ}/\text{g}$), 10 % 試料で $690 \text{ ng}/\text{g}$ ($33 \text{ ng-TEQ}/\text{g}$) であったが, 処理後はいずれも定量下限値 ($0.005 \text{ ng-TEQ}/\text{g}$) 以下であった。

コプラナー PCB は処理後は 10 ppm および 100 ppm 処理では $8.4 \text{ ng}/\text{g}$ ($0.99 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$) および $5.3 \text{ ng}/\text{g}$ ($0.70 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$), 1 % および 10 % 試料で $16 \text{ ng}/\text{g}$ (2.5 および $2.3 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$) であった。ヒドロキシフェノールはいずれも定量下限値 ($5 \text{ ng}/\text{g}$) 以下であった。

塩素分析結果より塩素収支計算をおこなった結果, 処理前の試料に含まれる量に対する廃液中の塩素含有量の割合は, いずれの場合も誤差範囲内ではほぼ 100 % であり, しかも, 廃液中の塩素は無機塩素の形態で存在することからほぼ完全に PCB の塩素は NaCl として脱塩されたと考えられた。

6. 2. 廃液の生物処理

廃液の生物処理結果を第 2 表に示す。pH, BOD, COD, TOC, n-Hexane 抽出量は処理によりいずれも排出基準を十分に充たす値に下げることができた。第 3 表に示すように BOD, COD, TOC, n-Hexane 抽出量の除去率はいずれも 90 % 以上で, ほとんどは 96 ~ 99 % 以上の除去率であった。

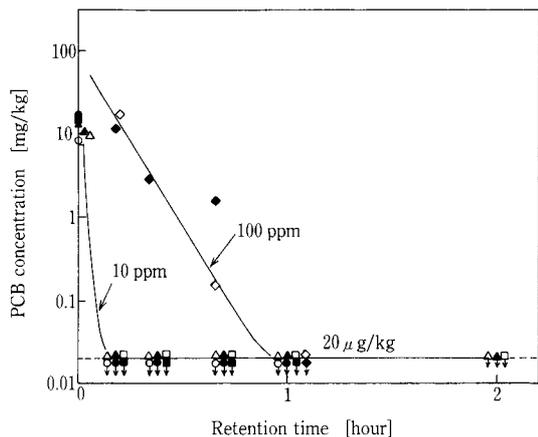
最終処理水の PCB は定量下限値 ($0.5 \mu\text{g}/\ell$) 以下, ダイオキシン類は定量下限値 ($0.08 \text{ ng-TEQ}/\ell$) 以下であった。このほかの重金属類, 有機化合物類も水質汚濁防止法排水基準値以下を充たしていた。

6. 3. 環境影響調査

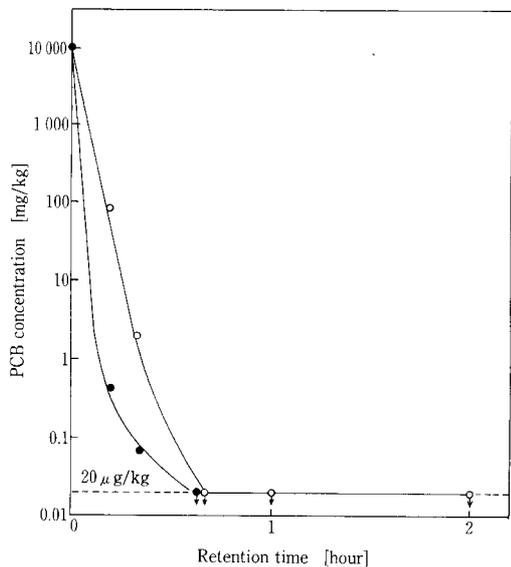
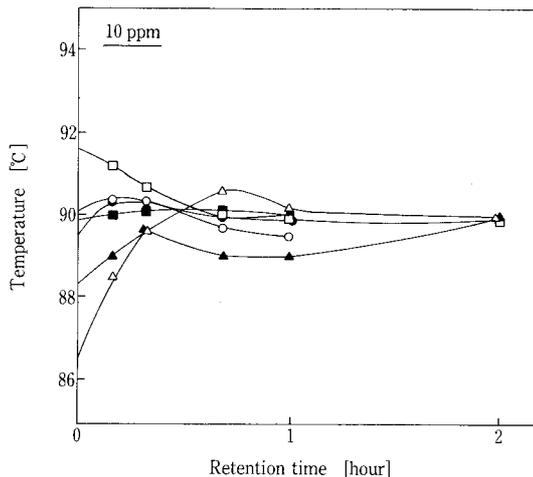
本実験の前後および最中における装置周辺の環境への PCB 排出を調べた結果は第 4 表に示すように, 実験設備周囲の土壌, 設備内の大気, 防油堤に溜まった雨水, それぞれに変化は認められなかった。実験中の反応装置から排出される排気ガス中の全 PCB 濃度も $0.02 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下であった。

第 1 表 処理試料 (絶縁油) のダイオキシン類分析結果
Table 1 Analytical result of total dioxins in treated oil

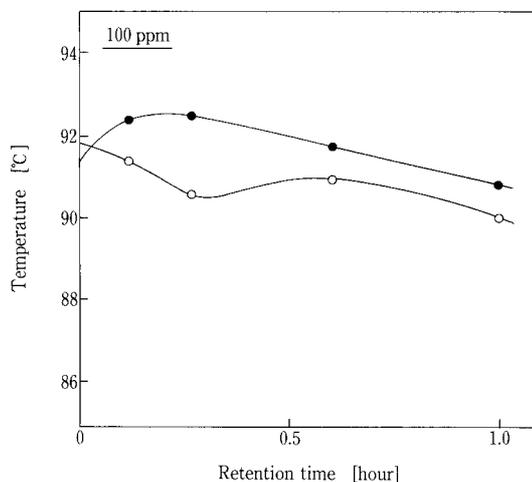
Items	Conc.	10 ppm		100 ppm		1 %		10 %	
		Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
T. Dioxins	[ng/g]	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*1	200	N.D.*1	690	N.D.*1
(T. PCDDs+T. PCDFs)	[ng-TEQ/g]	N.D.*2	N.D.*2	N.D.*2	N.D.*2	5.8	N.D.*2	33	N.D.*2
*1) Detection limit $T_4 \sim P_5 \text{ CDD}/\text{DF} : 0.008 \text{ ng}/\text{g}$, $H_6 \sim H_7 \text{ CDD}/\text{DF} : 0.02 \text{ ng}/\text{g}$, $O_8 \text{ CDD}/\text{DF} : 0.04 \text{ ng}/\text{g}$									
*2) Detection limit $0.005 \text{ ng-TEQ}/\text{g}$									



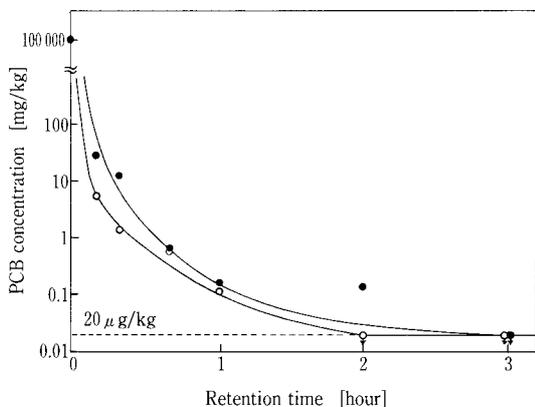
第4図 10 ppm 及び 100 ppm汚染油の反応処理による PCB 残留濃度の経時変化
 Fig. 4 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time



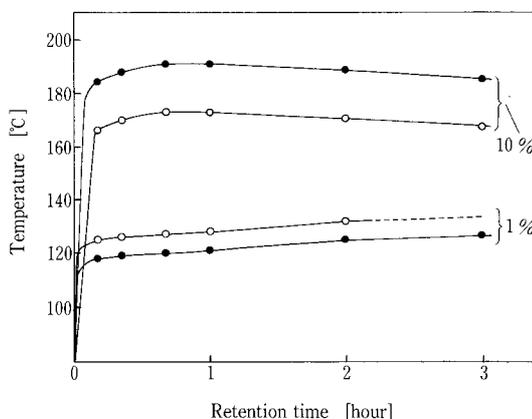
第5図 1%汚染油の反応処理による PCB 残留濃度の経時変化
 Fig. 5 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time



第7図 10 ppm 及び 100 ppm汚染油の反応処理に伴う液温の経時変化
 Fig. 7 The variation of temperature of treated oil as a function of retention time



第6図 10%汚染油の反応処理による PCB 残留濃度の経時変化
 Fig. 6 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time



第8図 1%及び10%汚染油の反応処理に伴う液温の経時変化
 Fig. 8 The variation of temperature of treated oil as a function of retention time

第 2 表 脱塩素処理後廃液の(生物+活性炭)処理水質分析結果

Table 2 The result of treated water quality after biological and activated carbon treatment

Items	Conc.	Concentration			
		10 ppm	100 ppm	1 %	10 %
pH	[—]	6.0	6.0	6.0	6.5
BOD	[mg/l]	1.6	0.9	9.7	1.1
COD	[mg/l]	30	17	20	5.5
TOC	[mg/l]	30.4	5.4	42	4.9
n-Hexane extracts	[mg/l]	0.6	< 0.5	1.4	1.2
PCB	[μg/l]	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*1
Total dioxins (T. PCDDs+T. PCDFs)	[ng/l]	N.D.*2	N.D.*2	N.D.*2	N.D.*2
	[ng-TEQ/l]	N.D.*3	N.D.*3	N.D.*3	N.D.*3
		Effluent standard of Water Pollution Control Law *1) Detection limit 0.5 μg/l *2) Detection limit T ₄ ~ P ₅ CDD/DF : 0.1 ng/l H ₆ ~ H ₇ CDD/DF : 0.4 ng/l O ₈ CDD/DF : 0.8 ng/l *3) Detection limit 0.08 ng-TEQ/l [pH : 5.8~8.6] BOD : < 160 mg/l COD : < 160 mg/l n-Hex. : < 5 mg/l PCB : < 0.5 μg/l			

第 3 表 脱塩素処理後廃液の(生物+活性炭)処理による有機物除去効果

Table 3 Effect of decreasing organic matter by biological and activated carbon treatment

Items	Condition	10 ppm			100 ppm			1 %			10 %		
		Raw water	Treated water	Removal rate	Raw water	Treated water	Removal rate	Raw water	Treated water	Removal rate	Raw water	Treated water	Removal rate
BOD	[g]	168	0.5	99.7 %	115.5	0.2	99.8 %	168	2.1	98.8 %	57	0.1	99.7 %
COD	[g]	392	9.7	97.5 %	266	4.7	98.2 %	236	4.2	98.2 %	56	0.7	98.7 %
TOC	[g]	231.2	9.8	95.7 %	333.2	4.2	98.7 %	148.8	8.9	94.0 %	37.3	0.7	98.2 %
n-Hexane extracts	[g]	14.8	0.2	98.7 %	52.5	0.1	99.7 %	3.2	0.3	90.7 %	0.1	0.1	—
		Removal rate [%] = (Conc. of raw water [g] - Conc. of treated water [g]) ÷ Conc. of raw water [g]											

6. 4. マウスを用いた急性毒性試験

マウス雄雌それぞれ10匹を用いて代表例として100 ppm処理および10 %処理試験の生成廃液ならびに処理水をそれぞれに20 ml/kg経口投与し、4週間後剖検をおこない異常の有無を観察した。その結果、死亡例はなく、異常は認められなかった。

6. 5. 変異原性試験

代表例として100 ppm処理および10 %処理試験の生成廃液ならびに処理水の4種類について評価した。5菌株を用い、200~12.5 μl/平板の試験用量で評価した結果、いずれも陰性であった。

6. 6. 処理油の再利用性の検討

脱塩素処理後の処理油の再利用については、

(1) 絶縁油としての再利用

(2) ボイラー等の燃料としての再利用

の2点が考えられるが、特に(1)については本処理法の処理温度が比較的低温のため変性が少ない特徴があり、導入元の Powertech 社でも絶縁油として再利用している。この選択の条件として油の必要特性はもちろん、新油と再生油とのコストメリットが重要である。

6. 6. 1. 電気絶縁油としての再利用可能性

絶縁油として再利用するためには処理油中の不純物を除去するために酸性白土による精製があらたに必要であるが、本実験ではろ紙によるろ過のみをおこなった試料について評価に用いた。評価項目は

第4表 環境影響調査結果(全PCB)

Table 4 Total PCB analysis of environment of test facilities

Sample \ Sampling		Before operation	During operation	After operation
Soil near the test facilities	1	N. D.* ¹	—	N. D.* ¹
	2	〃	—	〃
	3	〃	—	〃
Atmosphere in test facilities		N. D.* ² (n=3)	N. D.* ² (n=3)	N. D.* ² (n=2)
Exhaust gas from reactor		—	N. D.* ² (n=7)	—
Accumulated water	in pit	N. D.* ³ (n=2)	N. D.* ³	—
	in oil pan	—	N. D.* ³ (n=2)	N. D.* ³ (n=2)

*1) Detection limit 2ng/ℓ, *2) (Detection limit 0.02μg/Nm³), *3) (Detection limit 0.2μg/ℓ)

第5表 処理油の電気絶縁油としての性状

Table 5 Physical property try of treated oil as insulation oil

Items	JIS Standard (JIS C 2320:93)	Treated oil
Density (at 15 °C) [g/cm ³]	<0.91	0.86
Viscosity (at 40 °C) [cSt]	<13	9.6
Viscosity (at 100 °C) [cSt]	<5.5	2.5
Flow point [°C]	<-27.5	<-42.5
Flashing point (P.M) [°C]	>130	134
Total acid value [mgKOH/g]	<0.02	<0.01
Dielectric breakdown voltage (2.5 mm) [kV]	>30	54

*Methods of examination is based on JIS C 2101

JISに定められた項目である。分析の結果は第5表に示すように、再生油の必要特性は十分にJIS規格をみたすものであった。

6. 6. 2. 燃料としての再利用可能性

電気絶縁油は基本的に鉱物油であり、燃料油と原料は同質である。したがって、再生油も基本的には燃料として使用可能と考えられるので、燃料としての性状をJIS法により測定し、結果をJIS規格と対比して第6表に示した。これより、発熱量はA重油と同等であり、他の不純分もいずれも低い値を示し、燃料としても十分再利用可能であることが明らかとなった。

6. 7. 設備の操作性

6. 7. 1. 脱塩処理

今回の実験ではテスト装置として濃度条件を変えた試料をテストしたので、分析により処理の確認をおこなうのに時間を要したが、処理条件が決定された被処理油については、バッチ処理ではあるが、逐次処理が容易である。従って、低濃度の場合には脱

ガスから反応終了までおよそ2時間以内で1バッチの処理が進行し、第1バッチ以降は反応待ち時間の間に脱ガス処理がなされるため、定常状態では約6~8バッチ/日、(4m³/日)程度の処理が十分可能であると考えられた。濃度の異なる汚染油、特に高濃度汚染油を処理する場合は反応時間そのものも長くなることから、10%濃度で約600ℓ/日程度の処理量となると考えられた。

本処理の基本は汚染油中のPCB濃度の把握が鍵となる。本処理技術は所定の濃度範囲に対して比較的広い試薬配合比で処理が対応できるが、被処理試料の分析が基本となる。この点については処理プラントに分析設備を付帯させること、技術開発拠点(当社においては技術研究所)にGC-ECD, GC-MS(四重極型:低~中分解能型), GC-MS(磁場型:高分解能型)を設置し、自社の品質保証体制を確立することで迅速な処理を確保する予定である。

第 6 表 処理油の燃料としての性状
Table 6 Physical property of treated oil as fuel

Items		A Heavy oil JIS Standard (JIS K 2205:91)	Treated oil	Method of examination
Specific gravity	(at 15 °C) [—]	(≒0.84*1)	0.86	JIS K 2249
Reaction	[—]	neutral	neutral	JIS K 2252
Flashing point	[°C]	>60	134	JIS K 2265
Viscosity	[cSt]	<20	6.5	JIS K 2283
Flow point	[°C]	<5	<-42.5	JIS K 2269
Residual carbon	[wt%]	<4	0.01	JIS K 2270
Sulfur	[wt%]	<0.5	0.08	JIS K 2541
Water content	[wt%]	<0.3	<0.1	JIS K 2275
Ash	[wt%]	<0.05	0.01	JIS K 2272
Total generated heat	[kcal/kg]	(≒11 000*2)	10 950	JIS K 2279

*1),*2) Specific gravity and total generated heat are shown as an example on the market.

6. 7. 2. 廃液処理

廃液処理は前段に生物処理，終段には活性炭処理を実施するが，脱塩素処理工程で発生する廃液の量は少ないのでバッチ処理をおこなった。生物処理工程では有機物の分解反応も良好で，今回設計の槽容量で十分対応できることが確認できた。

廃液処理は処理の過程で排水が系外に排出されることから，従来の水質基準を充たすだけでなく，ダイオキシン類や コプラナー PCB，ヒドロキシ PCB 等の水質管理が非常に重要である。このため，廃液処理の保証は6. 7. 1. と同様に自社保有装置による迅速な品質保証体制で臨む計画である。

む す び

SP プロセス法による PCB 汚染油の脱塩素処理実験を，容量600 lの反応槽を有す実証試験設備を用いておこなった結果，濃度10 %までの汚染油中の PCB 濃度をGC-ECD 装置の分析限界である20 μg/kg以下に分解できることが明らかになった。

処理後の油は燃料用および電気絶縁油用にも再生

利用可能であることが明らかとなった。

分解で生ずる廃液の生物処理により，廃液中の有機物の95 %以上が除去され，最終処理水の水質は排出基準を十分充たすことが明らかになった。

本設備からの周囲環境への PCB 等の拡散放出は認められなかった。

本結果から，SP プロセス法の汚染油中の PCB 分解性能が実証された。また，装置性能としても実操業に十分耐える装置設備であることが確認できた。

〔参考文献〕

- 1) 橋詰博樹：廃棄物学会誌 vol.5, (1994) p.223
- 2) 川井隆夫ほか：PCB 処理技術 (SP プロセス) について，神鋼パンテック技報，vol.41, (1998) p.90
- 3) (財) 産業廃棄物処理事業振興財団：平成6年度有害廃棄物の処理に関する調査報告書，(1995) p.75
- 4) 宮田秀明ほか：キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル (PCBs) の数値化法，環境化学，vol.4, (1994) p.819
- 5) 高菅卓三ほか：各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS をもちいたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析法，環境化学，vol.5, (1995) p.647
- 6) (財) 廃棄物研究財団：廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル，平成9年3月

連絡先

川 井 隆 夫 技術開発本部
(工学博士) 研究開発部
主任研究員
T E L 078 - 992 - 6525
F A X 078 - 992 - 6504
E-mail t.kawai@ pantec. co.jp

洗米排水の嫌気性処理及び発生メタンの有効利用

Anaerobic Treatment of Rice Washing Wastewater and Practical Use of Generated Methane Gas



(環)製品開発室
野 中 信 一
Shinichi Nonaka

可溶化槽と UASB 式嫌気リアクターで構成される、洗米排水処理システムの開発を行った。可溶化槽では水理的滞留時間 (HRT) 7.5 hr にて90 %の可溶化率が得られ、嫌気リアクターでは BOD 負荷 $10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ にて90 %の BOD 除去率が得られることが確認できた。また、発生メタンガスを回収し、エネルギー源として有効活用することで運転コストを削減できることも確認できた。コスト試算の結果、本開発システムは凝集沈殿法や活性汚泥法に比べて、運転コストが1/2~1/3に削減でき、設備敷地面積が23~43 %低減できることが判った。

An anaerobic system was developed for treatment of rice-washing wastewater from sake brewery having high BOD and SS content. The system is composed of a solubilization tank and a UASB anaerobic reactor. A pilot test, using actual wastewater confirmed the 90 % SS solubilization at HRT 7.5 hr and 90 % BOD removal ratio at BOD loading rate of $10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Generated gas was recycled for boiler fuel. The operating cost was reduced to 1/2 to 1/3 in comparison with conventional coagulation/sedimentation or activated sludge systems. Required installation space is also reduced by 23 to 43 %.

Key Words :

洗 米 排 水
S S 可 溶 化
メ タ ン 発 酵
P A N B I C - G

Rice-washing wastewater
SS solubilization
methane fermentation
PANBIC-G

まえがき

中小企業事業団においては中小企業の技術向上を支援するため、労働力確保のための職場環境の改善や省力化、知識集約化のための基盤技術の確立、石油代替エネルギーの有効利用の促進、エネルギー使用の合理化の促進など、中小企業にとって開発の必要性が高くかつ、その円滑な実施が困難な技術についての技術開発が行われている。

その一環として1994年度から1997年度までの4カ年で「洗米排水の嫌気性処理技術及び発生メタンの有効利用システムの開発」に係わる研究が行われた。

従来、酒造工場の排水処理は凝集沈殿法や活性汚泥法が採用されてきたが、これらの処理法は排水処理に係わるコスト負担が大きいいため、コンパクトで処理コストが安く、かつ運転管理が容易な高効率の排水処理システムが望まれている。

開発システムは嫌気性処理を導入しており、高濃度の洗米排水を効率よく処理し、かつ処理過程で発生するメタンガスを回収して有効利用することから、設備のコンパクト化、省力化、運転費の低減化の達成が期待できる。

当社と財団法人造水促進センターは中小企業事業団からこの開発事業の委託を受け、共同で実用化のための研究開発を実施した。灘五郷酒造組合の御協力の下に、兵庫県内の酒造工場に実験装置を設置し、

1996年度から1997年度の2カ年に亘って運転研究を実施し、所期の成果を得ることができた。この研究成果の概要を次に報告する。

1. 開発の目的・目標

1.1 開発の目的

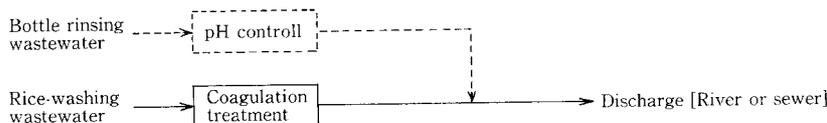
清酒は、その製造に大量の水を必要とするが、環境問題・排水規制強化の進展等に伴い、その排水処理対応が大きな課題となってきている。

特に米の磨き工程で発生する洗米排水は、高濃度

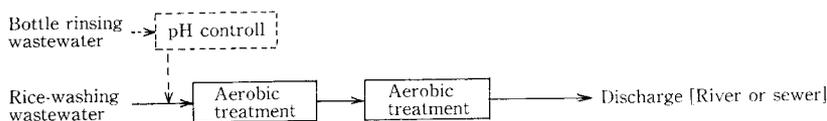
第1表 酒造工場排水の種類、特長
Table 1 Characteristics of Sake Brewery Wastewater

Wastewater	Characteristics	SS, BOD Concentrations
Rice-washing	Seasonal wastewater (mainly in winter)	High
Bottle-rinsing	Some plants has no bottle rinsing facility	Low
Miscellaneous	Cleansing water for machinery, tanks, floor	Medium-High

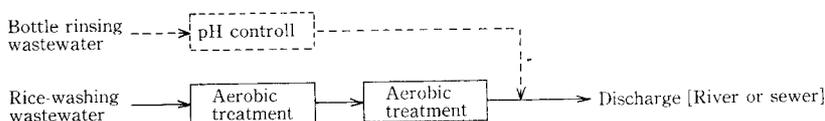
① Coagulation only



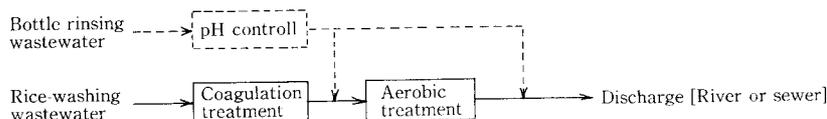
② Combined aerobic



③ Aerobic only



④ Coagulation-aerobic



第1図 従来の洗米排水処理システム

Fig. 1 Conventional Rice-washing Wastewater Treatment Systems

のSS, BODを含んでおり, 従来の処理方式では広大な設備面積と大きな処理コストを必要とするとともに, 洗米かすが短時間で酸化・腐敗するため, 腐敗臭防止対策も必要となってくる。

そこで, 高濃度の洗米排水を効率よく処理することができる嫌気性処理技術を確認するとともに, 処理時に発生するメタンを有効に活用するシステムを開発し, その成果を広く中小企業に普及することを目的とする。

1. 2 開発の目標

- (1) 洗米排水に対する嫌気性処理方式の実用化
- (2) 洗米排水に対する可溶化技術の実用化
- (3) 処理時に発生するメタンを嫌気性リアクターの温度維持, あるいはボイラーの熱源等に活用できるシステムであること
- (4) 設備がコンパクトであること
- (5) 設置コスト・ランニングコストが低廉であること
- (6) 保守管理が容易であること

2. 洗米排水処理システムについて

2.1 従来の処理システム

酒造工場から排出される排水は第1表に示すように3種類に分類できる。洗米排水は他の2排水に比べてSS, BOD濃度が高く, 1年の1/3~1/2の期間しか排出されないのが特長である。一方, 雑排水

第2表 嫌気性処理と好気性処理の比較
Table 2 Comparison of Anaerobic and Aerobic Treatments

	Anaerobic	Aerobic
Installation space	Small	Large
Running cost	Low	High
Generated excess sludge	Low	High
Energy recovery	Possible	Impossible
Maintenance cost	Easy	Slightly difficult
Effluent quality	Inferior	Good

は水量や水質が大きく変動することがある。このため, 排水処理システムを選定するに当たっては次の要因を考慮する必要がある。

- ・排水の放流先(下水道, 河川), 処理目標水質
- ・年間を通じた排水の水量, 水質の変動幅
(総合廃水処理, 分別処理の選択)
- ・維持管理性, 経済性

従来の洗米排水処理システムを第1図に示すが, 主として凝集沈殿及び好気性生物処理が採用されている。しかし, 従来法では次の問題点があり, これらに対する改善が求められている。

- a) 好気性生物処理におけるバルキングの発生及び高い曝気コスト
- b) 汚泥発生量が多く, 処理・処分が困難
- c) 負荷の変動が大きく, 処理水質が不安定

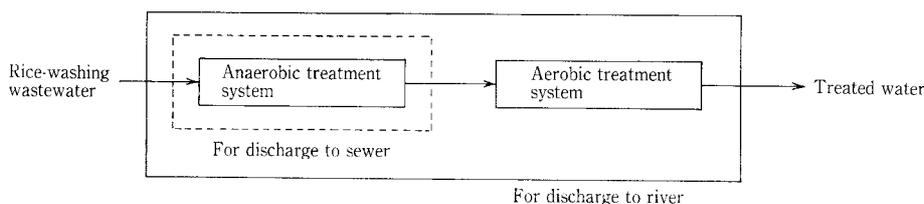
2. 2 開発システム

生物処理には嫌気性処理と好気性処理があるが, その比較を第2表に示す。嫌気性処理はメタンガスによるエネルギー回収ができ, 好気性処理に比べて余剰汚泥発生量が少なくランニングコストが低廉なことが大きな特長である。

開発システムでは嫌気性処理を導入することによって, a) ~c) の従来法の問題点の解決を図った。なお, 本システムでは第2図に示すように下水道放流の場合は嫌気性処理単独とし, 河川放流の場合は嫌気性処理と好気性処理の組合せとする。

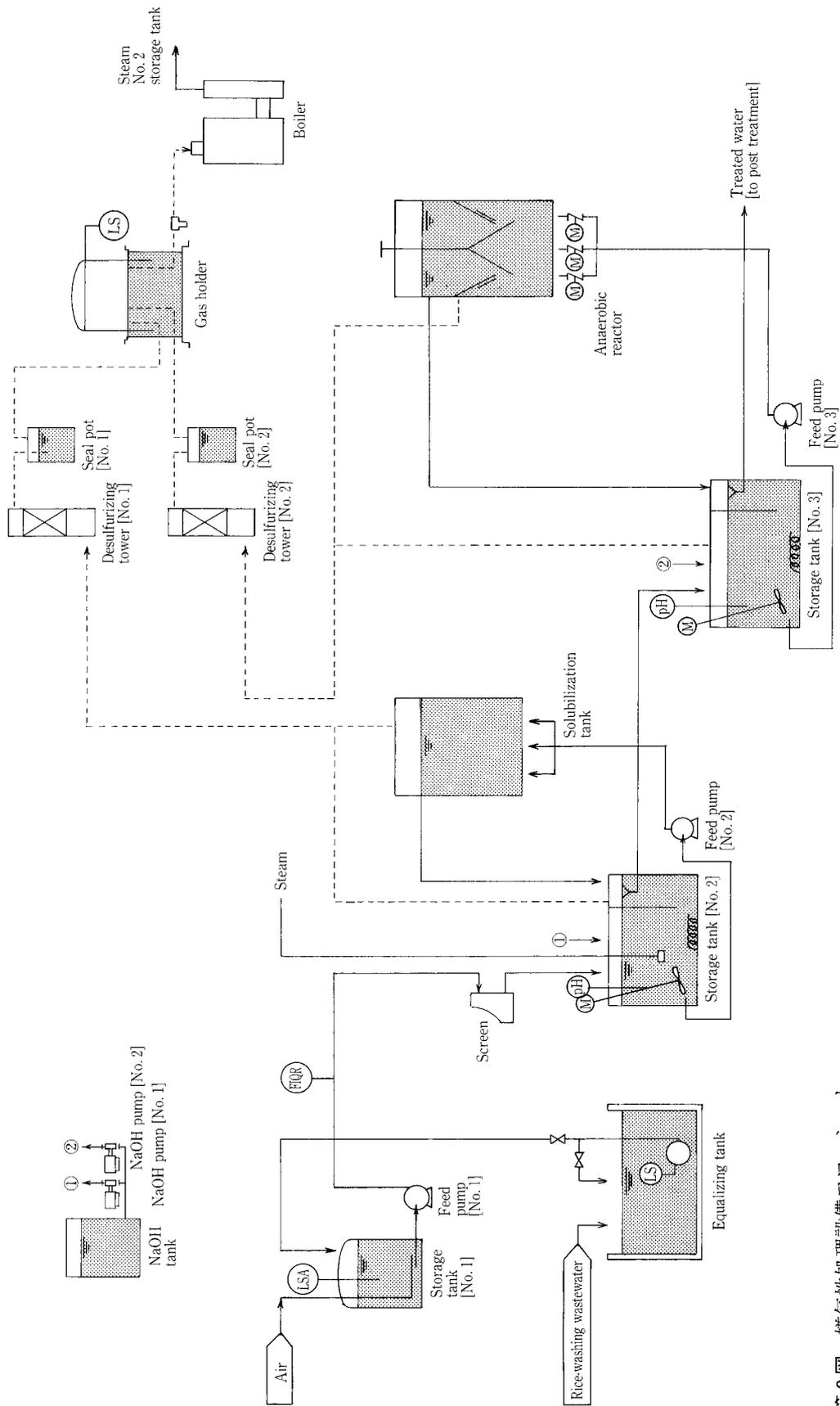
嫌気性処理は嫌気リアクター(メタン発酵槽)単独の1相で行う場合と, 可溶化槽(酸生成槽)+嫌気リアクターの2相で行う場合がある。洗米排水は第1表に示したように高濃度のSSを含有しており, 処理効率を高めるためには, 可溶化槽でSSを可溶化した後でメタン発酵する2相式が望ましいと考えられる。ここで嫌気リアクターには各種方式があるが, 近年, 高負荷処理が可能なUASB式嫌気リアクターが開発され, 食品排水を主に多くの導入実績を有している。

本システムの嫌気性処理設備には処理水循環式の可溶化槽とUASB式嫌気リアクターを採用した。



第2図 洗米排水の処理システムの選択

Fig. 2 Selection of treatment systems for Rice-washing Wastewater



第3図 嫌気性処理設備フローシート
Fig. 3 Flow sheet of anaerobic treatment

この嫌気性処理設備は次の特長を有している。

【特長】

- ・ 2相式の採用により、水量や水質の変動に強く、安定した処理水質が得られる
- ・ 可溶化槽、嫌気リアクターともに担体を使用していないため閉塞の問題がない
- ・ 特別な汚泥管理が不要のため維持管理が容易

一方、河川放流の場合の嫌気性処理の後の好気性処理（後処理）設備には、一般的に用いられる活性汚泥法を採用した。嫌気性処理設備及び後処理設備の処理フローシートを第3、4図に示す。

3. 運転研究

兵庫県内の酒造工場にパイロット実験装置を設置し、1996年度から1997年度の2カ年に亘って運転研究を実施した。

3.1 研究課題及び目標値

1) 研究課題

本研究の主要課題を次に示す。洗米排水の嫌気性処理では固形成分であるSSの可溶化率が高いほど嫌気リアクターでのBOD除去性能が向上するため、可溶化槽におけるSS可溶化の効率化が重要となる。一方、嫌気リアクターでは安定したBOD除去を行うための運転条件としてpH、温度が重要であるが、これらはランニングコストに係わるので、処理効率を考慮して適切な値に設定する必要がある。

a) 可溶化槽のSS可溶化性能を高めるための運転

条件の確認

- b) 嫌気リアクターのBOD除去性能を高めるための運転条件の確認
- c) 有効利用可能なメタンガス発生量の確認
- d) 装置の長期停止後の再運転における処理性能の確認
- e) 後処理設備のBOD除去性能の確認等

2) 目標値

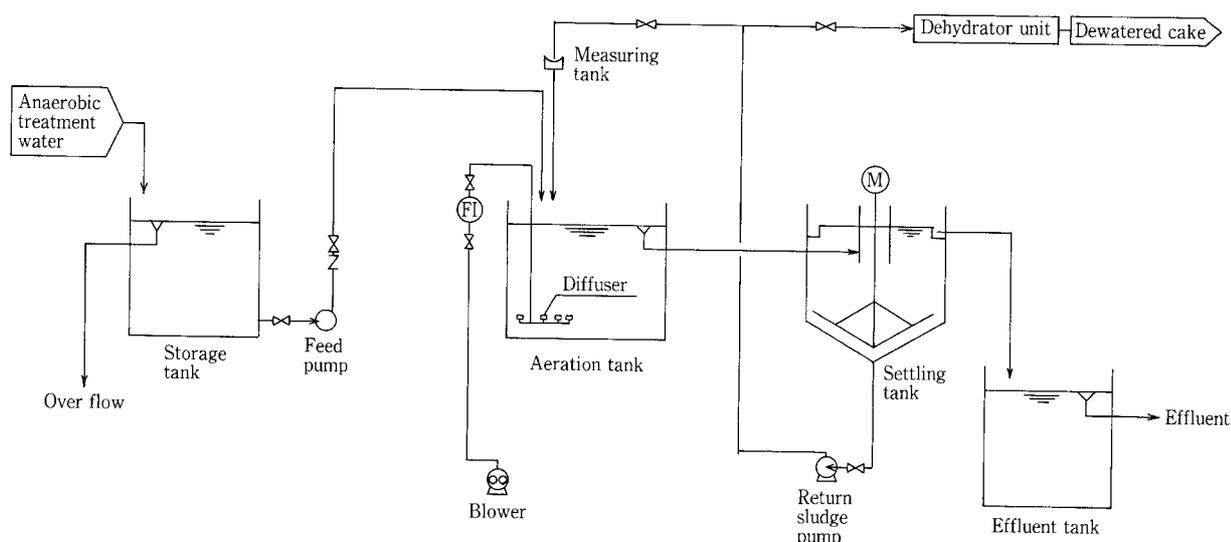
本研究における目標値を第3表に示す。嫌気性処理におけるBOD、SS除去率として90%以上を目標とした。

3.2 実験装置

実験装置の仕様を第4表に示す。嫌気性処理設備の可溶化槽及び嫌気リアクターの形状は円筒形で、有効容積は各々4.4 m³、8 m³である。一方、後処理

第3表 研究の目標値
Table 3 Test Target Value

	Raw water	Anaerobic treatment	Post treatment
Amount of treatment (m ³ /d)	—	10	2
SS (mg/ℓ)	5 000	500	30
BOD (mg/ℓ)	4 000	400	20



第4図 後処理設備フローシート
Fig. 4 Flow sheet of post treatment

第 4 表 洗米排水処理装置の仕様

Table 4 Specification of Rice-washing Wastewater Treatment System

	Components	Q'ty	Specification
Anaerobic treatment	No. 1 Storage Tank	1	Type: Cylindrical, vertical, closed Measurements: 2 690 dia.×3 000 ^H Effective capacity: 11.4 m ³
	No. 2, & 3 Storage Tank	1 each	Type: Angular, w/agitator Measurements: 1 000 ^W ×1 700 ^L ×1 200 ^H Effective capacity: 1.4 m ³
	Solubilization Tank	1	Type: Cylindrical, vertical, closed Measurements: 1 500 dia.×3 000 ^H Effective capacity: 4.4 m ³
	Anaerobic reactor	1	Type: Cylindrical, vertical, closed Measurements: 1 600 dia.×4 500 ^H Effective capacity: 8 m ³
	Gas holder	1	Type: Cylindrical, vertical, wet-seal Measurements: 1 200 dia.×2 000 ^H Effective capacity: 2 m ³
Recycling unit for methane gas	Boiler	1	Type: Small percolation, vertical (GX-40S) Heating area: 1 m ² Maximum steam generation: 40 kg/h
Post Treatment	Aeration Tank	1	Type: Angular (Diffuser type standard activated sludge method) Measurements: 800 ^W ×1 000 ^L ×1 600 ^H Effective capacity: 1 m ³
	Settling Tank	1	Type: Cylindrical, vertical, w/scrapper Measurements: 800 dia.×1 000 ^{SH} Effective capacity: 0.5 m ³
	Dehydrator Unit	1	Type: Travelling filter (RF300U) Measurements: 1 200 ^W ×1 700 ^L ×1 600 ^H

設備の曝気槽の形状は角形で有効容積は1 m³である。

3. 3 嫌気性処理設備運転方法

第 3 図に示したように、実験原水となる洗米排水は既設調整槽から原水移送ポンプで間欠的に取水され、No.1 原水槽に一旦貯留される。No.1 原水槽からはポンプで連続的にNo.2 原水槽に供給される。No.2 原水槽の手前には外部から調整槽に混入した粗大夾雑物を除去するためにスクリーンが設けられている。原水は、No.2 原水槽→可溶化槽→No.3 原水槽→嫌気リアクターの順に流れる。No.2 原水槽とNo.3 原水槽にて各々 pH と温度コントロールを行うことによって、可溶化槽と嫌気リアクターの pH 及び温度が一定値に維持される。可溶化槽とNo.2 原水槽、及び嫌気リアクターとNo.3 原水槽の間では、排水と汚泥の混合・接触効率を高めるため、各々ポンプ循環が行われる。

可溶化槽及び嫌気リアクターで発生したメタンガスはガスホルダーに貯留される。メタンガスは小型ボイラーで燃焼され、発生した蒸気はNo.2、No.3 原水槽の加温に利用される。

第 5 表 実験原水の水質 (平均値)

Table 5 Quality of Test Influent (Average)

		Test Influent
pH	(—)	3.8
SS	(mg/ℓ)	3 790
BOD	(mg/ℓ)	3 840
COD _C	(mg/ℓ)	5 090
COD _{Mn}	(mg/ℓ)	1 920
Total sulfur	(mg/ℓ)	21.9
Total nitrogen	(mg/ℓ)	87.3
Total phosphorus	(mg/ℓ)	11.0

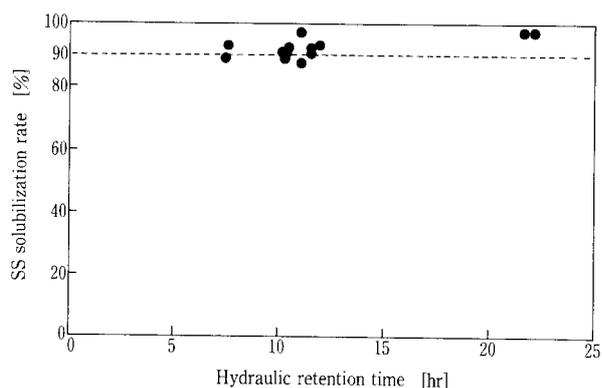
3. 4 研究結果

3. 4. 1 実験原水の水質

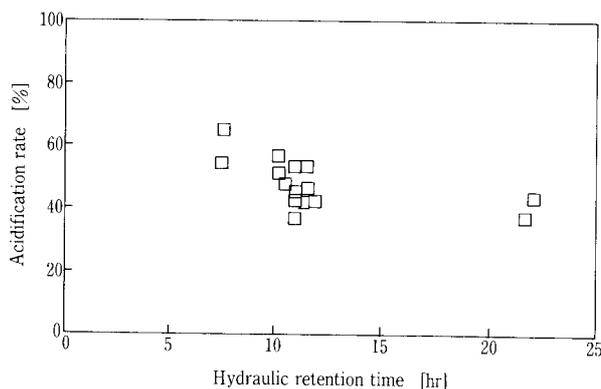
実験先の洗米排水は、当初想定した中小の酒造工場の平均的な水質より SS、BOD 濃度が低かったため、洗米排水に白糠(米粉)を添加して実験に供した。期間中の実験原水の平均水質を第 5 表に示す。

第 6 表 嫌気リアクターの処理水質 (平均値)
Table 6 Effluent Quality after Anaerobic Treatment (average)

Water Quality	BOD			SS			Acetic Acid
	mg/ℓ	mg/ℓ	%	mg/ℓ	mg/ℓ	%	mg/ℓ
BOD load							
5 kg/m ³ ·d	3 740	277	92.6	2 470	237	90.4	<10
10 kg/m ³ ·d	5 580	273	95.1	3 970	139	96.5	<10



第 5 図 滞留時間と SS 可溶化率の関係
Fig. 5 HRTs vs SS Solubilization rates



第 6 図 滞留時間と有機酸転換率の関係
Fig. 6 HRTs vs. acidification rates

実験原水は SS が 3 790 mg/ℓ で、BOD が 3 840 mg/ℓ であった。生物処理に必要な窒素、リンの無機栄養塩は十分に含まれていた。

3. 4. 2 嫌気性処理設備の研究結果

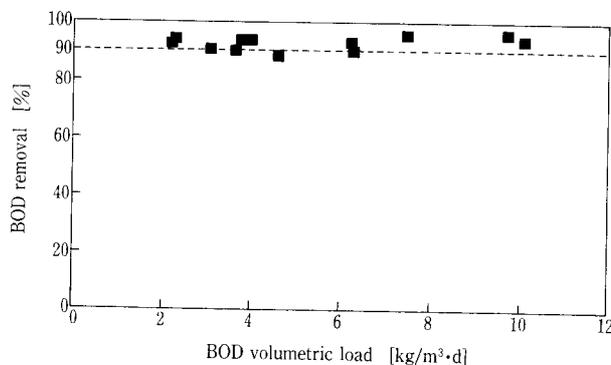
1) 可溶化槽の SS 可溶化性能

可溶化槽の滞留時間と SS 可溶化率の関係を第 5 図に示す。滞留時間 7.5 hr において概ね 90 % の SS 可溶化率が得られることが判った。

可溶化槽の役割は SS の可溶化の他に、有機物を酢酸等の低級脂肪酸に転換することにある。滞留時間と有機酸転換率の関係を第 6 図に示す。可溶化槽の残存有機物 (TOC) を基準としたときの有機酸転換率は滞留時間が短いほど高くなった。これは滞留時間が長いと可溶化槽で生成した酢酸がメタン生成反応によって除去されるためである。第 5, 6 図より、本実験範囲では可溶化槽の滞留時間は 7.5 ~ 10 hr が適切と考えられる。

2) 嫌気リアクターの BOD 除去性能

BOD 負荷 5 kg/m³·d と 10 kg/m³·d における嫌気リアクター処理水の平均値を第 6 表に示す。処理水の BOD 及び SS はそれぞれ 280 mg/ℓ, 240 mg/ℓ 以下が得られ、目標とする 90 % 以上の BOD, SS 除去率を達成できることが確認できた。処理水酢酸濃度はいずれも 10 mg/ℓ 以下となっており、メタン



第 7 図 BOD 負荷と BOD 除去率の関係 (嫌気リアクター)
Fig. 7 BOD volumetric loads vs. BOD removal efficiencies

発酵が完全に行われていることも確認できた。

嫌気リアクターにおける BOD 負荷と BOD 除去率の関係を第 7 図に示す。BOD 負荷 10 kg/m³·d より更に高い負荷でも目標値を達成できる可能性が第 7 図から伺える。

3) 有効利用可能なメタンガス発生量

嫌気性処理では可溶化槽と嫌気リアクターの両方でガスが発生するが、原水流量 10 m³/d, BOD 負

第 7 表 嫌気性処理で得られる発生ガス量及びメタンガス濃度
Table 7 Generated gas

	Solubilization tank	Anaerobic reactor	Total gas generated
Gas generation (Nm ³ /m ³)	0.3	1.7	2.0
CH ₄ concentration (%)	69	75	74
CO ₂ concentration (%)	31	25	26
Total methane gas (Raw water: 10 m ³ /d)	$10 \text{ m}^3/\text{d} \times 2 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \times 0.74 = 14.8 \text{ Nm}^3/\text{d}$		

荷 5 kg/m³·d におけるガス発生量の平均値を第 7 表に示す。原水流量当たりのガス発生量は原水 BOD 濃度に影響されるため変動することが多いが、平均的には可溶化槽で 0.3 Nm³/m³、嫌気リアクターで 1.7 Nm³/m³であった。発生ガスの成分は主としてメタンガス (CH₄)と炭酸ガス (CO₂) であり、その他に水素 (H₂) 等が含まれる。発生ガスの CH₄ 濃度は第 7 表に示したように、可溶化槽が 69%、嫌気リアクターが 75% であり、総ガスでは 74% となる。

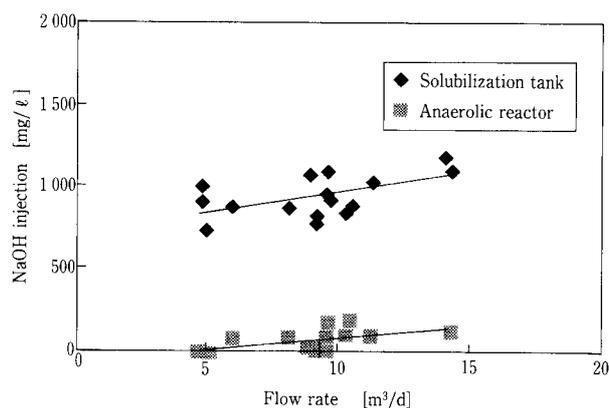
これらの結果より、前述の条件における有効利用可能なメタンガス量は 14.8 Nm³/d となる。なお、このガス量は一般家庭での平均的なガス使用量の 10 日分に相当する。⁽¹⁾ メタンガスの保有熱量は 35 790 kJ/Nm³ であることから、有効利用可能な熱量は約 530 MJ/d となる。このメタンガスをボイラーで燃焼して蒸気を発生させ、No.2, No.3 原水槽の加温に利用する場合、計算上は冬季 (10℃) の加温に必要なエネルギーの約 50% を賄えることになる。

本研究において、ボイラーを運転し蒸気を加温に用いた場合と、ボイラーを運転しない場合の電力消費量を積算メータから求め、発生ガスを有効利用した場合の電力削減率を調査した。調査の結果、電力消費量はボイラーを運転しない時が 22.5 kW に対して、運転した時は 13.0 kW であり、電力削減率は 42.2% と大幅な削減が可能であることを確認できた。

4) pH 調整剤の低減化の検討

研究当初は pH コントロール値を可溶化槽を 6.5、嫌気リアクターを 7 に設定して運転した。この時の原水供給量と苛性ソーダ注入量の関係を第 8 図に示す。原水流量 10 m³/d の場合、苛性ソーダ注入量は総量で 1 050 mg/l であるが、個別に見ると可溶化槽で 960 mg/l、嫌気リアクターで 90 mg/l となり、大部分が可溶化槽に注入されている。

苛性ソーダ注入量の低減化を図るため、主として



第 8 図 原水量と苛性ソーダ注入量の関係
Fig. 8 Relation between flow and NaOH injection

可溶化槽の設定 pH を 6, 5.5, 5 と段階的に下げて運転し、所要注入量と処理性能に対する影響を調査した。この結果を第 8 表に示すが、可溶化槽の pH を 5 に、嫌気リアクターの pH を 6.7 に設定して運転することによって苛性ソーダ注入量を低減化できることが判った。この pH は処理性能に影響を及ぼすことはなく、BOD 除去率及びメタンガス発生量に変化は見られなかった。

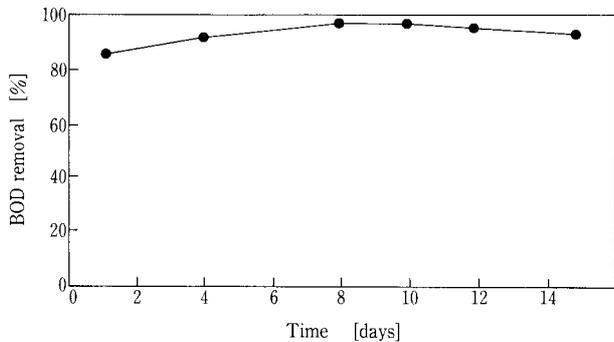
5) 長期停止後の再運転における処理性能の確認

酒の仕込みは一般的に秋季から冬季にかけて行われ、洗米排水もこの時期にのみ排出される。このため、洗米排水処理装置の運転期間は約半年となり、残りの半年は運転休止となる。

好気性処理の場合、汚泥は長期間保存すると腐敗化して汚泥量が減少するとともに臭気が発生するので、通常は運転停止の時点で全量引き抜いて外部処分される。UASB 式嫌気リアクターの場合、長期間運転を停止してもグラニューク汚泥は量及び形状の変化がほとんどないため、リアクター内にそのまま貯留でき、再運転に際しても短期間で良好な処理水質を得ることができる。

第 8 表 pH 調整剤の低減化検討結果
Table 8 Possible Reduction of pH controlling agent

pH setting		Solubilization: 6.0 Anaerobic: 7.0	Solubilization: 5.5 Anaerobic: 7.0	Solubilization: 5.0 Anaerobic: 6.7
Actual pH (-)	Solubilization tank	6.3	5.3	5.3
	Anaerobic reactor	7.0	7.1	6.7
NaOH injection (mg/l)	Solubilization tank	1 110	560	0
	Anaerobic reactor	10	770	700
	Total	1 120	1 330	700
BOD load (kg/m ³ ·d)		4.9	5.7	4.6
BOD removal ratio (%)		92.6	88.5	93.5
Total gas generation (Nm ³ /d)		20.8	24.1	19.2
Methane gas concentration (%)		74.0	75.3	82.9
Methane gas generation (Nm ³ /d)		15.4	18.1	15.9



第 9 図 長期間停止後の再運転における処理性能
Fig. 9 BOD removal efficiency on restarting after the plant 6-month shut down

本研究は1996年度から1997年度の2カ年に亘って行ったが、途中、1997年4月から1997年9月までの半年間運転を休止した。半年間運転を停止した後の再運転における嫌気リアクターの保持グラニュール汚泥量及び処理性能の立ち上がり状況を確認した。

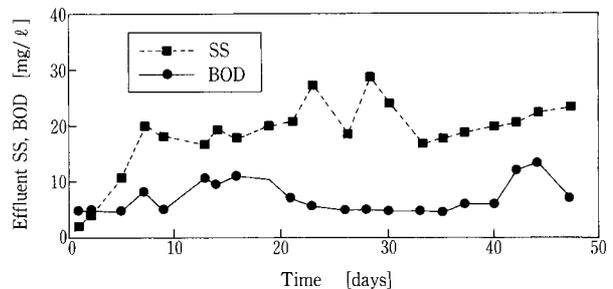
運転停止時と再運転開始時の嫌気リアクターのグラニュール汚泥濃度 (MLSS) はそれぞれ、18 200 mg/l, 17 000 mg/l であった。再運転時の汚泥濃度は運転停止時の93.4%であり、僅かしか減少しないことを確認できた。

つぎに再運転から2週間のBOD除去率の推移を第9図に示す。嫌気リアクターは、1週間程度の短時間で運転停止前の処理性能が得られることが確認できた。

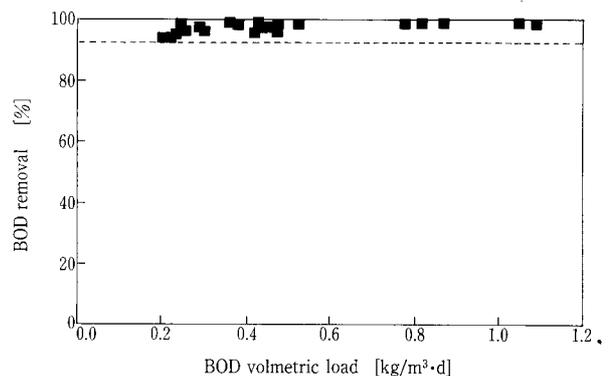
3. 4. 3 後処理設備の研究結果

1) 処理水質

嫌気リアクター処理水の一部を活性汚泥法により



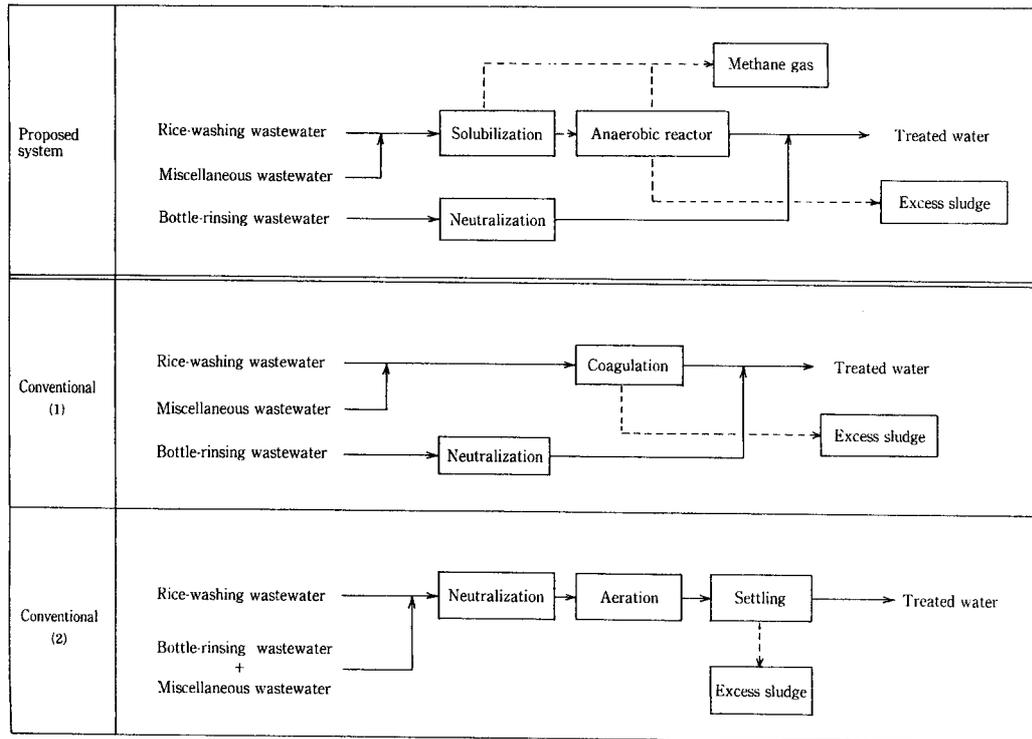
第10図 活性汚泥処理装置の処理水質の推移
Fig. 10 Changes of Effluent Quality



第11図 BOD 負荷と BOD 除去率の関係 (後処理設備)
Fig. 11 BOD volumetric loads vs. BOD removal efficiencies

処理した。活性汚泥処理水のBOD、SS濃度の推移を第10図に示す。処理水のBODは15 mg/l以下、SSは30 mg/l以下となり、それぞれの目標処理水質を安定して得ることができた。

2) BOD 除去性能に及ぼす BOD 負荷の影響



第12図 経済性比較における各処理フロー
Fig. 12 Sample Flows for cost Calculation

第 9 表 コスト試算条件
Table 9 Basis for Cost Calculation

Wastewater	Amount (m ³ /d)	SS (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	COD _{Cr} (mg/ℓ)
Rice-washing	20	2 700	3 200	4 800
Bottle-rinsing	45	40	60	80
Miscellaneous	15	1 300	2 400	2 400
Mixed	80	941	1 130	1 700

BOD 負荷と BOD 除去率の関係を第11図に示す。BOD 負荷 1 kg/m³・d 以下で運転すれば目標とする 95% の BOD 除去率が得られることが判った。

4. 経済性の評価

4. 1 試算条件

1) 処理フロー

本開発システムを基にした提案法と、2つの従来法の3方式について試算し、経済性を比較した。

処理フローは、酒造工場から排出される3種類の排水を処理対象とし、かつ下水道放流の場合を想定した。各々の処理フローを第12図に示す。

2) 試算条件

試算における各排水の水量及び水質を第9表に示

す。第9表はアンケート調査及び訪問調査より、中小の酒造工場の代表的な値として想定したものである。

試算の範囲は、設備一式を含むシステム全体のコストについて求めた。なお、それぞれの工場により大きく変動と思われる用地費、人件費及び下水道放流費は除いた。

4. 2 試算結果

各方式の建設費、運転費及び敷地面積を第10表に示す。提案法の建設費は、従来法とほぼ同様の値となった。ただし、提案法はコンパクトであり、従来法に比べて敷地面積が23~43%削減でき、用地費まで含めて考えた場合、優位性が増すことが期待される。

第10表 コスト試算結果
Table 10 Cost comparison

Cost	Construction (-)	Operating (Yen/m ³)	Annual operating* (1,000 Yen/year)	Installation space (m ²)
Proposed system	1	83	1 200	180
Conventional (1)	1.03	249	3 590	235
Conventional (2)	1.03	179	2 580	314

Note: *Calculated on a basis of 180 working days per year.
Site cost, wages and sewage dues are excluded.

運転費を見ると、提案法は従来の1/2~1/3であり、年間で130~230万円程度のコスト低減がなされており、本提案法の優位性が示されている。なお、提案法では汚泥発生量も少なく、従来法で問題となっていた汚泥処理の手間が簡略化されることが期待されるため、排水処理に対する管理負担は全体として軽減されるものと考えられる。したがって、ここでは人件費を運転費から除外しているが、人件費についても厳密に求めた場合には本提案法が更に優位になるとと思われる。

む す び

本研究開発は中小企業事業団殿の委託開発事業であり、「洗米排水の嫌気性処理技術を開発し、その処理過程で発生するメタンの有効利用システムを開発し、エネルギー使用の合理化に資する」という所期の目的を達成することができた。

本技術は、エネルギー使用の合理化の促進の観点から有意義な開発であり、中小の清酒製造業者に大

きく寄与するものと思われる。ユーザーが本開発システムを導入するに当たっては、導入効果が高く、安価で、管理が容易であることなどが導入決定の大きな要素になるとと思われる。

については、今後、本開発成果を中小企業ユーザーに普及させていくため、次の課題について更なる改善、改良、評価の実施が期待される。

- (1) 処理フローの簡略化による装置の低価格化
- (2) 小規模装置の場合、少ないメタン発生量に対応できる効率的な有効利用システムの研究

最後に、本研究に当たって、実験場所のご提供等にご協力を頂いた灘五郷酒造組合様ならびに、ご意見、ご助言を頂いた検討会の各委員様等、関係各位に深謝いたします。

〔参考文献〕

- 1) ガス事業便覧 (H8年版), (社)日本ガス協会, p.125

連絡先

野 中 信 一 環境装置事業部
製品開発室
担当課長
TEL 078 - 992 - 6532
FAX 078 - 992 - 6503
E-mail s.nonaka@ pantec. co.jp

膜法によるボイラ補給水の前処理

Pretreatment of Boiler Make-Up Water Using Membrane Separation Method



(環)製品開発室
杭出 義也
Yoshiya Kuide
(環)設計部設計第1課
梶山 吉則
Yoshinori Kajiyama

ボイラ補給水の前処理装置に、従来法の代替技術として膜法が適用可能である。従来法である凝集沈殿一ろ過と、精密ろ過膜法及び限外ろ過膜法を比較した結果、処理水質安定性や維持管理の簡便さなどにおいて凝集沈殿一砂ろ過よりも精密ろ過膜法及び限外ろ過膜法が優れている結果が得られた。

Three filtration methods of coagulo-sedimentation(CS), microfiltration(MF) and ultrafiltration(UF) were compared for application to pretreatment of boiler make-up water. The test using river water confirmed that MF and UF were superior to CS in view of stable performance and easy maintenance.

Key Words :

精 密 ろ 過
限 外 ろ 過
ボ イ ラ 補 給 水

Microfiltration
Ultrafiltration
Boiler make-up water

まえがき

ボイラ補給水処理システムは、工業用水や水道水または河川表流水などを原水とし、原水中の濁質を除去する前処理装置と、原水中の塩類を除去する純水装置で構成される。

前処理装置は凝集沈殿一ろ過が一般的であるが、大きな設置スペースが必要である。また設置スペースをより小さくする目的でスラッジブランケット型

凝集沈殿装置などを採用する場合は、運転管理が難しく、水質不安定などの問題も生じる場合がある。

これらの課題に対し膜分離技術を使用した水処理システムが注目されており、補給水処理設備の省スペース化、維持管理の簡易化、前処理水質の向上による純水装置負荷低減などが期待できる。

当社はボイラ補給水の前処理装置に従来法の代替技術として膜法が有効であることを確認するため、

約1年間の実証試験を行った。ここにその結果を報告する。

1. 試験概要

従来法の代替技術として膜法が適用可能であることを確認することを目的とし、既設ボイラ補給水前処理設備の原水を用いて膜処理試験を行った。試験用の膜として懸濁物の除去に用いる精密ろ過膜(MF膜)、懸濁物及びコロイド物の除去に用いる限外ろ過膜(UF膜)を選定した。

1.1 ボイラ補給水前処理設備

既設ボイラ補給水前処理設備のフローを第1図に示す。原水は工業用水、凝集沈殿装置はスラッジ・ブランケット型、ろ過装置は圧力式縦型急速砂ろ過である。処理水質を良好に保つためには凝集沈殿装置のブランケット層を正常な状態で維持する必要があり、原水性状が大きく変動する場合はブランケット濃度管理など多少運転上の配慮が必要である。

1.2 膜試験装置

試験に用いた膜の仕様を第1表に示す。MF膜はSP-MEMCOR膜ろ過装置を用いた。膜はポリプロピレン製中空糸膜で公称孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 、ろ過方式は外圧式、圧縮空気を用いて膜を膨張・解放することで膜の汚れをはじき飛ばすという物理洗浄が特徴である。

UF膜は酢酸セルロース製中空糸膜で分画分子量150000である。ろ過方式は内圧式、微生物の繁殖により膜が損傷する恐れがあるため、定期的に行う物理洗浄の際に洗浄水中に次亜塩素酸ナトリウムを

添加した。

膜試験装置のフローシートを第2図に示す。原水中に含まれるきょう雑物を除去するため目開き $0.2\ \text{mm}$ のプレフィルターに通水した後、それぞれMF膜装置、UF膜装置に送水した。

運転制御方式はMF膜UF膜共に透過水量を一定に制御する定流量運転とした。

MF膜は処理水質向上を図る目的で凝集剤を注入し凝集槽で反応させた後、全量ろ過方式で通水した。膜のファウリング防止のため物理洗浄として60分間隔で $600\ \text{kPa}$ の圧縮空気を用いて逆圧空気洗浄を行った。

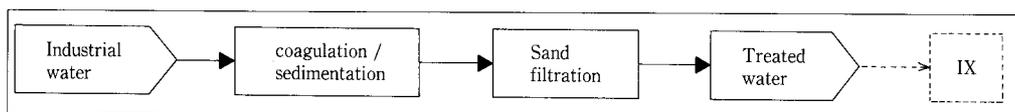
UF膜は原水のきょう雑物除去のみで、凝集剤の注入は行わずに膜に供給し、通水方式は供給水を中空糸内で循環させながらろ過を行うクロスフローろ過とした。物理洗浄方法は、UF膜透過水の一部をUF膜透過側から供給側へ逆方向に加圧通水し、UF膜に付着した汚れを除去する逆圧水洗浄方式を用いた。その際、UF膜を殺菌する目的で微量の次亜塩素酸ナトリウムを洗浄用水中に注入した。

2. 試験結果

2.1 MF膜処理方式

MF膜装置の膜間差圧の経日変化を第3図に示す。期間中の装置運転日数は169日間で、図中のChemical cleaning表示は薬品洗浄実施を意味する。

透過流束 $4\ \text{m}/\text{d}$ で運転した場合は、膜間差圧の上昇が早く不安定な運転となったが、透過流束 $3\ \text{m}/\text{d}$



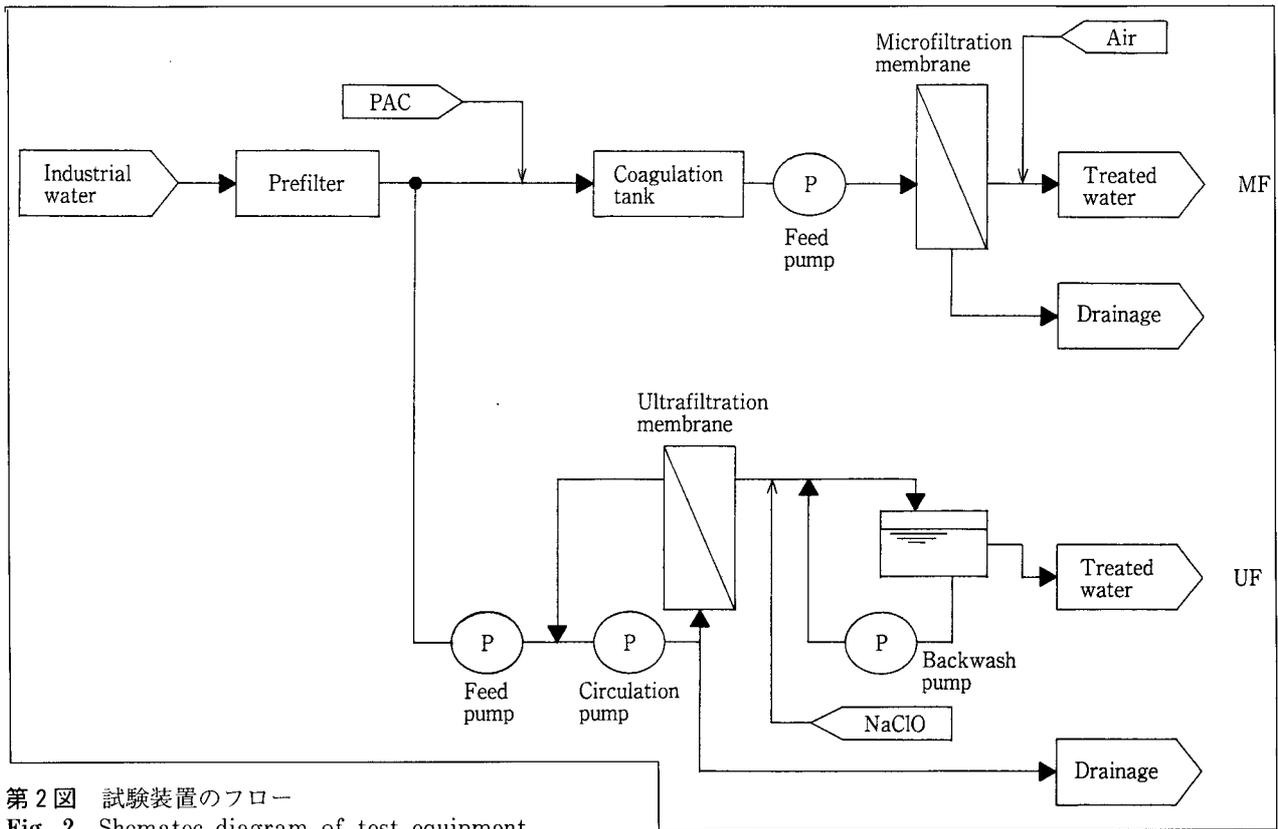
第1図 ボイラ補給水前処理設備フロー

Fig. 1 Schematic diagram of make-up water treatment system

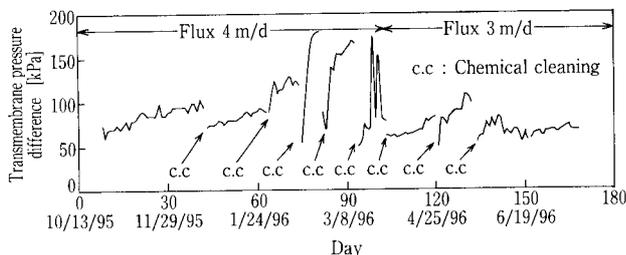
第1表 膜仕様

Table 1 Specifications of membrane

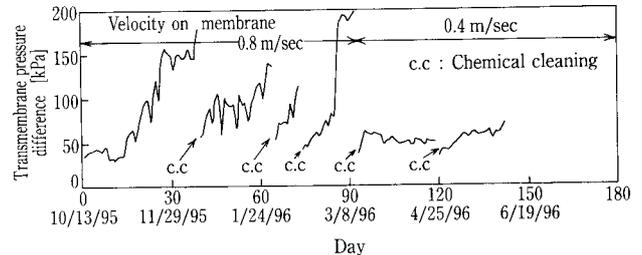
	MF	UF
Type of membrane	Microfiltration	Ultrafiltration
Pore size	$0.2\ \mu\text{m}$	—
Molecular weight cutoff	—	150 000
Material	Polypropylene	Cellulose triacetate
Type of module	Hollow fiber type	Hollow fiber type
	External pressure type	Internal pressure type



第2図 試験装置のフロー
Fig. 2 Schematic diagram of test equipment



第3図 膜間差圧の経日変化 (MF)
Fig. 3 Transmembrane pressure difference (MF)



第4図 膜間差圧の経日変化 (UF)
Fig. 4 Transmembrane pressure difference (UF)

に下げて運転を行うことにより、膜間差圧は安定して運転することが可能であった。

2.2 UF 膜処理方式

UF 膜装置の膜間差圧の経日変化を第4図に示す。期間中の装置運転日数は140日間であった。透過流速は3 m/dで運転したが、試験の前半は差圧の上昇が早くファウリング防止効果が低い結果となった。膜のファウリング状態を観察した結果、この時の運転条件はクロスフローによる膜面流速を0.8 m/sとしたが、膜面流速を上げたため中空糸内で循環入り口と出口の差圧が大きくなり、循環入り口付近の膜間差圧が高く負荷が集中していることがわかった。そこで膜面流速を0.4 m/sに下げて運転した結果、

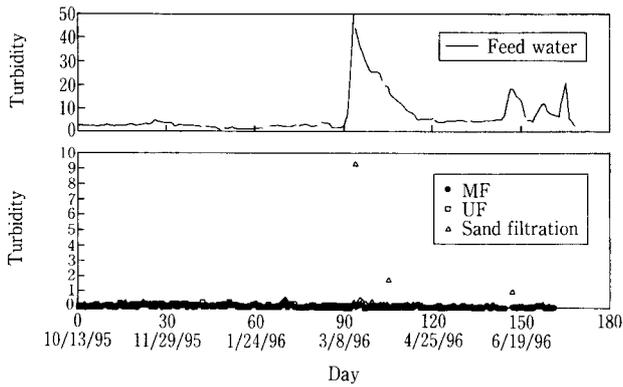
透過流速3 m/dで膜間差圧は安定した。

2.3 従来法及び膜法の処理水質

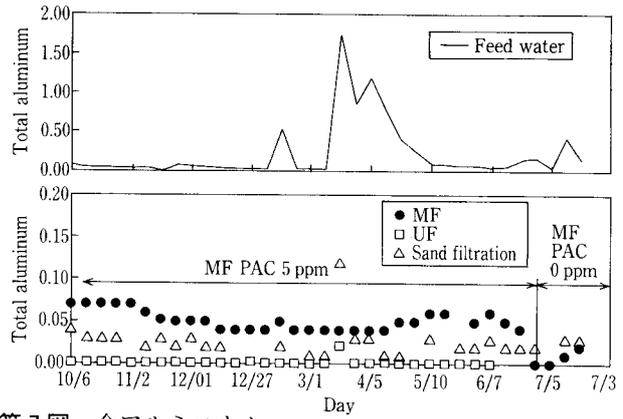
原水、MF 膜透過水、UF 膜透過水及び凝集沈殿—砂ろ過水（以後砂ろ過水）の濁度を第5図に比較する。

試験期間中の原水濁度は最高50.5度、最低0.2度、平均7.7度であった。原水濁度はほとんどの期間は5.0度以下の値で、梅雨や大雨による急激な河川増水が原因で時々高くなるがあった。

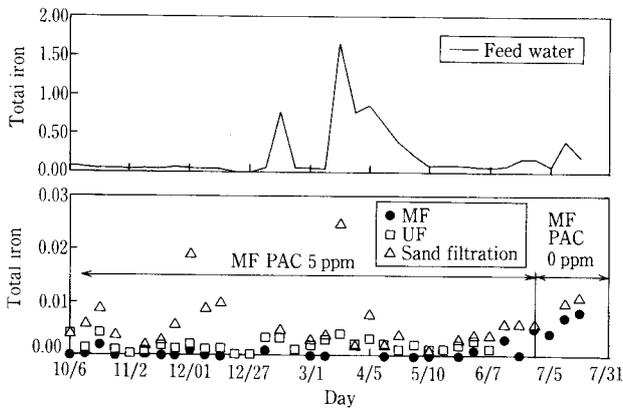
原水低濁度の場合は各処理法ともほぼ濁度測定下限値の0.1度付近であった。原水が高濁度状態では砂ろ過水濁度が1.0度を超えることがあったが、MF 膜及びUF 膜の透過水はそのような場合も常に0.1



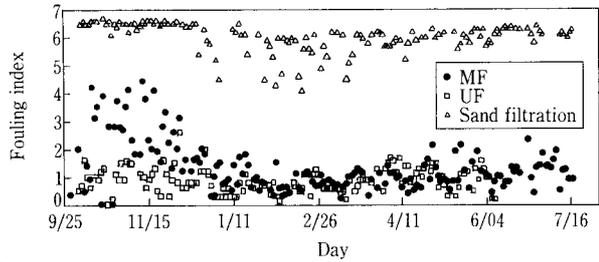
第5図 濁度
Fig. 5 Turbidity



第7図 全アルミニウム
Fig. 7 Total aluminium



第6図 全鉄濃度
Fig. 6 Total iron



第8図 処理水のFI値
Fig. 8 Fouling index of treated water

度以下の良好な値であった。

全鉄濃度を第6図に示す。原水中の全鉄濃度は平均0.2 ppmであった。各処理水ともほぼ0.01 ppm以下であるが、MF膜及びUF膜透過水の値が低い値で安定しているのに対して、砂ろ過水の全鉄濃度はやや変動して高い値であった。MF膜透過水の全鉄濃度はPAC注入有りと無しで異なり、PACを注入した場合の全鉄濃度の値は0.001 ppm~0.004 ppmでありUF膜と同等の値であったが、PAC無しの場合の値は0.008~0.010 ppmと高い値を示した。

全アルミニウム濃度を第7図に示す。UF膜透過水、砂ろ過水、MF膜透過水の順に処理水質が良好であった。UF膜透過水の値は常に測定下限値0.01 ppm付近の値であった。砂ろ過水の値はほぼ0.04 ppm以下の値であったが、原水高濃度時において0.12 ppmと高い値を示した。MF膜透過水の値は0.04 ppmから0.07 ppmであり、砂ろ過水よりも高くなったが、これはPAC注入により溶解性アル

ミニウムが膜を透過すると考えられる。PAC無しの条件におけるMF膜透過水の値は0.01 ppm~0.02 ppmと低い値でありUF膜と同等の透過水質となった。

除濁性能をUF膜とMF膜で比較する場合、透過水濁度では両者の値が測定下限値の0.1度以下を示すため比較が困難である。そこで濁度よりも低濁質の指標に使われているFI値を用いて除濁性能の比較を行った。FI値はSDI値と同じであり、一般的にRO膜処理の前処理除濁指標とされている。FI値を第8図に示す。膜透過水は全期間を通じて砂ろ過水よりも良好であった。MF膜は運転開始後一か月間は不安定であったが、それ以後はほぼFI値2.0以下の値である。UF膜はほぼ全てにおいてFI値2.0以下であった。砂ろ過水は4.2から6.7であった。

3. まとめ

試験結果を次にまとめた。

- 1) MF膜処理方式及びUF膜処理方式共に透過流速3 m/dで運転が可能であり、また膜処理方式の透過水濁度は常に0.1度以下で特に問題なく運転を行い、ボイラ補給水の前処理設備として膜法

が十分適用可能であることが確認された。

- 2) 従来法の凝集沈殿—砂ろ過方式は原水濁度が高くなると処理水濁度が1.0度以上を示す場合があり、処理水質安定性及び維持管理簡便さにおいて膜処理の方が優れている結果となった。
- 3) UF膜透過水が未凝集でも全鉄の除去が良好であったこと及び、UF膜透過水のFI値が常に2.0以下であったことからUF膜処理水質の方がMF膜より優れていると評価される。MF膜透過水はPACを注入する事でUF膜と同等の全鉄除去性能となったが、その場合はMF膜透過水の全アルミニウム除去性能がUF膜よりも低いことになった。またMF膜の透過水FI値は運転初期に2.0以上を示すことがあった。

むすび

従来処理方式のボイラ補給水前処理装置では、原水性状変動時や起動・停止時に処理水質悪化対応などの運転配慮が必要であった。膜分離装置は原水水質や起動・停止などの変動に強く、より簡単な管理で良質な処理水を供給できるため、今後の普及が大いに期待される。

[参考文献]

- 1) 神鋼パンテック技報: Vol.38, No.3 (1994), p.26
- 2) 神鋼パンテック技報: Vol.41, No.1 (1997), p.48
- 3) 松本幹治ほか: ユーザーのための実用膜分離技術, (1996), 日刊工業新聞社
- 4) 長南勘六: “補給水処理設備”, 水質管理と水処理設備, 火原協会講座19, (1995), (社)火力原子力発電技術協会

連絡先

杭出 義也 環境装置事業部
製品開発室

TEL 078-992-6532

FAX 078-992-6503

E-mail y.kuide@pantec.co.jp

梶山 吉則 環境装置事業部
設計部設計第1課
担当課長

TEL 078-232-8118

FAX 078-232-8058

E-mail y.kajiyama@pantec.co.jp

高純度水素酸素発生装置のコストダウン

Cost reduction of HHOG



(技)研究開発部
平井 清 司
Kiyoshi Hirai
三宅 明 子
Akiko Miyake
UC事業室
森岡 輝 行
Teruyuki Morioka

固体高分子電解質膜を使った水電解装置は種々の特長を有したオンサイト型水素発生装置である。当社ではこの固体高分子電解質膜を使った水電解による高純度水素酸素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を開発し、商品化してきた。今回、HHOG の構成機器の機能の見直し、コンパクト化等により設備費を従来の HHOG に比較して 50 %削減した。また電解触媒に Ir の採用、および高温電解により電力費を従来の HHOG に比較して、20 %削減した。

Water electrolyzer, HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) using proton exchange membrane is an on-site hydrogen generation system having many merits. The cost of HHOG has been reduced to 50 % in comparison with conventional HHOG by reviewing components. The cost of electricity for water electrolysis has been reduced to 80 % by applying Iridium to electrocatalyst and high electrolysis temperature.

Key Words :

水 素	Hydrogen
固体高分子電解質膜	Proton exchange membrane
水 電 解	Water electrolysis
水 素 発 生 装 置	Hydrogen generator
オ ン サ イ ト	On-site
コ ス ト 削 減	Cost reduction

まえがき

水素は半導体工業、化学工業のプロセスガスとして使用されている。また発電機の冷却用ガス、原子力発電プラントの応力腐食割れ対策用ガスとしても使用されている。一般的にこれらの水素は高压容器に充填されてユーザサイトに運搬される。このためあるまとまった量の水素が貯蔵される場合には爆発の危険性があり、安全対策に万全を期さなくてはならない。このような背景から第 1 表に示すようなオンサイ

ト型水素発生装置が使用されている。固体高分子電解質膜を使った水電解装置 (PEM Electrolyzer) 以外の水素発生装置にはガス純度、エネルギー効率、操作性、メンテナンス性等に問題がある。

固体高分子電解質膜を使った水電解装置は1970年代に宇宙船等の生命維持装置として開発されたのが最初である。⁽¹⁾ 一般的には水電解により製造した水素は高価であり、経済的に成り立たないと考えられていた。しかし固体高分子電解質膜を使った水電解

第 1 表 オンサイト型水素発生装置の比較
Table 1 Comparison of on-site hydrogen generators

	PEM Electrolyzer	Alkaline electrolyzer	Methanol reformer	Natural gas reformer	Ammonia disassociator
Feed stock	Deionized water	Deionized water & alkaline	Methanol & deionized water	Natural gas & Steam	Ammonia
Waste Material	No waste	Alkaline water	CO & CO ₂	CO, CO ₂ & Hydrocarbon	N ₂
Purity	99.999 %	99.9 %	99.99 %	99.99 %	99.99 %
Impurity	O ₂ , N ₂	O ₂ , Alkaline mist	CO, CO ₂ , N ₂	CO, CO ₂ , Hydrocarbon	N ₂
Start up	Prompt	30 min required	30 min required	2 ~ 3 hours required	30 min required
Operation range	0 ~ 100 %	20 ~ 100 %	—	—	—
Maintenance	Deionizer	Deionizer Errosion & corrosion	Deionizer & catalyst	Catalyst	Catalyst

装置には次のような特長がある。

- ・運転操作が容易である。
- ・発生ガスが高純度である。
- ・装置がコンパクトである。
- ・メンテナンスが少ない。

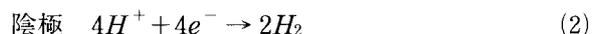
当社ではこの優れた点に着目し、固体高分子電解質膜を使った水電解による高純度水素酸素発生装置 (HHOG, High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を開発、商品化してきた。そして半導体製造プロセスガス、化学プロセスガス、発電機冷却用ガス等のオンサイト型水素発生装置として納入実績を有している。⁽²⁾

近年地球温暖化問題の点から石油、石炭等にかわる燃料として、燃焼時に二酸化炭素の排出がない水素への期待が高くなっている。「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術」(WE-NET) 計画では、この水素を世界各地に未利用の形で存在する水力、太陽光、風力などの自然エネルギーと固体高分子電解質膜を使った水電解装置を組み合わせ発生する技術の開発がなされている。⁽³⁾

このような背景の中で HHOG のはたすべき役割は今後、ますます大きくなるものと考えられる。特に燃料としての水素には安価であることが要求される。このためには HHOG の設備費の削減、エネルギー効率の向上が必要である。今回、水素発生単価を安価にするために HHOG の設備費、電力費の削減を行った。その結果について報告する。

1. ガス発生 の原理

HHOG におけるガス発生 の原理を第 1 図に示す。固体高分子電解質膜は第 2 図に示す構造のスルホン酸基を持ち、プロトン伝導性のあるフッ素系カチオン交換膜である。電解電圧を下げるために白金族金属の電解触媒が固体高分子電解質膜の両面に接合されている。純水を固体高分子電解質膜の陽極側に供給し、固体高分子電解質膜の両極に直流電流を通電する。純水は次式に従って、電気分解される。



酸素が陽極側に発生する。陽極側に発生したプロトンが固体高分子電解質膜中を移動して、陰極側で電子と結合し水素になる。結果として次の式に従って、水は水素と酸素に電気分解される。



水を電気分解する電解セルは第 3 図に示すように電極板、白金族金属を両面に接合した固体高分子電解質膜、給電体、ガスカートから構成されている。陽極側の電極板には純水を供給するポートと酸素と純水を放出するポートが設けられている。また陰極側の電極板には水素と純水ミストを放出するポート

が設けられている。水素発生量にあわせて必要な固体高分子電解質膜の表面積が決まる。その結果、第3図に示した構造の電解セルの必要数が決まり、これらの部品が積層されて、電解モジュールが構成される。

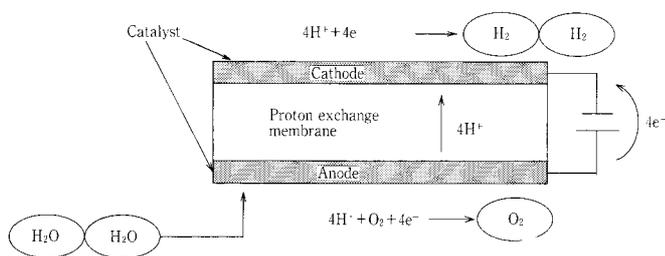
2. 水素発生単価

水電解における水素発生単価 C (¥/Nm³) は次式により計算される。

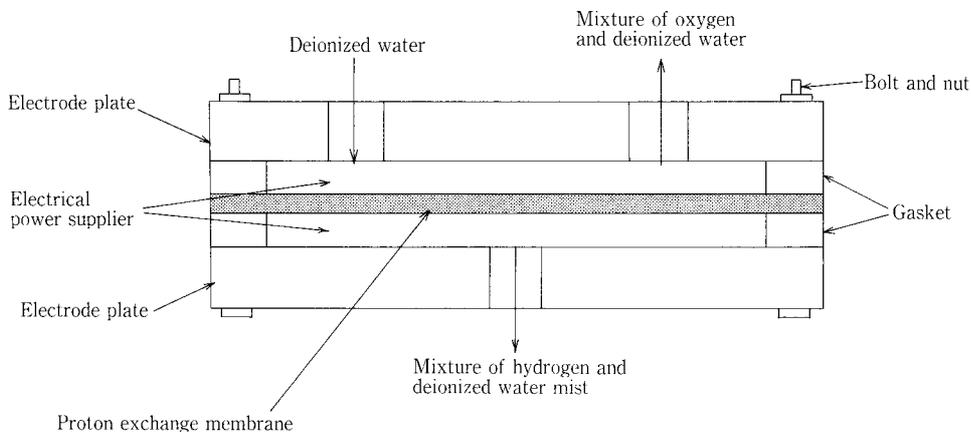
$$C = \text{電力単価 (¥/kWh)} \times \text{電力原単位 (kWh/Nm}^3\text{)} + \text{設備費 (¥)} \times \text{年償却率 (\%)} / \text{年間水素発生量 (Nm}^3\text{)} \quad (4)$$

$$\text{電力原単位 (kWh/Nm}^3\text{)} = \text{電解電流 (kA)} \times \text{電解モジュールの電圧 (V)} / \text{水素発生能力 (Nm}^3\text{/h)} \quad (5)$$

$$\text{年間水素発生量 (Nm}^3\text{)} = \text{年間稼働時間 (h)} \times \text{水素発生能力 (Nm}^3\text{/h)} \quad (6)$$



第1図 ガス発生の原理
Fig. 1 Principle of gas generation



第3図 電解セルの構造
Fig. 3 Structure of electrochemical cell

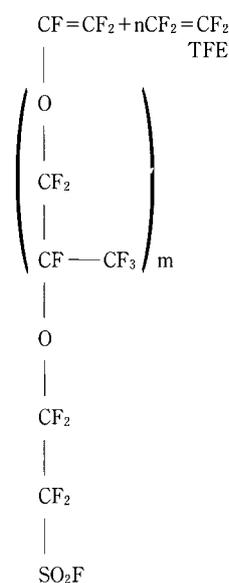
水素発生単価は HHOG の水電解に消費される電力費と設備費の合計になる。すなわち水素発生単価を下げるためには HHOG の電力原単位と設備費の両方を削減する必要がある。

3. 電力原単位の低減方法

電解電流と水素発生量 Q (Nm³/h) の関係を次式に示す。

$$Q = \text{電解電流 (kA)} \times (22.4/2) \times (1/96\,485) \times 3\,600 \times \eta_F \quad (7)$$

η_F : 電流効率



第2図 固体高分子電解質膜（フッ素系イオン交換膜）の構造
Fig. 2 Structure of proton exchange membrane (Perfluorosulfonic acid polymer membrane)

固体高分子電解質膜を使用した電気分解の場合電極反応に関与するイオンはH⁺イオンのみであり、他種イオンの副反応による電流効率の低下がない。また循環液が非導電性の純水であるためアルカリ水電解にみられるような漏洩電流などによる損失もない。しかし発生したガスの一部が膜中を対極に向かって透過し、対極で再結合反応を起こすことによる電流効率の低下があり数値としては約0.98である。

電圧効率は次式で示される。

$$\eta_V = \text{理論稼働電圧 (V)} / \text{電解電圧 (V)} \quad (8)$$

上記電流効率および電圧効率によって電力から水素へのエネルギー変換効率 (η_E) が次式で示される。

$$\eta_E = \eta_F \times \eta_V \quad (9)$$

エネルギー変換効率を上げることが電力原単位の低減につながる。電流効率 (η_F) は既に100%近く大巾な改善は望めなく、電圧効率 (η_V) の向上、すなわち電解電圧の低減のみが電力原単位の低減の手段となる。

3. 1 電解セルの電解電圧⁽⁴⁾

電解セルの電解電圧は以下の電圧から構成される。

$$V = V_i + \eta_c + \eta_a + IR \quad (10)$$

V : 電解セルの電解電圧

V_i : 理論電解電圧

η_c : 陰極側過電圧

η_a : 陽極側過電圧

IR : オーム損失

3. 1. 1 理論電解電圧

水の電解反応式において理論電解電圧は次式で表される。

$$V_i = V^0 + 2.303RT/2F \times \log(P_{H_2}P_{O_2}^{1/2}/a_{H_2O}) \quad (11)$$

V^0 : 標準理論分解電圧 (V)

R : 気体定数

F : ファラデー定数

T : 電解温度 (K)

P_{H_2} : 水素の分圧 (atm)

P_{O_2} : 酸素の分圧 (atm)

a_{H_2O} : 水の活量 (-)

HHOG の場合、純水を直接電解するため、 $a_{H_2O} = 1$ となる。 V^0 は電解温度の関数で、標準ギブスエネルギー変化 ΔG から $V^0 = \Delta G/2F$ で与えられる。また V^0 は電解温度によって次のように近似される。

$$V^0 = 1.52 - 1.54 \times 10^{-3} T + 9.52 \times 10^{-5} T \cdot \ln T + 9.84 \times 10^{-8} T^2 \quad (12)$$

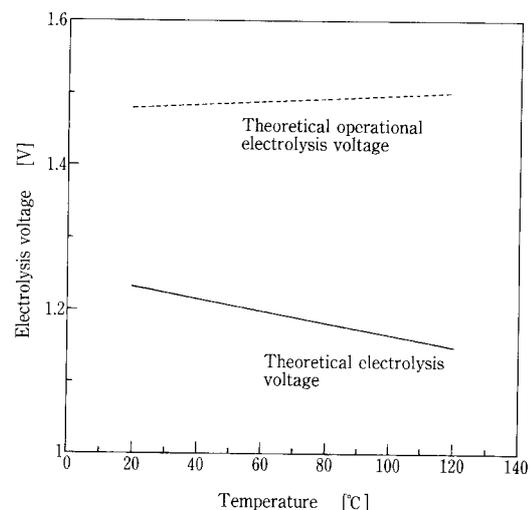
水素側と酸素側を同圧の P (atm) で運転した場合、電解温度 T における純水の飽和蒸気圧を P_{H_2O} (atm) とすると次のようになる。

$$P_{H_2} = P - P_{H_2O} \quad (13)$$

$$P_{O_2} = P - P_{H_2O} \quad (14)$$

例えば25℃、1気圧の条件では $\Delta G = 237.19 \text{ kJ/mol}$ であるから、 $V^0 = 1.229 \text{ V}$ となる。圧力による理論電解電圧の上昇は少ない。25℃、30気圧の条件で電解を行うと V_i は 1.294 V となり、1気圧の時と比較して5%の上昇になる。

電解セルに供給されるべき、水を電気分解するための全エネルギーは(3)式のエンタルピー変化 ΔH に相当する。このような電解セルにおける熱的平衡電圧、あるいは理論稼働電圧は $V_d = \Delta H/2F$ で表される。実際の水電解槽においては V_d と V_i の差に相当する電力、もしくは熱量を供給する必要がある。通常の工業電解セルでは過電圧、オーム損失などに起因する発熱がこれに利用される。工業用水電解の



第4図 電解温度と理論電解電圧、理論稼働電圧の関係
Fig. 4 Relation between the temperature and the theoretical electrolysis voltage and theoretical operational electrolysis voltage

電圧効率，エネルギー効率は，通常この理論稼働電圧を基準に評価される。

V_d は電解温度によって次のように近似される。

$$V_d = 1.42 + 2.21 \times 10^{-4} T + 1.0 \times 10^{-8} T^2 \quad (15)$$

1気圧25℃，1気圧の場合には1.48Vとなる。各温度における理論分解電圧と理論稼働電圧を第4図に示す。電解温度の上昇に伴って，理論分解電圧は下がり，理論稼働電圧は若干上昇する。

3. 1. 2 過電圧

水電解用電極の活性化過電圧と電解電流密度には次式の関係がある。

$$\eta = 2.303 (RT/2\alpha F) \times \log(i/i^*) \quad (16)$$

- i : 電解電流密度
- i^* : 標準交換電流密度
- α : 移動係数

i^* は電極材料の性質，例えば有効表面積，あるいは活性点密度により決まる。また電解温度の上昇による電極反応の活性化エネルギーの減少に対して i^*

は指数関数的に増大する。その結果(16)式に示すように電解温度が上昇すると過電圧は減少する。

HHOGの場合，固体高分子電解質膜には H^+ が伝導しており，強酸性となるため，固体高分子電解質膜に接合されている電解触媒は耐酸性，触媒活性の点から白金族金属，およびこれらの合金，酸化物が使用される。

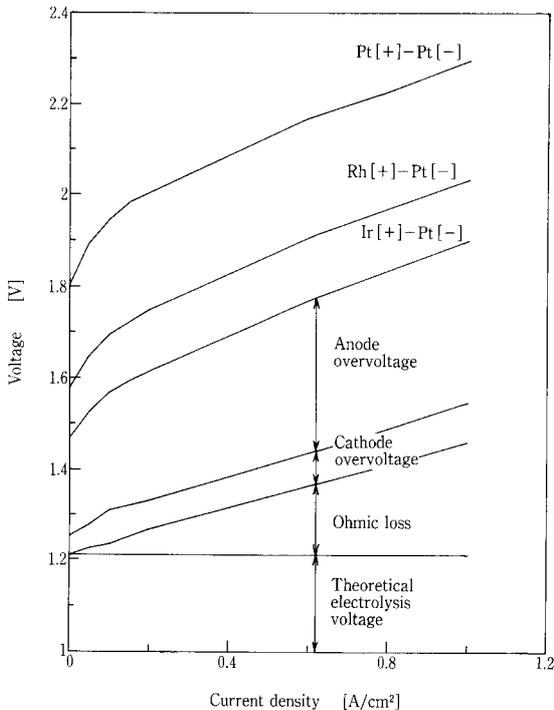
第5図に陰極側にPt，陽極側にPt，Rh，Irを接合した場合の電解電圧の測定例を示す。陰極側の過電圧は0.1V以下と小さい。これに対して陽極側過電圧は電解電圧の内，大きな部分を占める。また触媒金属の種類によって，大きく変化する。白金族金属の場合，Pt，Rh，Irの順で陽極過電圧が低くなる。

3. 1. 3 オーム損失

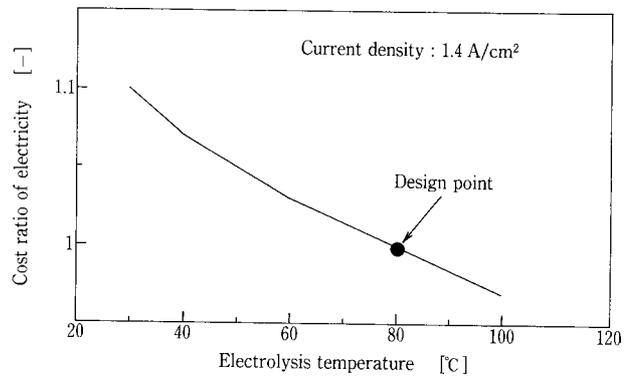
固体高分子電解質膜を使った水電解の場合，第3図に示す電解セルの構造においては電解により発生した水素と酸素は給電体側に抜けるため，生成ガス気泡による抵抗はほとんど無視できる。

固体高分子電解質膜の抵抗はイオン交換基濃度が高く，膜厚さが薄いほど小さくなるが，固体高分子電解質膜中を対極に向かって拡散移動する水素，酸素の量が増加する。この結果，ガス純度，電流効率が低下する。また機械的強度は低下する。この点から使用する固体高分子電解質膜には適正な厚さがある。

第3図に示す電解セルの構造においては，固体高分子電解質膜—電解触媒金属—給電体—電極板間のそれぞれにおいて接触抵抗が生じる。固体高分子電解質膜と電解触媒金属の接触抵抗は接合技術を選択することによってほぼゼロにすることができる。電解触媒金属と給電体，給電体と電極板間の接触抵抗



第5図 電解セルの電圧
Fig. 5 Electrochemical cell voltage



第6図 電解温度と電力費の関係
Fig. 6 Relation between the electrolysis temperature and the cost ratio of electricity

は電解セルの構造、電解セルの締め付け力、給電体の形状等によって決まる。

3.2 電解触媒

第5図に示すように Ir が最も陽極側過電圧が低い。今回の HHOG においては通産省大阪工業技術研究所の指導を受けて、無電解メッキ技術により固体高分子電解質膜の両面に Ir を接合した。

3.3 電解温度

既に述べたように電解セルの電圧は電解温度を上げるほど低下する。しかし固体高分子電解質膜の膨潤による機械的強度の低下、固体高分子電解質膜中のガス拡散量の増加による電流効率の低下などから、電解温度の上限は150℃程度である。

第6図に電解電流密度を1.4 A/cm²にして Ir を電解触媒とした場合の電解温度による電力使用量の変化を示す。第6図の縦軸は電解温度を80℃にした時の電力使用量を1にし、この電力に対する比を示す。電解温度が低下すると電力使用量は増加する。この結果からも電解温度を高くする方が良い。今回の HHOG においては汎用品を使用し、コスト削減を行うこと、およびチタンの水素脆化を考慮して、電解温度を80℃で設計した。

4. 設備費の低減方法

4.1 電解電流密度

HHOG のように固体高分子電解質膜を使用した水電解装置の場合、設備費全体に占める電解モジュール費用の割合が高い。電解電流密度を上げると電解モジュールは小さくなり、設備費が安価になる。しかし第5図に示すように電解電流密度を上げると電解電圧が上昇するためエネルギー効率が低下する。一方電解電流密度を下げると電解モジュールは大き

くなり、設備費が上昇する。そしてエネルギー効率は上昇する。このような関係があるため、水素発生単価を最小にする電解電流密度を決定する必要がある。

電解温度を80℃、電解触媒を Ir にし、電解電流密度を変えた時の電解に必要な電力費の変化を第7図に示す。第7図の縦軸は電解電流密度を1.4 A/cm²にした時の電力費を1にし、この電力費に対する比を示す。電力密度を0.6 A/cm²まで下げると、電力費は8%さがる。

電解温度を80℃、電解触媒を Ir にし、電解電流密度を変えた時の電解モジュール費用の変化を第8図に示す。第8図の縦軸は電解電流密度を1.4 A/cm²にした時の電解モジュールの費用を1にし、この費用に対する比を示す。電流密度を0.6 A/cm²まで下げると、電解モジュールの費用は2.4倍になる。

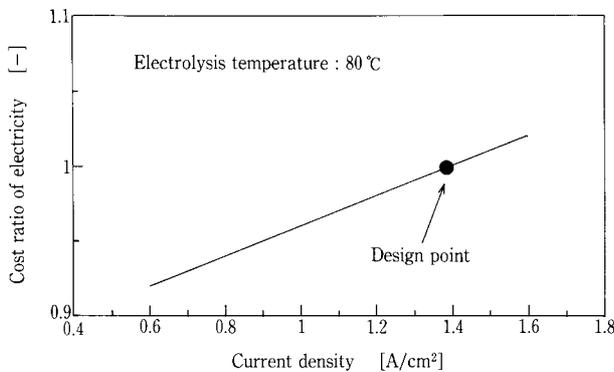
電力費の減少よりも電解モジュール費の増加の方が圧倒的に大きいため、1.4 A/cm²で電解モジュールを設計した。

4.2 コンパクト化

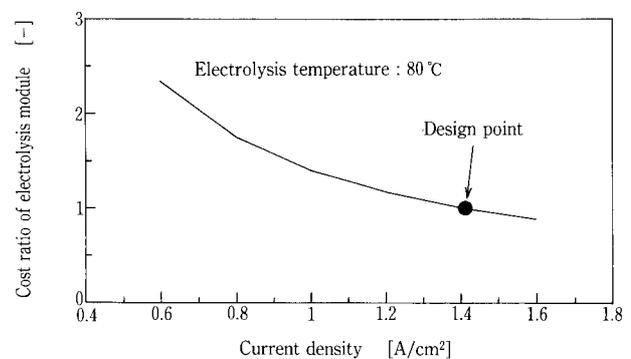
装置のコストダウンには全体を小型化すると同時に輸送、据付を容易にすることが不可欠である。よって、まず装置全体を4トントラックに積載可能なスキッド架台上に組み込む前提で電解タンク、水素ガスターラ等全体を小型化した。

4.3 電解タンク

電解タンク内のモジュールに供給された循環純水は電解セル内酸素側に供給され、発生した酸素とともに電解タンク内へ流出して純水と酸素に分離される。



第7図 電解電流密度と電力費の関係
Fig. 7 Relation between the current density and the cost ratio of electricity

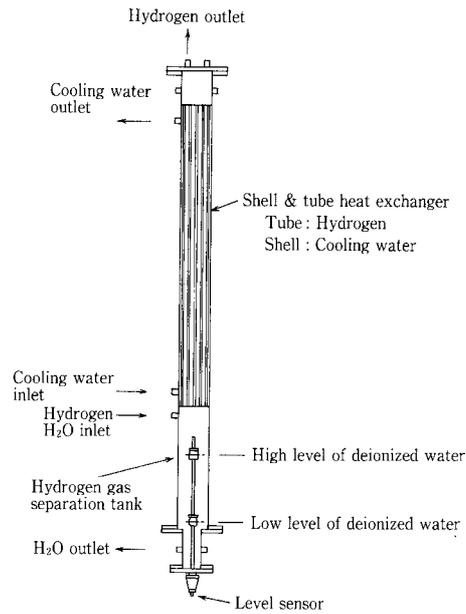


第8図 電解電流密度と電解モジュールのコストの関係
Fig. 8 Relation between the current density and the cost ratio of electrolysis module

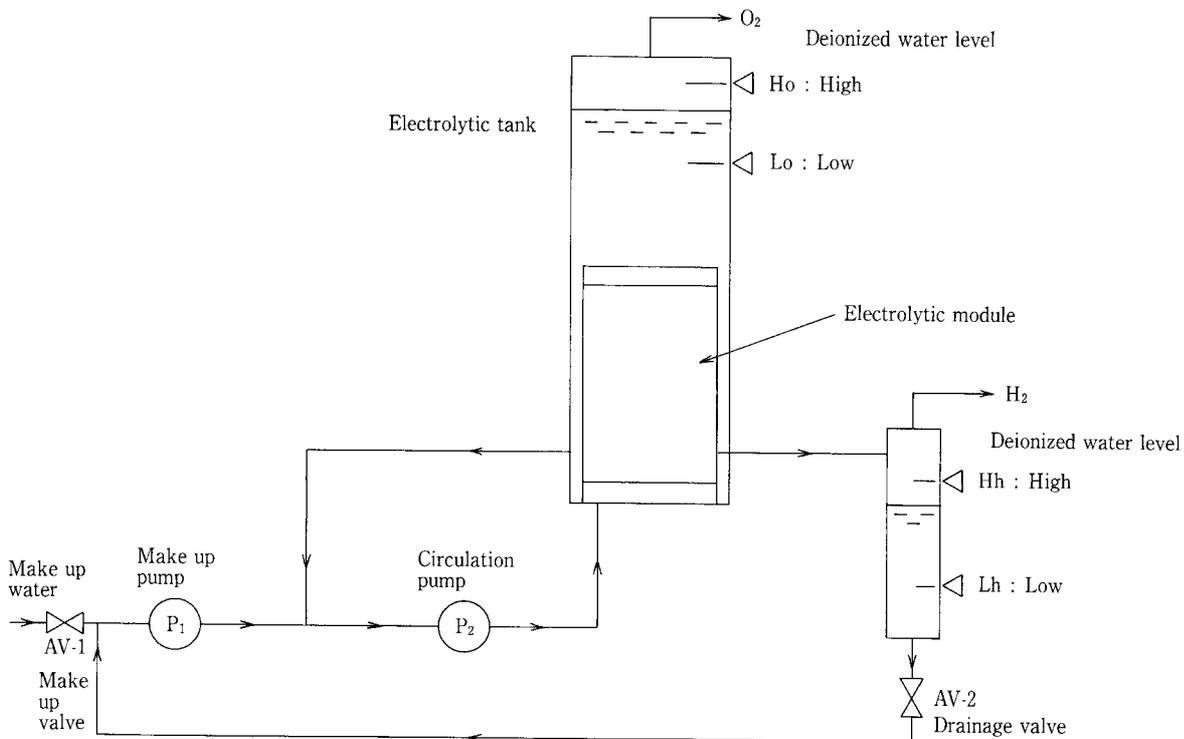
今回は水素発生に必要な電解セルのすべてを1つのモジュールに積層し、電解タンクのコンパクト化、電解タンクの小型化を行った。すでに述べたように設備費の削減のために高電流密度で電解を行う。このためには電解モジュールを構成する個々の電解セルに循環純水を一様に流して、個々の電解セルを確実に冷却する必要がある。電解モジュール内循環水の分配について検討し、冷却に問題が無いことを確認した。

4.4 水素ガスクーラ

従来は運転温度が45℃と低いため、水素と酸素側から固体高分子電解質膜を透過した純水を水素分離タンクで重力分離しているのみであった。今回は電解電圧低減のため、電解温度を80℃にしており水素を冷却する必要がある。個別に水素分離タンクとガス冷却器を設置すると設置面積、設備コストとも増加するので両者の一体化により小型化、コストダウンを行った。第9図に示す水素ガスクーラは多管式熱交換器を縦型に設置してその下部液たまり部の容積を大きくすることにより水素ガス分離タンクの機能を持たせた。水素は管内を上昇する間に管外胴部の冷却水にて冷却され、発生する凝縮水は下部液たまりに流下する。



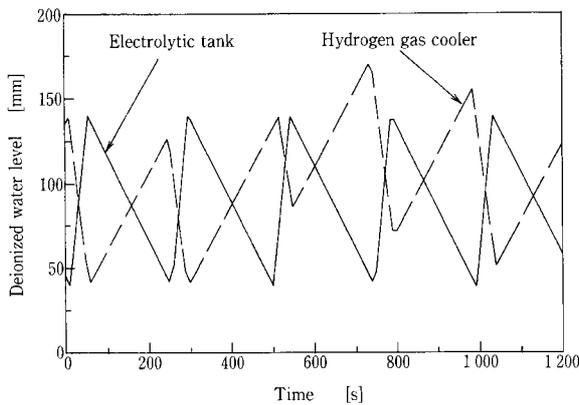
第9図 水素ガスクーラ
Fig. 9 Hydrogen gas cooler



第10図 レベルコントロール
Fig. 10 Level Control

4.5 レベルコントロール

電解モジュールの酸素側のみを循環している循環水の内わずかな量が水素ガスクーラへ移動する。一方電解タンク内のモジュールは冷却のために水没していることが必須であり、電解モジュールが水面上に露出しないように水面制御している。水素ガスクーラへ移動した循環水は溶解した水素を脱気した後に、酸素側へ戻される。電解に伴い消費される純水と水素ガスクーラから流出する水素、および電解タンクから流出する酸素に含まれる水分の合計に相当する水量が補給される。



第11図 水位の時間変化
Fig.11 Deionized water level

第2表 HHOGの主要諸元
Table 2 Specifications of HHOG

Capacity	10 Nm ³ /h
Hydrogen gas pressure	9.5 kg/cm ² G
Hydrogen gas purity	99.999 %
Hydrogen gas dew point	-80 °C
Electrolytic temperature	80 °C
Dimensions	Length Width Height 2.2 m × 3.2 m × 2.7 m

第3表 水素ガス純度分析結果
Table 3 Impurities in hydrogen

N ₂ (ppm)	CnHm (ppm)	CO ₂ (ppm)	CO (ppm)	O ₂ (ppm)	Ar (ppm)	Purity (%)
0.28	0.02	0.20	0.01 以下	3.60	0.01	99.9996

電解タンク、水素ガスクーラの水面制御は簡易化のため、第10図に示すように補給水ポンプ P1 と補給水弁 AV-1、水素ガスクーラ排水弁 AV-2 の3部品のみの動作の組み合わせによって行っている。水位制御の時間変化の一例を第11図に示す。

4.6 安全対策

可燃性ガスである水素を発生する装置であるため、従来の HHOG と同様に万全の安全対策を施している。大気中に水素が漏洩した場合には水素ガス漏洩検知器が作動し、直ちに HHOG を停止する。水素ガスクーラおよび電解タンクには二重に安全弁を取り付けて異常な圧力上昇を防止している。酸素中の

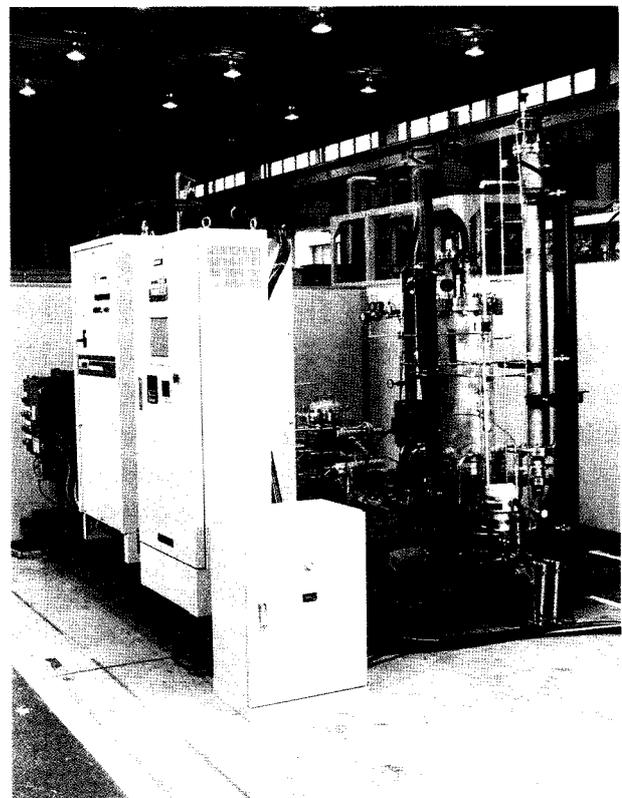
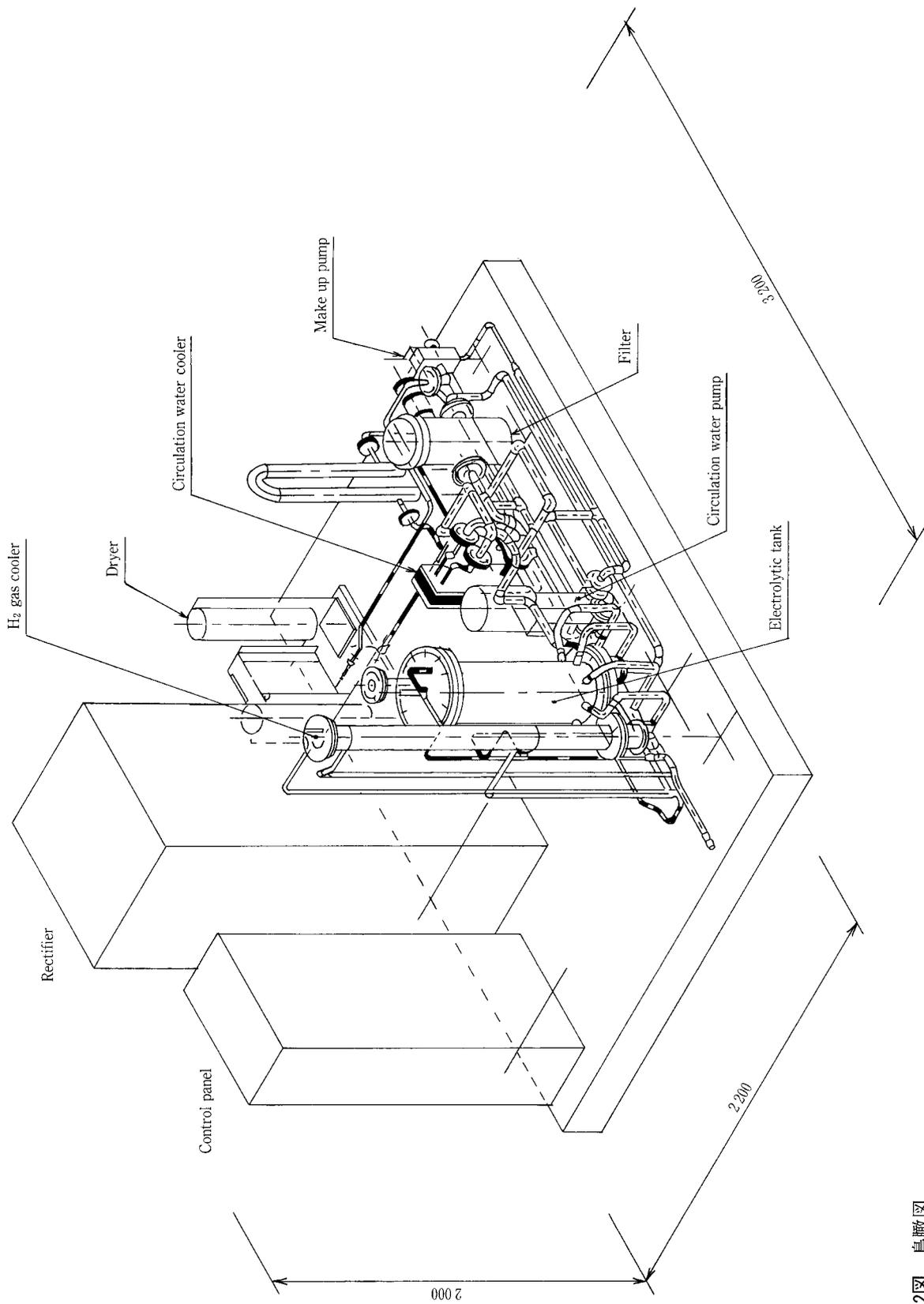
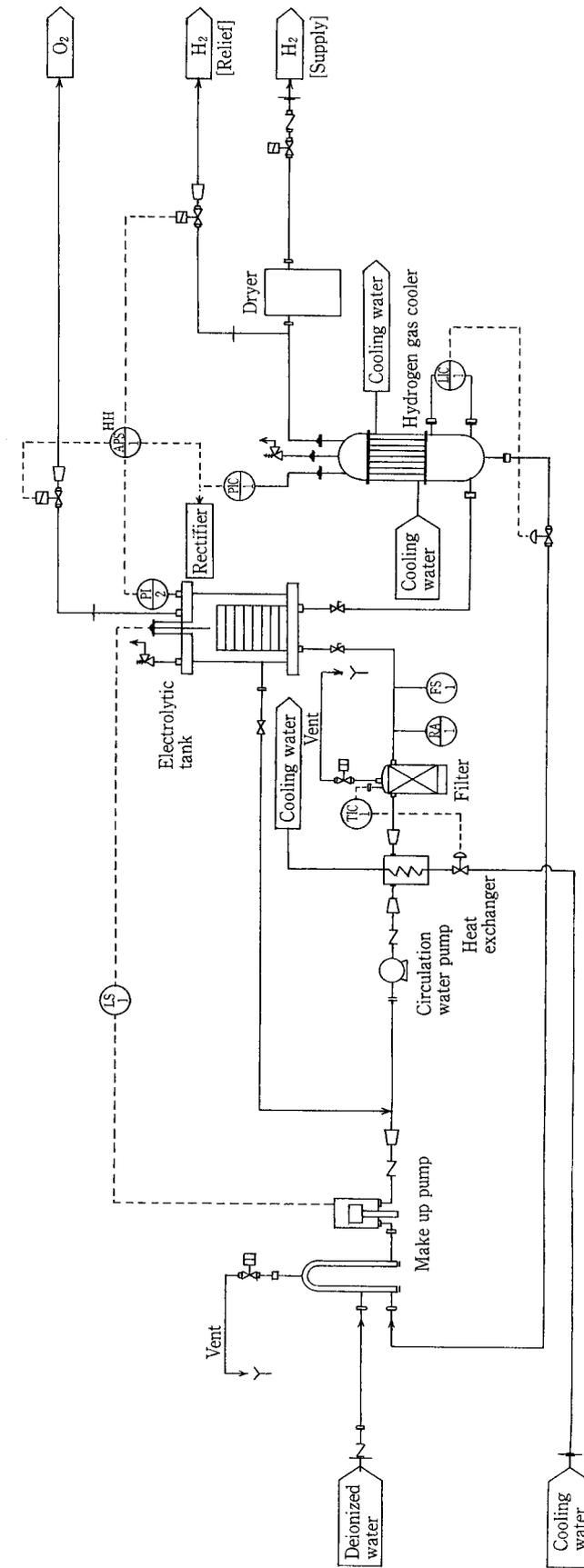


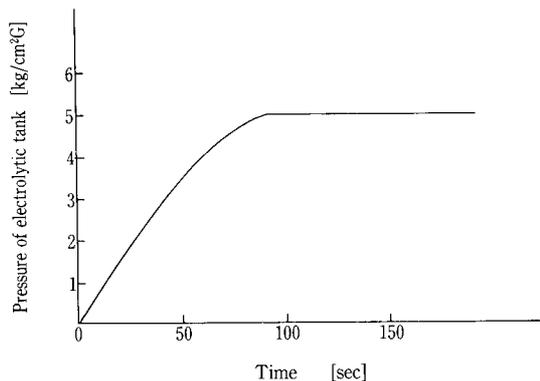
写真 1 HHOG 全景
Photo.1 Complete View of HHOG System



第12図 鳥瞰図
Fig. 12 Bird's-eye view drawing



第13図 フローシート
Fig.13 Flow diagram



第14図 電解タンクの圧力変化
Fig.14 Pressure of electrolytic tank

水素濃度を濃度計で常時監視し、異常時に水素が酸素側に混入した場合には水素濃度1%でHHOGを停止する。電解モジュールが電解タンク内の水面より上にでた場合にもHHOGを停止する。整流器の出力を監視し異常電流、異常電圧でHHOGを停止する。

5. HHOG 装置

写真1に装置の全体を、第12図に鳥瞰図を示す。第2表には主要諸元を、第13図には全体のフローを示す。

装置の主要部は内部に電解モジュールを設置した電解タンクと、電解モジュールの酸素側のみに純水を循環させる循環ポンプライン、発生した水素を冷却・除湿する水素ガスラインおよび補給水ラインで構成されている。

5.1 ガス純度

第3表に水素の純度分析結果を示す。ガス純度としては99.999%が確保されている。

5.2 制御応答性

装置全体がコンパクトでガスが占める容積が少ないため昇圧時間が短い。水素側と酸素側の差圧制御を実施しているにもかかわらず圧力は変動することなくほぼ一定に保持されている。昇圧時間の一例を第14図に示す。

むすび

従来のオンサイト型水素発生装置としてのHHOGだけでなく、近い将来実現するエネルギー分野への適用を考慮して設備費、電力原単位の両方をコストダウンしたHHOGを開発した。今後様々な分野でHHOGが使用されるものと期待される。今後もユーザーニーズに沿ったHHOGとして性能、コスト面でより完成度の高い装置にしていく所存である。

[参考文献]

- (1) L. J. Nuttall, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 2 (1977), P395
- (2) 広瀬潤ほか, 神鋼パンテック技報, Vol, 40, No. 2 (1997), P48
- (3) 平成8年度成果報告概要集 NEDO-WE-NET-96 「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET)研究開発」, 平成9年3月, 新エネルギー・産業技術総合開発機構
- (4) 電気化学協会編: 電気化学便覧(第4版), 丸善東京(1993)

連絡先

平井清司	技術開発本部 研究開発部 主任研究員	三宅明子 (学術博士)	技術開発本部 研究開発部	森岡輝行	UC事業室
TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525		TEL 078-232-8100	
FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504		FAX 078-232-8110	
E-mail k.hirai@pantec.co.jp		E-mail a.miyake@pantec.co.jp		E-mail t.morioka@pantec.co.jp	

アトマイジングウェットスクラバー(AWS) の実績紹介

Atomizing Wet Scrubber



(気)大気環境室
野 田
Akira Noda

見

アトマイジングウェットスクラバー(AWS)は、その名の如く、分散・微粒化された水滴を捕集媒体とした集塵装置である。非常にシンプルな構造であり、数十 g/m³N のような高ダスト濃度であっても処理可能である。AWS は、高性能集塵機の前処理装置(簡易集塵機)として多くの分野に実績を積み重ねてきた。

一方、集塵の依頼を受ける場合、その排ガス中には、ダストの他に有害ガスや悪臭ガスを含んでいる場合も多い。このような場合に、ダストとガス状成分を同時に除去するには AWS のような湿式スクラバーが有効となる。

本報では、AWS の特長とともに、AWS を有害ガスや悪臭ガスの除去に適用した納入事例を紹介する。

Atomizing Wet Scrubber(AWS) is, as the name explains itself, the dust collector whose collecting medium is the dispersed and atomized water droplet. AWS consists of very simple construction, and can treat high dust concentrated gas such as several ten g/m³N. And it has been delivered in many fields as a pretreatment unit of high performance dust collector.

On the other hand, in almost cases when dust collection is required, the gas contains noxious gases and odors besides the dust. In these cases, wet scrubbers such as AWS are effective in order to remove dust and noxious gases simultaneously.

This paper introduces AWS's advantages and examples of application for the removal of noxious gases and odors.

Key Words :

湿式洗浄装置	Wet scrubber
集塵装置	Dust collector
有害ガス	Noxious gas
脱臭	Deodorization
微粒化	Atomization

まえがき

1996年4月に悪臭防止法、翌年4月には大気汚染防止法が各々改正されたように、最近、悪臭や有害ガスに対する規制が徐々に強化されつつある。集塵装置は、有用粒子成分の回収という目的で使用される場合もあるが、大気汚染防止対策機器として、生産プロセスの最終段階で、排気ガスの浄化を目的として数多く用いられてきた。

集塵装置は、その捕集原理により数多くの種類があるが、大きく湿式法と乾式法に区別することができる。両者ともに長所及び短所を持っているが、湿式法には、ダストとガス状成分が同時に除去できるという大きな利点がある。排ガス処理設備を計画する場合、ダスト成分のみ(逆に有害ガス成分のみ)というケースは意外と少なく、多くの場合、ダストと有害ガスが共存している。前述したように、最近、悪臭や有害ガスに対する規制が厳しくなったことにより、今まで集塵だけ行っていた工場でも、有害ガス対策が必要となってきている。また、逆のケースとして、目的は悪臭や有害ガスの除去であるが、ダストが含まれるために、活性炭吸着装置や触媒式燃

焼装置で直接処理することができない場合もある。これらの場合、AWSは、ダストと有害ガスの同時除去が可能のため有効となる。AWSは、これまで簡易集塵機として多くの実績を作ってきたが、湿式法であるという特長を生かして、最近、有害ガスや悪臭ガスの除去を目的とした納入事例ができてきた。

本報では、AWSのシステム機構と、新しい用途に適用した納入事例を中心に報告する。

1. 集塵装置の分類

ガス中からダストを分離する集塵の原理は、重力、慣性力、遠心力、拡散力、電気力等の作用力を利用している。これら作用力の違いによる集塵形式と、各形式の一般的な対象ダスト粒径及び圧力損失を第1表に示す。AWSは、慣性力、拡散力、遠心力等を利用しており、洗浄集塵装置に分類される。

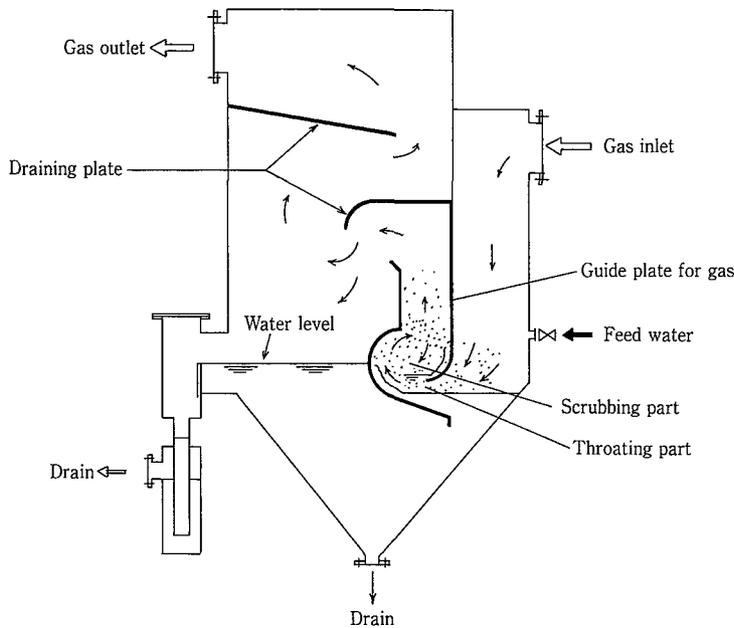
洗浄集塵装置にも多くの種類があり、代表的なものとして第2表のようなものがある。AWSは、溜水式スクラバーに属し、集塵効率は中間的位置にある。AWSは、集塵効率としては、濾布集塵、電気集塵、ベンチュリースクラバー等の高性能集塵装置と比べて劣るが、設備コストが安価なこと、有害ガ

第1表 集塵形式
Table 1 Dust collection types

	Typical equipment	Pressure drop [mmH ₂ O]	Dust diameter [μm]
Gravitational dust collector	Gravitational settler	5~30	20~
Inertial dust collector	Mist separator	20~200	10~
Centrifugal dust collector	Cyclone	100~300	2~300
Wet scrubber	Venturi scrubber	20~1000	0.5~
Filter dust collector	Bag filter	100~300	0.1~
Electrostatic precipitator	Electrostatic precipitator	10~50	0.01~

第2表 主な洗浄集塵装置
Table 2 Typical wet scrubbers

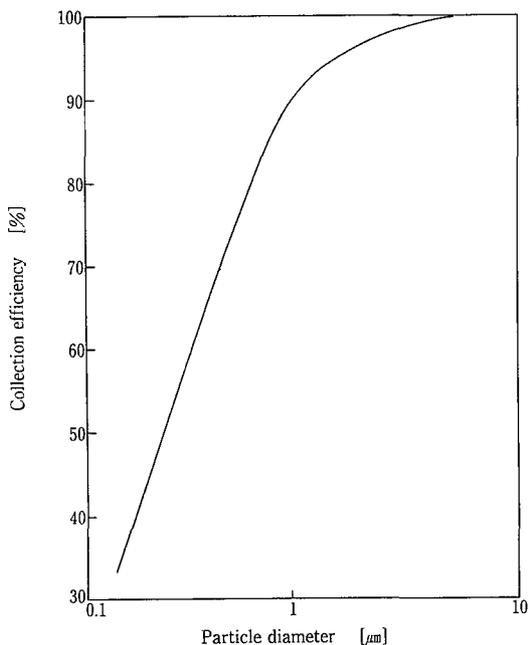
Type	Collection efficiency	Pressure drop	Initial Cost
Spay type	↓ Low ↑ High	↓ Small ↑ large	Low
Packed bed type			High
Holding water type(AWS)			Low
Perforated tray type			High
Venturi scrubber			Middle



第1図 AWSの内部構造
Fig. 1 Construction of AWS



写真1 AWS運転状態
Photo. 1 Operating state of AWS



第2図 粒径 vs. 集塵効率(鉱石ダスト或いは金属精錬ダスト)
Fig. 2 Particle diameter vs. Collection efficiency (Ore dust or Metal refining dust)

スが同時に除去できることから利用範囲が非常に広い。

2. AWSの集塵機構と特長

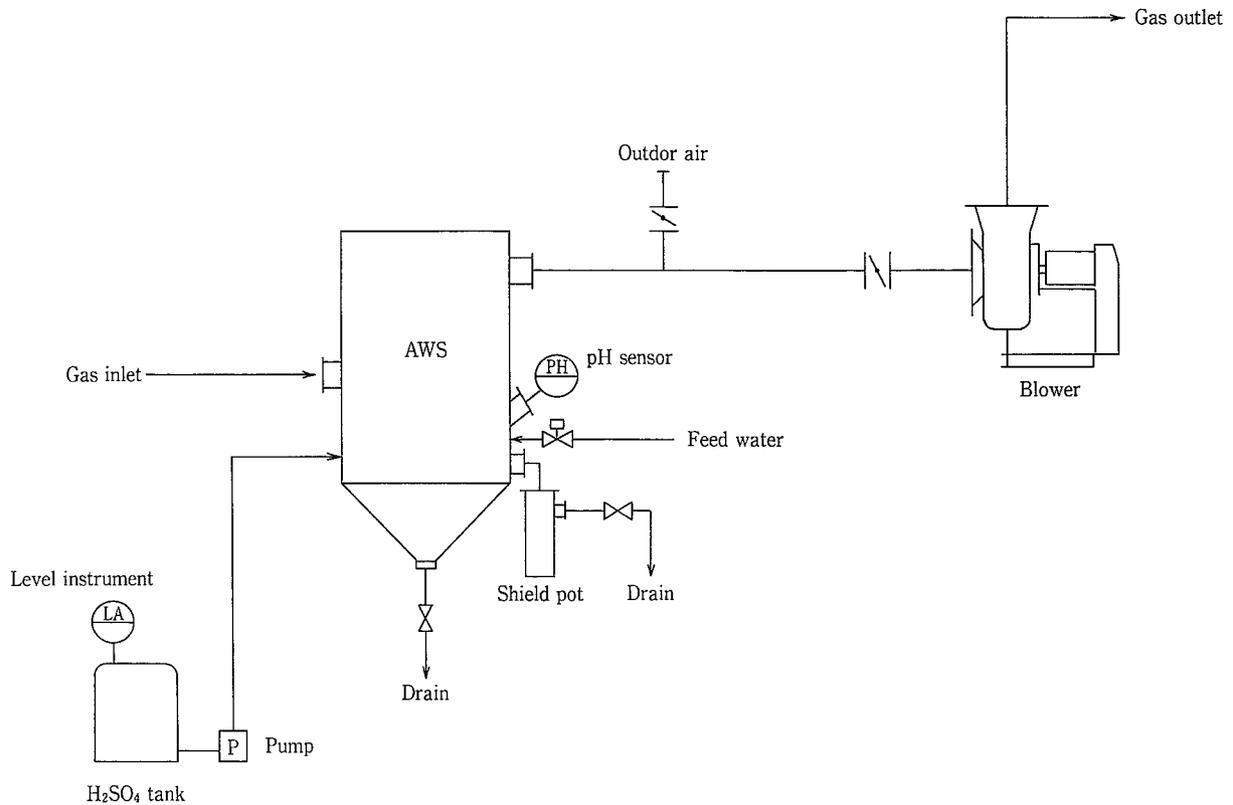
第1図にAWS内部構造の概略図を示す。また、その運転状態を写真1に示す。

ガス入口より導入されたダスト含有ガスは、水面

に衝突して液面を押し下げて、ガス案内板と液面の間に生じたスロート部を高速で通過する。その際に、霧吹き作用により水を同伴・分散し、スクラビング部で渦流となる。同伴した水滴は、ガス案内板に衝突して落下するが、スロート部で再びガス流によって微粒化される。このようにダスト含有ガスは、スクラビング部に入る際に上下から水の微粒子に挟まれ、その後渦流となるので、極めて効果的な気液接触が行われ、安定した集塵効率を得られる。スクラビング部を通過したガス中の同伴水滴は、水切板に衝突して捕捉され、ガス出口では飛沫同伴は殆ど無い。

前述の集塵機構によって次の特長が生じる。

- ① 合理的・理想的な気液接触が行われるため、安定した集塵効率を得られる。
- ② ガス流のみで水を分散・微粒化するので、ポンプが不要である。
- ③ 装置の内部機構がシンプル構造であるため、設備コストが安価で、トラブルも少なく、保守点検も容易である。
- ④ 集塵と同時に、ガス冷却や有害ガス・悪臭ガスの除去ができる。
- ⑤ 圧力損失 (130~150 mmH₂O) は、ベンチュリースクラバーに比べて低く、消耗品も無いため低ランニングコストである。
- ⑥ 大型化が容易である。(処理風量25~720 m³/minまでの標準仕様が用意されている。)



第3図 アンモニア除去フローシート
Fig. 3 Flow sheet for ammonia removal in gas

尚、溜水中のSS濃度は、ダスト性状にもよるが標準的に2～3%以下に調整する必要があるため、蒸発量も考慮した上で供給水量が決定される。

3. AWSの集塵性能

集塵性能は、粒度分布、比重、親水性/疎水性、溶解性等のダスト性状によって異なる。しかし、それらのダスト性状を予め知ることは困難な場合が多く、現実的には事前テストを実施することは少ない。第2図に、鉱石ダスト、金属精錬ダストの場合におけるダスト粒径の違いによる集塵効率の測定例を示す。この場合、粒径が1 μ m以上であれば、集塵効率90%以上を得ることができる。

4. 新用途の紹介

4.1 アンモニアの除去

《発生源》 歯形铸造炉

《処理目的》 アンモニアの脱臭

《運転条件》 風 量：14 m³/min

ガス温度：35℃

対象成分：アンモニア

処理目的は、アンモニアの脱臭であったが、铸造炉からの排ガスにはダストが混入していることが予想されたため、目詰まりの心配がないAWSが採用

された。アンモニアは、悪臭防止法によっても規制対象物質に指定されており、事業所敷地境界にて1～5 ppmが許容限度範囲となっている。システムフローシートを第3図に示す。第3図に示すとおり、ガス中のアンモニアを中和処理するために、AWSの溜水中に設置されたpH計のON-OFF信号により硫酸を注入してpH値を7以下にコントロールしている。

《運転結果》 入口アンモニア濃度：64 ppm

出口アンモニア濃度：11 ppm

アンモニア除去率：83%

実際には、AWS出口ガスは外気により希釈した後排出しており、敷地境界では規制値を問題無くクリアしている。納入設備の外観を写真2に示す。

4.2 アルコール臭の除去

《発生源》 アルコール残渣乾燥装置

《処理目的》 集塵及びアルコール臭の脱臭

《運転条件》 風 量：7.2 m³/min

ガス温度：55℃

対象成分：アルコール系

処理目的は、集塵+脱臭（アルコール臭）であった。しかし、アルコール成分の詳細が不明であった

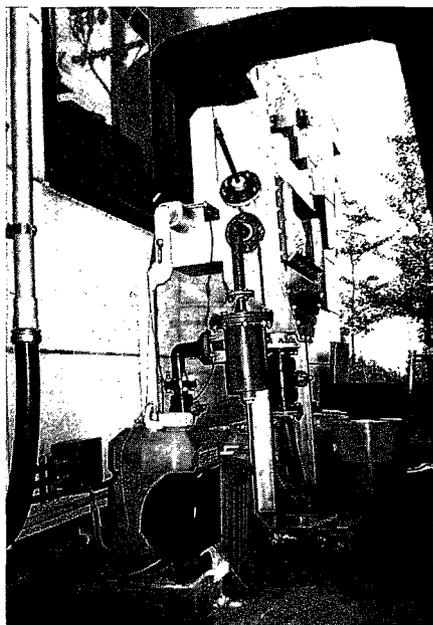


写真 2 AWS外観(アンモニア除去)
Photo. 2 Outside view of AWS for ammonia removal in gas

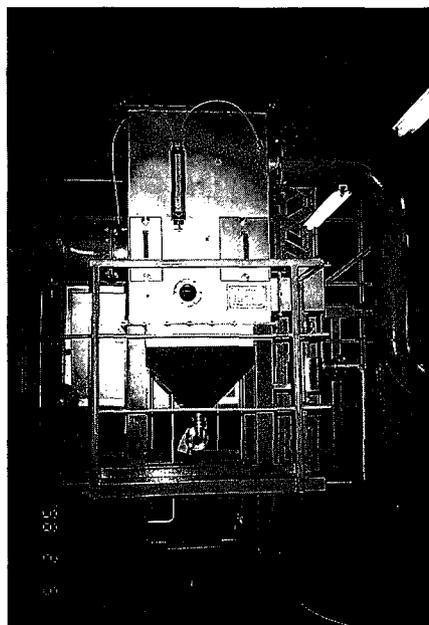
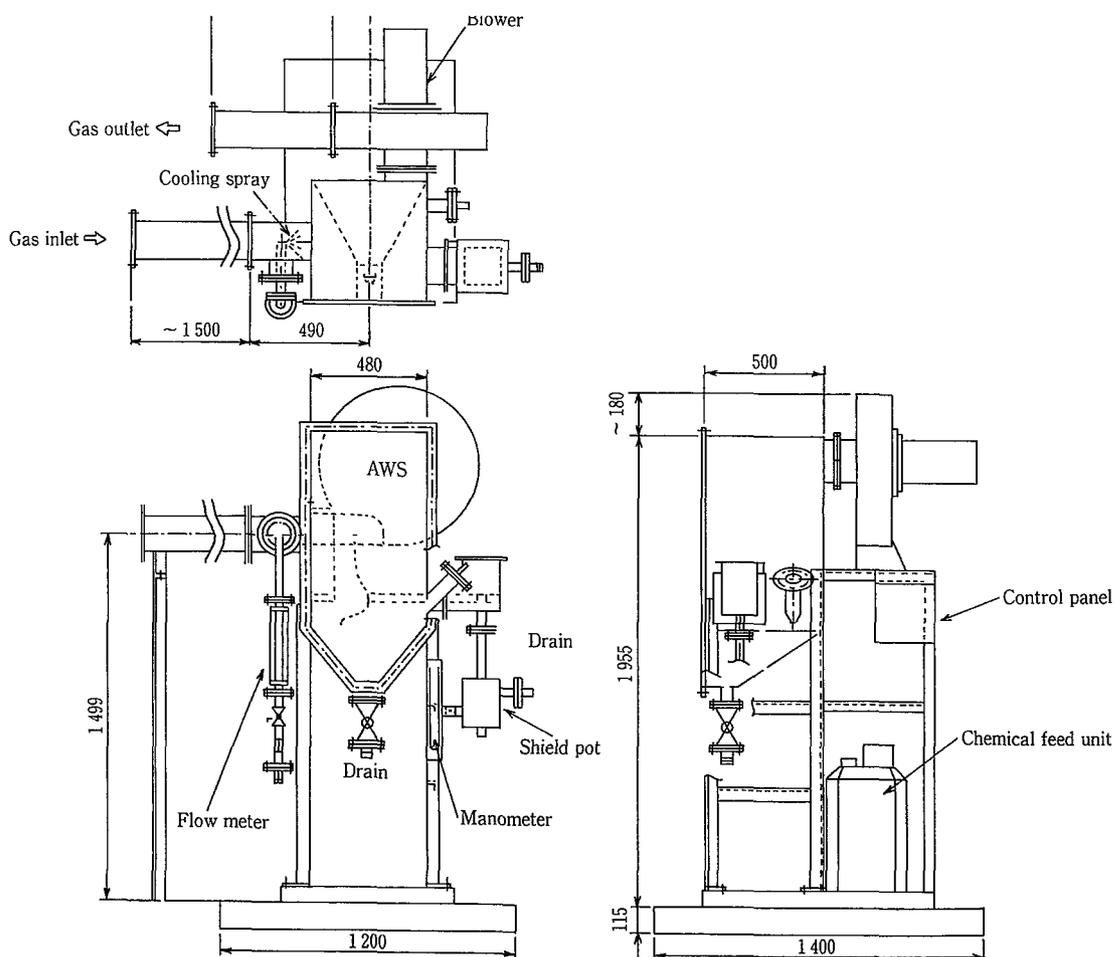


写真 3 AWS外観(集塵及びアルコール除去)
Photo. 3 Outside view of AWS for removal of dust and alcohol gases



第4図 テスト機外形図
Fig. 4 Outline drawing of testing unit

ため、事前テストを実施した。その結果は、次のとおりであり、良好な結果であったためAWSを採用することとなった。

《テスト結果》 入口ダスト濃度：0.2 g/Nm³
 出口ダスト濃度：0.051 g/Nm³
 ダスト除去率：74.5 %
 入口臭気濃度：5483
 出口臭気濃度：861
 臭気濃度除去率：84.3 %

納入設備の外観を写真3に示す。

5. テスト機の紹介

集塵効率、ダスト性状（特に、粒度分布、比重）によって大きく異なる場合がある。また、有害ガスの除去性能に関しては、まだデータも少なく、性能保証が困難な場合が多い。従って、新しい用途へAWSを適用する場合、前項でも述べたように、当社のテスト機を貸与して事前テストを勧めている。

当社テスト機の概要は次のとおりである。

本体寸法：1 200×1 400×2 250 H
 本体重量：450 kg
 処理風量：16 m³/min
 ガス温度：300℃以下（冷却シャワー付）
 材 質：SUS 316
 圧力損失：140 mmH₂O
 溜 水 量：約80 ℓ
 付 属 品：排風機（16 m³/min×220 mmH₂O
 ×1.5 kW, SUS 304）
 薬注ポンプ（max. 65 ℓ/min, 16 W,
 PVC）2台
 薬液タンク（25 L, PE）2ヶ
 流量計（給水用、冷却水用）
 pH センサー
 温度センサー（入口ガス測定用）
 操作盤（電源200 V×3φ×60 Hz）

テスト機の概略外形図を第4図、外観写真を写真4に示す。

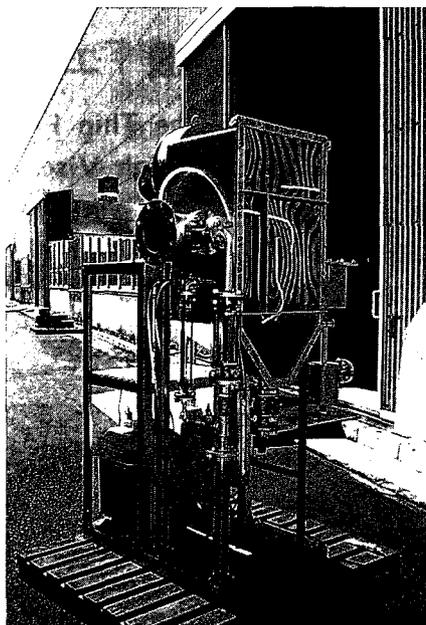


写真4 テスト機外観
Photo. 4 Outside view of testing unit

む す び

簡易集塵機として実績を積んできたAWSを、湿式法である特長を生かして有害ガス・悪臭ガスの処理目的に適用した例を紹介した。これまでも、結果的に有害ガスがダストと同時に除去されていたケースはあるが、有害ガス除去を主目的としてAWSを積極的に採用するようになったのは最近のことであり、期待された結果が得られている。

AWSは、シンプル構造であるため、過酷な使用条件であってもトラブルが少なく、設備コストも抑えられる。出口条件が厳しい場合は、高性能装置に頼らざるを得ないが、AWSでも十分対応できるケースが多いと考える。特に、ダストが含有する場合には、AWSのメリットは大きい。

今後も、テスト機を利用して適用範囲を拡げ、ユーザー各位のご要望にお答えできるよう努力していく所存である。

連絡先

野 田 晃 気熱装置事業部
 大気環境室

T E L 078 - 232 - 8134
 F A X 078 - 232 - 8067
 E-mail a.noda@pantec. co.jp

高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」の実績紹介

Application of The Thin Film Evaporator "EXEVA" for High Viscous Products



(化)エンジニアリング部
永 田 純 洋
Sumihiro Nagata

「エクセバ」は「ワイブレン」で処理することの出来ない高粘度液からの脱モノマー、脱揮が可能な高粘度液用薄膜蒸発機としてユーザーより高い評価を得ている。

本稿では納入実績とテスト結果の一部を紹介する。

"EXEVA" is valued highly from our customers as thin film evaporator and "EXEVA" is useful for evaporation of monomers or solvents from high viscous solutions which "WIPRENE" cannot process.

This paper shows some applications and some results tested using the EXEVA unit.

Key Words

薄 膜 蒸 発 機	Thin film evaporator
高 粘 度	High viscous
高 脱 揮	High deaeration

ま え が き

近年、高分子化学工業界では、ポリマーの高品質化、高機能化、高性能化に対応してポリマー製造プロセスのポリマー溶液の濃縮、高粘度液からの脱モノマーや脱揮工程で効率的な蒸発装置が要望されている。このようなニーズに応じて、当社では、高粘度液からの脱モノマー・脱揮が可能な高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」を開発し、その機構、特徴および各特性については本誌「高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」」¹⁾で、また、実液実験の内容についても本誌「高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」

の蒸発性能」²⁾で紹介している。本稿では、高粘度液用薄膜蒸発機「エクセバ」の実例と最近の実液実験の内容について報告する。

1. 概 要

エクセバは、100 000 P (10 000 Pa · s) の高粘度物質でも、機械的強制力によって缶内壁面に均一に薄膜を形成し、高効率な脱揮、脱モノマーを達成することができる。下記にその主な特徴を示す。

- (1) 超高粘度物質の処理が可能。
- (2) 表面更新性が良い。
- (3) 滞留時間が短い。

(4) コンタミの防止。

これまでの実液実験および実績よりエクセバの用途としては、大きく二つあると考えられる。

第一の用途は、熱影響を受けやすい物質への適用である。一般に熱影響を促進させる要因は温度、濃度、加熱時間である。エクセバは、滞留時間が短く熱影響を受けにくい。しかし、処理液流量が低く、留出率が高い場合は、相対的に滞留時間が長くなり、熱影響を受けやすくなる。このような場合には、2パス処理を行い滞留時間を短くすることが必要である。1パス目の濃縮物粘度が低い場合には、当社の薄膜蒸留装置「ワイブレン」を使用することで対応可能である。

第二の用途は高脱揮処理品への適用である。残留液中の残揮発分を数100 ppm 以下まで脱揮するような例である。エクセバは真空下で蒸発面全体に均一な薄膜を形成し、薄膜表面を更新しているため、処理物が脱揮に対して拡散律速である高粘度の場合でも、短い滞留時間で高脱揮を行うことができる。しかも、処理物が高粘度である場合には、攪拌翼先端部におけるせん断発熱によって、外套からの伝熱よりも効率的に熱を与えることができる。

2. 実績例

2.1 界面活性剤の濃縮

2.1.1 目的

界面活性剤中に含まれる水分約25%を蒸発させ約

12%まで濃縮する。界面活性剤は非ニュートン流体であり、濃縮後排出させるのが困難であった。

2.1.2 概略フロー

プロセスのフローを第1図に示す。原料をエクセバへ供給し、真空下で水を蒸発し濃縮する。濃縮後の界面活性剤は粘度は低いものの流動性のない非ニュートン流体であり、エクセバのスクリュだけでは排出することが出来ない。そのため、スクリュ出口にスネークポンプを取り付けて排出するフローとなっている。

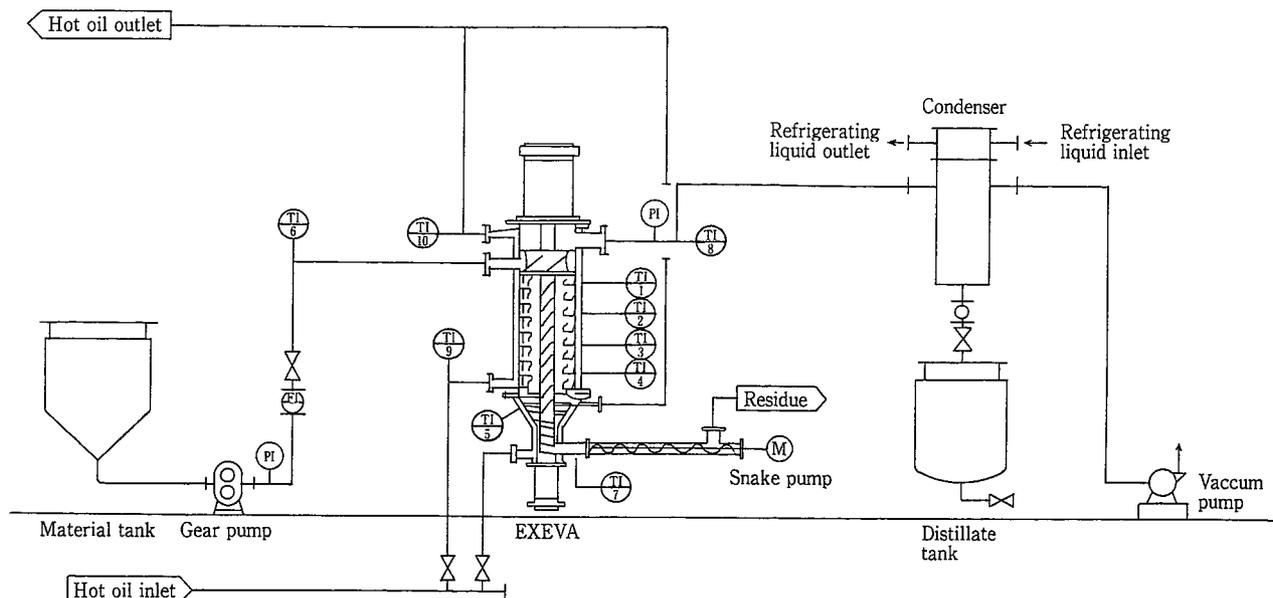
2.2 ポリスチレン(発泡スチロール)のリサイクル

2.2.1 目的

ポリスチレン(発泡スチロール)と構造が似ているエステル系の成分からなる溶剤を利用し、常温で発泡スチロールをゼリー状に溶かし、ここから水分やゴミを除去し、ペレットのポリスチレンと溶剤を再生回収する。この工程の溶剤の回収に「エクセバ」が使用されている。

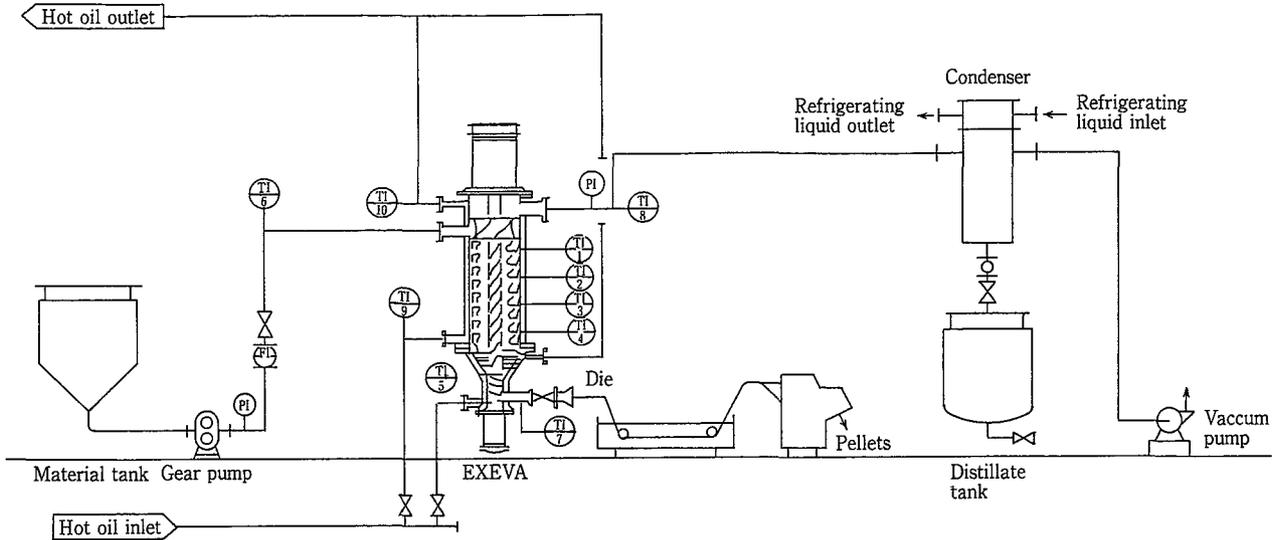
2.2.2 概略フロー

プロセスの概略フローを第2図に示す。回収し溶剤により溶解したポリスチレンを加温後、供給槽へ移し、濃度調整を行いながら更に加温する。その後エクセバへ供給し、脱揮を行う。脱揮された樹脂はエクセバ出口よりギヤポンプを経由し、ダイより押し出され、冷却用水槽を経てストランドカッターへ供給されペレット化される。このプロセスではかな

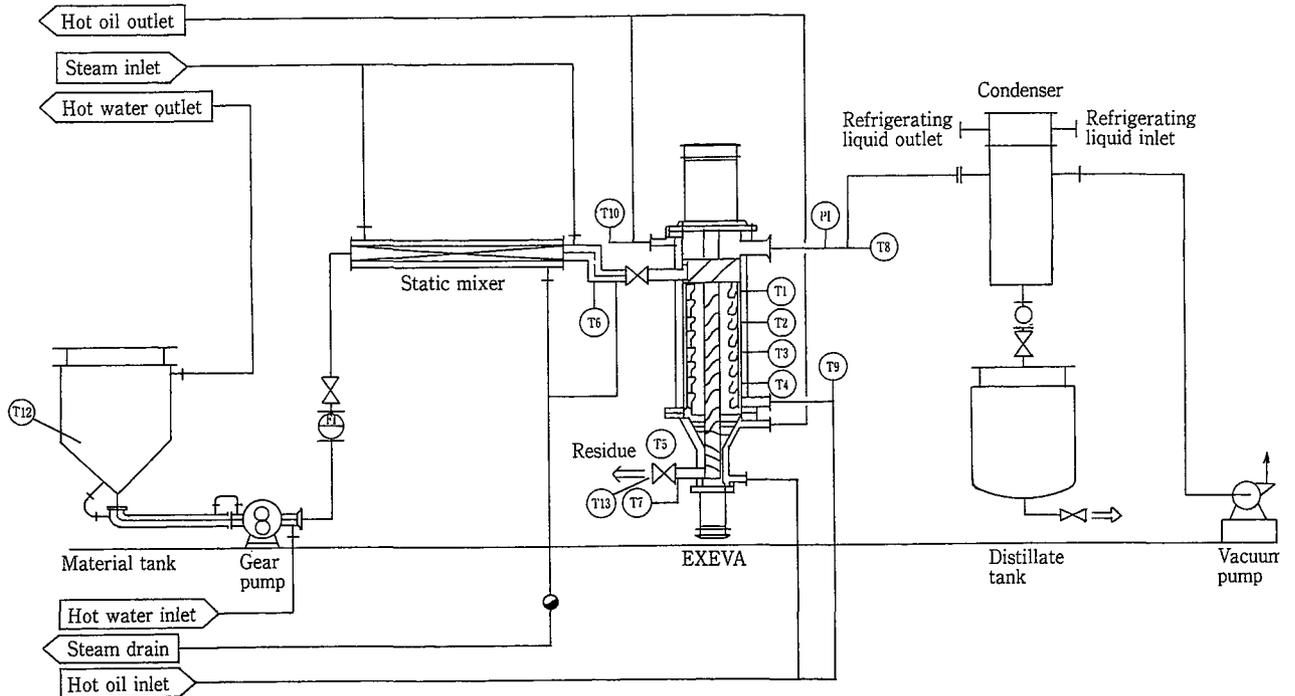


第1図 プロセスフローシート

Fig. 1 Process flow sheet



第2図 プロセスフローシート
Fig. 2 Process flow sheet



第3図 実験フローシート
Fig. 3 Flow sheet of test

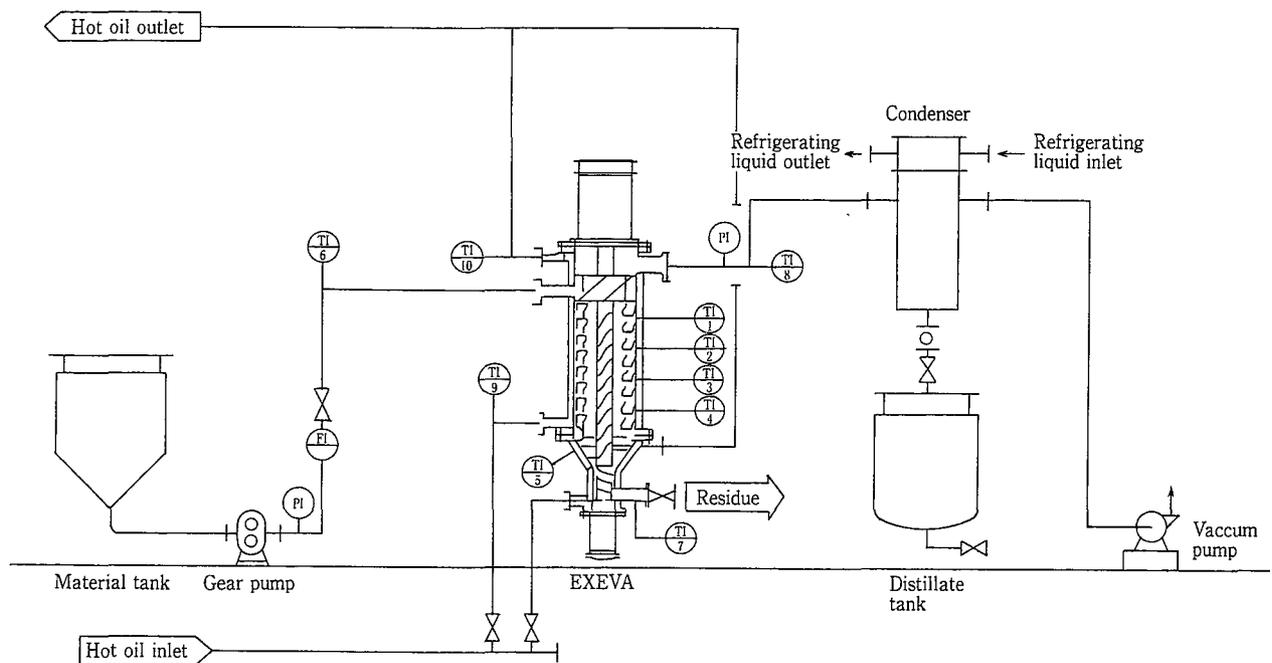
第1表 EXEVA テストデータ
Table 1 Performance and operating data of EXEVA

No.	Feed				Discharge				Operation	
	Rate [kg/m ² Hr]	Polymer [%]	Solvent [%]	Viscosity [Poise]	Rate [kg/m ² Hr]	Polymer [%]	Solvent [%]	Viscosity [Poise]	Pressure [Torr]	Temperature [°C]
1	193.9	17.6	82.4	3 000	59.5	71.6	28.4	6 000	100	170
2	147.5	↓	↓	3 000	40.3	84.5	15.5	15 000	↓	↓
3	152.9	↓	↓	3 000	48.6	81.2	18.8	12 000	150	↓
4	75	31.0	69.0	3 500	55.5	96.1	3.9	15 000	400	150

第 2 表 EXEVA テストデータ

Table 2 Performance and operating data of EXEVA for glucose

No.	Feed				Discharge				Operation	
	Rate [kg/m ² h]	Glucose [%]	Solvent [%]	Viscosity [Poise]	Rate [kg/m ² h]	Glucose [%]	Solvent [%]	Viscosity [Poise]	Pressure [Torr]	Temperature [°C]
1	45	62.5	37.5	10	30.9	95.4	4.6	100	5	140
2	45	↓	↓	10	29.1	96.2	3.8	100	3	140
3	60	↓	↓	10	41.8	95.3	4.7	100	3	140
4	70	↓	↓	10	53.4	95.1	5.0	100	3	140



第 4 図 実験フローシート
Fig. 4 Flow sheet of test

りの高粘度であるにもかかわらず数100 ppm のオーダーまで脱揮することが出来た。

得られた製品および溶剤は再利用されることになる。

3. 実液実験

3. 1 ゴム系樹脂の蒸発実験

3. 1. 1 実験目的

ゴム系ポリマー溶液を蒸発して、残留揮発分が20%以下での処理量を求める。

3. 1. 2 実験装置および実験方法

第3図に実験装置フローを示す。

実験は次の手順で実施した。

(1) 原料槽に原料を投入し、原料槽ジャケットにスチームを通し、35°Cに加熱した。

(2) 原料槽からギヤポンプで送液する。配管には放熱を考慮し、スタティックミキサを設置した。

(3) エクセバで蒸発後の残留液からサンプルを採取して、これを揮発分測定機にかけ、揮発分の測定を行った。

3. 1. 3 実験結果

第1表に実験結果を示す。

本実験から、エクセバはゴム系ポリマー溶液を17.6%から80%以上に濃縮し、残留液が1500 Pa·s (15000 P)の高粘度液を処理できることを示している。

また、No.4においては96.1%まで濃縮することができ、処理物が粘弾性流体の挙動を示す濃度範囲でもエクセバで処理できることを示している。

処理能力においても、供給量で約200 kg/ m²hrの処理をすることができ、良好な結果が得られた。

3. 2 糖類の蒸発実験

3. 2. 1 実験目的

糖類中の溶剤を蒸発回収し、含溶剤量を5%以下とする。濃縮物は、ある程度の粘度はあるが若干のスラリーを含むため、排出スクリュから排出できるかの確認も行う。

3. 2. 2 実験装置および実験方法

第4図に実験装置フローを示す。

実験は次の手順で実施した。

- (1)原料槽に原料を投入し、原料槽ジャケットにスチームを供給し、所定の供給温度まで加熱した。温度調整は手動により行った。
- (2)原料槽からギヤポンプで送液し、エクセバに供給した。供給ラインは保温のため、テープヒータを巻いた。
- (3)エクセバで蒸発後の濃縮液からサンプルを採取し、客先にて後日、分析いただいた。

3. 2. 3 実験結果

第2表に実験結果を示す。

No.1~No.4を比較すると、全体としては目的の残溶剤量5%以下を達成しているが、真空度が高く、供給量が少ないほど残溶剤量が少ないことがわかる。同じ供給量(45 kg/m²Hr)で真空度のみを

変えたNo.1, 2の場合、5→3 Torrへ変更することにより、残溶剤量は4.6%→3.8%に減少している。また、同じ真空度(3 Torr)で供給量を変化させたNo.2, 3, 4の場合、供給量が45→60→70 kg/m²Hrになるに従い、残溶剤量は3.8%→4.7%→5.0%と増加している。操作条件を変えることにより、その影響が顕著に現れている例である。

濃縮物は若干のスラリーを含んでいたが、エクセバの排出スクリュからスムーズに排出することができた。また、目標とする残留溶剤量5%以下を達成することができ、もう一つの目的である溶剤回収も飛沫同伴なく回収することができた。

むすび

今後、ポリマーの高品質化、高機能化、或いは環境問題に伴う規制の強化などにより、モノマー及び溶剤の許容値はますます厳しくなる。

当社の「エクセバ」がこれらの問題を解決する機器の一つであることは十分理解頂けたと思う。

これからも、高粘度液の蒸発に携わっておられるユーザー各位の要望に応じていきたい。

[参考文献]

- 1) 山崎忠成, 半田裕利: 神鋼パンテック技報 Vol. 33, No. 2, (1989)
- 2) 山崎忠成: 神鋼パンテック技報 Vol. 34, No. 3, (1990)

連絡先

永田 純洋 化工機事業部
エンジニアリング部

TEL 0794 - 36 - 2517

FAX 0794 - 36 - 2578

E-mail s.nagata@pantec.co.jp

ドライシール（高圧型ドライシールの紹介）

Dry Seal

(Newly Developed Dry Seal for High Pressure Use)



(化)技術部
榎 本 正
Tadashi Enomoto

軸封装置は反応器用攪拌機のキーテクノロジーである。グランドパッキンに代わって登場したドライシールはその実績を積み重ね、今や軸封装置の一方の主流となった。これにしたがって、ユーザーニーズもより多彩となり、より高圧力で使用出来るドライシールが要望される所となった。今回、耐圧 5 kgf/cm² 仕様の高圧型ドライシールを開発したので、紹介する。

Agitator shaft sealing device is one of the key-technology parts of reactor vessel. Dry-Seal which has been used in place of gland packing is one of the maincurrent of sealing device. Accordingly, user's needs are varied, and now, much high pressure operation by Dry-Seal has been desired. This paper describes the newly developed Dry-Seal which can be used at the pressure of 5 kgf/cm².

Key Words

軸 封 装 置

Agitator shaft sealing device

まえがき

反応器用攪拌機の軸シールとして、従来のグランドパッキンに代わって、ドライシールが使用され始めて約15年が経過した。ドライシールの特長である低コンタミ性がユーザーに受け入れられ、当社の実績においては、今や攪拌機用軸シールの30%はドライシールが採用され、軸封装置としての地位を確立するに至っている。シーラントを使用しないというクリーン性により医薬品、食品およびファイン分野で広く適用されるのみならず、近年ではケミカル分野での用途も増加している。これはドライシール

の運転並びにそのメンテナンスの容易性に起因するものである。

このような用途の多様化に応じ、ドライシールへの要求も多彩となっている。従来はグランドパッキンの代替品であるとの考え方から、耐圧限界 2 kgf/cm² を標準品仕様として、ユーザーの要望に応えてきたが、近年ではより高圧仕様への対応が求められている。この様なユーザーニーズに答えるべく、従来のシングル型ドライシールの常識を打ち破る、耐圧 5 kgf/cm² 仕様の高圧型ドライシールを開発し、上市することとした。

本稿では、この高圧型ドライシールの紹介を中心に、従来型を含めたドライシール全般の特長、用途を紹介する。

1. 高圧型ドライシール（特許出願中）

1.1 高圧型ドライシールの特長

第1図は今回開発した耐圧5 kgf/cm²仕様の高圧型ドライシールである。

主要部の材質は1.2項に示すとおり、ノンメタリックであり、グラスライニング反応器への適用が可能であることは言うまでもなく、ステンレス製反応器、およびフィルタードライヤー、コンカルドライヤー、SVミキサー等の各種機器への適用も可能である。

従来型ドライシール（第2図）と高圧型ドライシールの構造上の相違点は、前者の軸シールはPTFEベローズであるのに対し、後者はOリングを採用している点である。

従来型ドライシールを缶内使用圧力2 kgf/cm²以上に耐圧設計するに際しての障害は、主として下記2点であった。

- 1) PTFEベローズの耐圧強度
- 2) 高圧で使用するに従って摺動部の面圧が増加するため、カーボン入りPTFEの耐磨耗性

高圧型ドライシールは耐圧強度上の問題点をOリング型とすることにより、また耐磨耗性に関しては回転環を特殊充填材入りテフロンとすることにより解決した。

また、ドライシールに付き物である“鳴き”現象の問題についてはバランス比および摺動部の形状を工夫することにより解決されている。

したがって、耐圧5 kgf/cm²仕様であるにもかかわらず磨耗粉の発生が少なく、且つ従来型と同等以上の寿命を有している。

1.2 高圧ドライシールの仕様

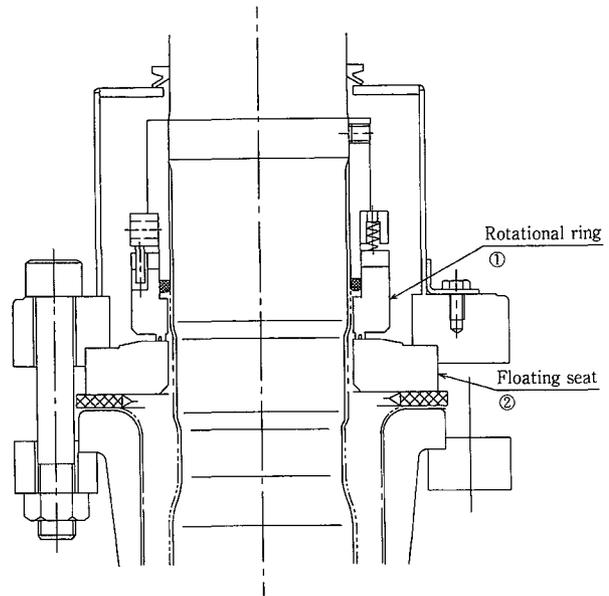
設計仕様を次に示す。圧力範囲を除いて従来の低中圧用ドライシールと同一である。

- 1) 材質：
 - ・回転環（符号①）：特殊充填材入りPTFE
 - ・固定環（符号②）：アルミナソリッド
- 2) 設計圧力：FV~5 kgf/cm²
- 3) 設計温度：-30~175℃ 注)1
- 4) 使用回転数：最高200RPM 注)2

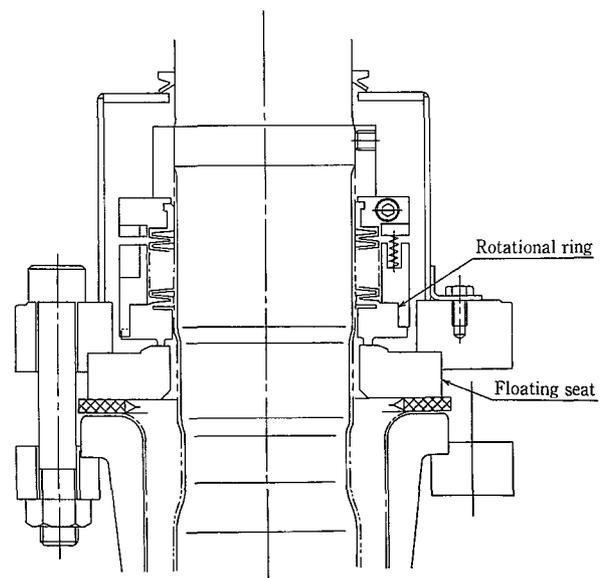
注1) 上記温度は缶体内容物温度であり、缶体内容物からドライシール部への熱伝導を考慮して決定された。したがって、反応器の大きさにより検討を要する場合がある。

注2) 材質の組合せ上のPV値の限界からは、更に高い回転数での使用も可能である。

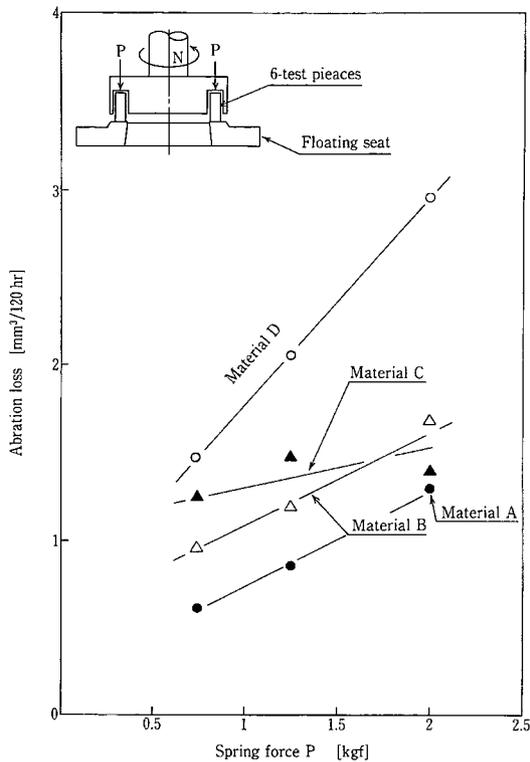
軸シールとしてOリングを使用しており、その標準材質はパーフロであるが、缶内内容物に応じた材質選定も可能である。



第1図 高圧型ドライシール
Fig. 1 Dry Seal for high pressure use



第2図 ベローズ型ドライシール
Fig. 2 Bellows type Dry Seal



第3図 回転環材料の磨耗試験
Fig. 3 Abrasion test of rotational ring material

2. 高圧型ドライシールの開発テスト結果

2.1 材料選定テスト

ドライシールはバランスシールであるため、密封端面の接触圧力は缶内圧の増加に比例して大きくなる。すなわち高圧仕様になる程回転環および固定環の磨耗が増加するため、材料の選定およびその組合せには注意を要する。

開発に当たって、従来型ドライシールとの互換性および部品点数の削減の観点から、固定環は従来と同材質のアルミナソリッドとし、より磨耗特性の良い回転環材料を選定することにした。

第3図は回転環の候補材料の磨耗試験結果である。図の左上に示す様に、供試材をスプリングを介して回転軸に取り付け、アルミナソリッド製の固定環に押しつけ、一定時間運転した。テスト前後の供試材の重量を計測し、その比重で除することにより磨耗量（体積）を算出、比較することにより、候補材料の優劣を検証した。

その結果、高圧ドライシールの材料として選定した特殊充填材入り PTFE は最も消耗量が少なく、また従来型の材質の 1/2.5 の磨耗特性を示した。

2.2 長期運転テスト

磨耗テストで選定した材料で3インチサイズのド

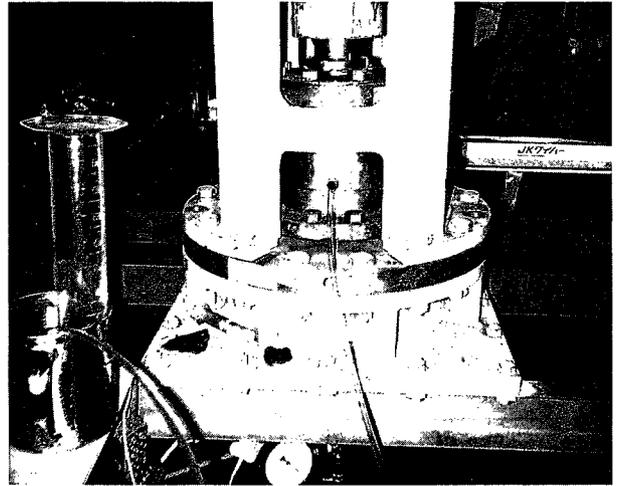
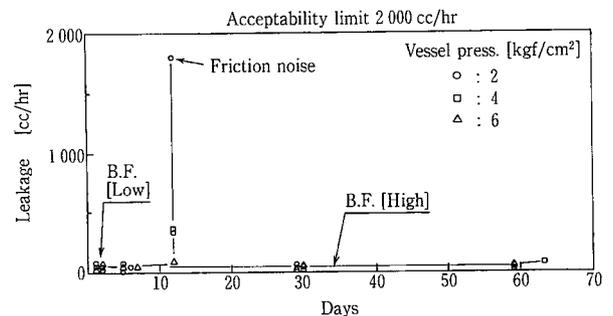


写真1 テスト装置
Photo.1 Test equipment



第4図 洩れ試験
Fig. 4 Leakage test

ライシールを試作し、洩れ特性および磨耗特性を測定した。写真1はそのテスト装置、第4図は時間経過に伴う洩れ量のテスト結果である。

第4図より、バランス値（以下 B.F. 値という）が低い場合には11日運転後に“鳴き”現象（摺動部のビビリ振動に起因して、キーキーと高周波数の音が発生するドライシール特有の現象）が生じ、洩れ量が急激に増加した。

“鳴き”現象は必ずしも理論的に説明されておらず、組立精度、摺動材の組合せ、摺動部の構造、密封端面の接触面圧等が影響するとされている。一方 B.F. 値が高い場合には60日を超える運転後にも洩れ量は殆ど変化せず、その値は数10 cc/hr であった。尚、缶内圧力が変化しても洩れ量の変化は少なかった。

第1表は3インチサイズ試作機での磨耗量測定結果である。テスト条件は缶内圧 6 kgf/cm²、温度は常温とした。1500時間後の平均磨耗量は0.022 mm

第 1 表 高圧型ドライシール磨耗量

Table 1 Abrasion rate of Dry Seal for high pressure use

	Dimension of test piece	Dimension after testing outer side/inner side	Abration rate outer side/inner side	Abration rate average
Opertion time 1 500 hr	5. 288	5. 288/5. 260	0/0. 028	0/0. 022
	5. 285	5. 285/5. 265	0/0. 020	
	5. 285	5. 290/5. 265	0/0. 020	
	5. 285	5. 285/5. 265	0/0. 020	

第 2 表 ドライシールの種類

Table 2 Variety of Dry Seal

Type of Dry seal	Application range	Type of shaft seal	Material
High press. type	FV~5	O-ring	Filler filled PTFE—Alumina
Medium press. type	ATM~2	Bellows	Carbon filled PTFE—Alumina
Low press. type	FV~1		

であり、1年後の推定磨耗量(δ)

$$\delta = 0.022 \times 8\,760 / 1\,500 = 0.13 \text{ mm}$$

となる。すなわち、1年以上の使用に十分耐えることが出来る。尚、この磨耗量は従来型ドライシールとほぼ同等である。密封端面の面圧が増加しているにもかかわらず、磨耗量がほぼ同等である理由は、回転環材料の磨耗特性が改善されていることに起因している。

3. ドライシールの種類と適用範囲

高圧型の開発により、ドライシールの適用圧力は真空から 5 kgf/cm² までの幅広い範囲に広がった。第 2 表はドライシールの一覧表であるが、個々それぞれの特長を有しており、使用圧力範囲および内容物に応じて適切な選定が必要である。次にそれぞれの適用範囲と選定の要点を説明する。

3. 1 低圧型

真空での使用に重点を置いた設計がなされている。また材質的には、軸シールに PTFE ベローズ、回転環にカーボン入り PTFE が使用されているため、ノンメタリック構造であり耐食的には殆ど全ての内容物の使用に適している。

3. 2 中圧型

材質および基本的な構造は低圧用と同一である。但し、回転環の摺動部には“鳴き”現象の防止の目的で、溝加工が施されており、また使用缶内圧の増加に伴う摺動部の面圧増加に対応するため、B. F. 値に工夫が凝らされている。真空での使用は勿論問

題はないが、大気圧以上 2 kgf/cm² までの缶内運転圧力が主流である場合に最適なドライシールである。

3. 3 高圧型

高圧使用時の洩れ対策と摺動部の磨耗に重点を置いた設計となっている。従来の低中圧型で使用されているテフロンベローは耐圧強度上の限界があり、必然的に O リング型を採用することになった。従って、高圧型の適用可否の判定に際しては、O リング材の耐食性を考慮する必要がある。グラスライニング機器への適用を考慮し、O リングの標準材質はパーフロとしたが、カルレッツその他の材質の使用も可能である。

第 3 表は代表的な薬品に対するパーフロの耐食性を示している。ケトン類、エステル、フラン、有機酸、アルカリ、アミン類に使用可能であるが、炭化水素、含フッ素化合物、エーテル類およびアルデヒド類の使用には注意を要する。また、内容物に対するデータ、使用実績が不明である場合には、個々の使用条件に応じた機能テストを行うことを推奨する。

4. ドライシール使用上の注意事項

- 1) シーラントを使用しないためクリーンである。
 - 2) 磨耗粉の発生が少なく、缶内へのコンタミ成分の混入は非常に微量である。
 - 3) 構造がシンプルであり分解組立のメンテナンスが容易である。
 - 4) 回転環の材質が柔軟性を持っているため、分解・組立時に特殊な技能を必要としない。
- 等の特長がある反面、ドライシールは、スプリングの反力および密封気体の圧力を利用して回転環およ

第3表 ダイエル パーフロの耐薬品性²⁾
Table 3 Chemical resistance of DAI-EL PERFLUORO

Chemical	Rating	Exposure		Remarks
		Temp(°C)	Days	
<Inorganic and organic acid>	A			
<Inorganic alkali>	A			
<Nitrogen containig material>	A			
<Hydrocarbon, Hydrocarbon halogenide>				concerning another chemicals see manufacturer' s catalogue
・ Cyclohexene	B	40	21	
・ Iso-octane	B	40	21	
・ Carbontetrachloride	B	40	7	
・ Tetrachloro ethylene	B	40	21	
・ Tetrachloro ethylene	B	100	7	
・ Daiflon solvent R-113	D			
・ Daiflon solvent R-112	C			
・ Daifloil #10	C			
・ Daifloil #1	C			
<Alcohol>	A			
<Oil, Steem>	A			
<Ketone, Ester, Ether>				concerning another chemicals see manufacturer' s catalogue
・ Diethyl Ether	B	25	21	
・ Methyl-t-butylether	B	40	21	
<Furan, Aldehyde>				concerning another chemicals see manufacturer' s catalogue
・ Tetrahydrofuran	B	40	21	
・ Dimethyl tetrahydrofuran	B	40	21	
・ Acetaldehyde	B	25	21	

Volume change

A: < 5 % B: 5 ~ 20 % C: 20 ~ 50 % D: > 50 %

び固定環間の摺動面を密着させ、缶内の圧力気体を密封する構造である。したがって、缶内圧力気体の洩れを完全に防止することは出来ない。

4. 1 腐食性ガス

内容物が腐食性ガスである場合には、洩れたガスがシールカバー内に滞留し、攪拌軸の非ガラスライニング部および押さえフランジ（ステンレス製）を腐食するため、シールカバー内をパージする必要がある。濾洩ガスが水蒸気である場合にもエアパージすることが望ましい。

4. 2 結晶物を生成する内容物

内容物が冷却時に結晶物を生成する場合には、摺動面に結晶物が噛み込み異常磨耗を生じる。本質的にはこのような用途にはドライシールの適用は避けるべきである。

連絡先

榎 本 正 化工機事業部
技術部
部長
TEL 0794 - 36 - 2515
FAX 0794 - 36 - 2578
E-mail t.enomoto@pantec. co.jp

む す び

高圧型ドライシールの開発によって、ドライシールの適用範囲は大きく広がり、ユーザー各位の多彩な要望への対応が可能になった。本稿は新規開発した高圧ドライシールを主題として、当社のドライシールのラインアップを紹介した。軸封装置は反応機の要であり、ユーザーニーズを的確に捉えた開発が必要である。

尚、Oリング使用の高圧型ドライシールは100 Lt~8000 LtまでラインアップしたGL規格品にも標準採用されており、ドライシールの軸封装置に占める割合は益々大きくなっていくものと考えらる。

[参考文献]

- 1) 神鋼ファウドラ-技報 Vol. 28. No. 3 (1984) P. 10
- 2) ダイキン技術資料

アクティブノイズコントロールの紹介

The Introduction of Active Noise Control



同志社大学工学部教授
小 泉 孝 之
Takayuki Koizumi
同志社大学大学院工学研究科
機械工学専攻
岩 木 雅 俊
Masatoshi Iwaki
気)生産部技術課
那 須 潔
Kiyoshi Nasu

アクティブノイズコントロールは近年盛んに研究が行われているが、本格的な実用化となるには、改善すべき点もまだまだ多い。本報ではアクティブノイズコントロールの冷却塔への適用について概説する。本報で提案するシステムは、冷却塔のファン上部に分割ダクトを設置し、本文で詳しく述べる省演算 MEFX LMS 法を使用し、離散周波数騒音の低減を図ることで全体的な騒音の低減を行うものである。

Recently, Active Noise Control have been studied for various noise problems it has many points that have to be improved before its practical application. So the main purpose of this paper is realizing Active Noise Control, as an example, we consider the application to cooling tower. The system suggested in this paper is as follows. Mounted separated ducts above the fan, then adopt omitted calculation MEFX LMS method, and reduce noise by reducing discrete frequency noise.

Key Words

アクティブノイズコントロール	Active noise control
分 割 ダ ク ト	Separated ducts
省演算 MEFX LMS	Simplified MEFX LMS
離 散 周 波 数 騒 音	Discrete frequency noise

まえがき

騒音低減手法の一つに、アクティブノイズコントロールがあり、近年、研究が盛んに行われている。アクティブノイズコントロールとは、対象となる騒音に対し同振幅逆位相の制御音を重ね合わせ相殺する手法で、特に低周波騒音の低減に有効である。ま

た、騒音源に対して大きな変更を加える必要がなく、システムも比較的小型に出来ることから、従来の受動的消音方法の問題点を解決する新たな方法として今後の展開が期待されている。しかし、現状ではダクト内伝播騒音のごとき消音空間や局所消音部分を作り出すのが限界であり¹⁾、完全な実用化には更な

る改善を必要とする。

本報では、アクティブノイズコントロールの実用化に向け、冷却塔騒音への適用例を紹介する。

1. アクティブノイズコントロール理論

1.1 Filtered-X LMS法

音とは空気の密度変化が伝播する一種の波動現象である。ある音波（1次音）に同振幅で逆位相の別の音波（2次音）を干渉させれば音を相殺できるといのがアクティブノイズコントロールの基本的な考え方である。

ここでは、一次元音場におけるアクティブノイズコントロールシステムを説明する。ダクト内伝播音のアクティブノイズコントロールシステムの基本構成を第1図に示す。音源（1次音源）から放射された音は検知マイクロホンで検出され、信号処理回路を通して制御スピーカ（2次音源）から制御音が放出される。

時刻 n における誤差マイクへの入力信号を $e(n)$ 、制御対象音源からの誤差マイクにおける音信号を $d(n)$ 、制御スピーカからの誤差マイクにおける音信号を $y(n)$ とおき誤差信号 $e(n)$ を求めると次式になる。

$$e(n) = d(n) + y(n) \quad (1)$$

となる。また、第2図に示す様に制御対象音源からの誤差マイクまでの伝達関数をタップ数 I の FIR（有限インパルス応答）フィルタ $(h_0, h_1, h_2, \dots, h_{M-1})$ とし、コントローラ内で設計された制御系の伝達関数をタップ数 $N(N < M)$ の FIR（有限インパルス応答）フィルタ $(w_0, w_1, w_2, \dots, w_{N-1})$ として式(1)を書き換えると、

$$e(n) = \sum_{j=0}^{I-1} h_j x(n-j) + \sum_{i=0}^{N-1} w_i x(n-i)$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} (h_i + w_i) x(n-i) + \sum_{j=N}^{I-1} h_j x(n-j) \quad (2)$$

式(2)より $\{e(n)\}^2$ を最小にするためには、 $w_k = -h_k$ となるように制御系を設計すればよい。本研究においては LMS (Least Mean Square) 法を用いて、入力信号 $x(n)$ 、誤差信号 $e(n)$ を基に伝達関数の係数 w_k を適応的に $-h_k$ に漸近させる。その時の係数更新式は次式になる。

$$w_i(n+1) = w_i(n) - 2\mu e(n)x(n-i) \quad (3)$$

ここで μ はステップサイズパラメータと呼ばれる正の定数で係数の更新量を決定し、この値が大きい程更新量は大きくなる。

しかし、実際の系においては制御スピーカから誤差マイクまでに伝達経路 $c(c_0, c_1, c_2, \dots, c_{J-1})$ が存在しそれを考慮すると係数更新式は次式になる。

$$w_i(n+1) = w_i(n) - 2\mu e(n)r(n-i) \quad (4)$$

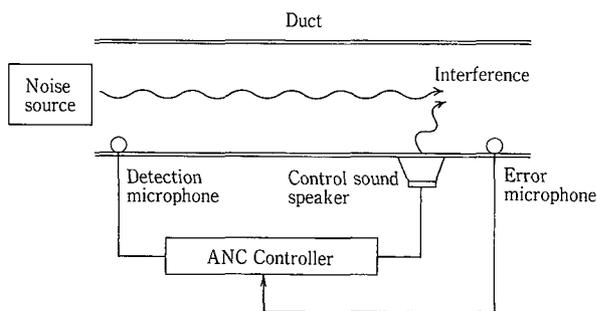
ただし、 $r(n)$ を次式で定義する。

$$r(n) = \sum_{j=0}^{J-1} c_j x(n-j) \quad (5)$$

これを Filtered-X LMS 法という。

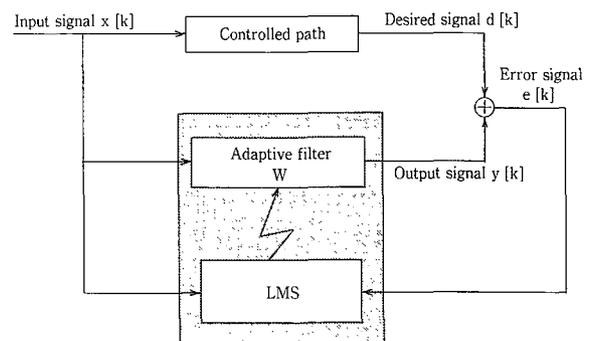
1.2 Multiple Error Filtered-X LMS 法

空間的に消音を行う際、複数の制御スピーカやマイク、適応フィルタを必要とする。そこで Filtered-X LMS アルゴリズム⁴⁾を多チャンネルに拡張した



第1図 ダクト系アクティブノイズコントロールシステムの概略図

Fig. 1 Schematic diagram of active noise control system



第2図 アクティブノイズコントロールシステムのブロック線図

Fig. 2 Block Diagram of active noise control system

Multiple Error Filtered-X LMS (以下 MEFX LMS と略記²⁾³⁾) 法を紹介する。

まず、多チャンネル ANC システムの一般的な構成を第 3 図に示す。第 3 図はシステム入力総数 L 、2 次音源総数 K 、誤差マイクロホン総数 M の構成である。

時刻 n における第 k チャンネルの I タップ適応型 FIR デジタルフィルタの出力信号 $y_k(n)$ は次式で表される。

$$y_k(n) = \sum_{l=1}^L \sum_{i=0}^{I-1} w_{kli}(n) x_l(n-i) \quad (6)$$

但し $x_l(n)$ は l 番目のフィルタ入力信号、 w_{kli} は第 k チャンネル、 l 番目入力信号に対する第 i タップのフィルタ係数を表す。

従って m 番目の誤差マイクロホン出力信号は次式となる。

$$\begin{aligned} e_m(n) &= d_m(n) + \sum_{k=1}^K \sum_{j=0}^{J-1} c_{kmj} y_k(n-j) \\ &= d_m(n) + \sum_{k=1}^K \sum_{i=0}^{I-1} \sum_{l=1}^L \sum_{j=0}^{J-1} c_{kmj} w_{kli}(n) x_l(n-i-j) \\ &= d_m(n) + \sum_{k=1}^K \sum_{i=0}^{I-1} \sum_{l=1}^L r_{kmi}(n-i) w_{kli}(n) \end{aligned} \quad (7)$$

$$r_{kmi}(n) = \sum_{j=0}^{J-1} c_{kmj} x_l(n-i-j) \quad (8)$$

ここで c_{kmj} は第 k チャンネルのフィルタ出力が 2 次音源を経由して m 番目の誤差マイクロホンで検出される過程のインパルス応答を表す。

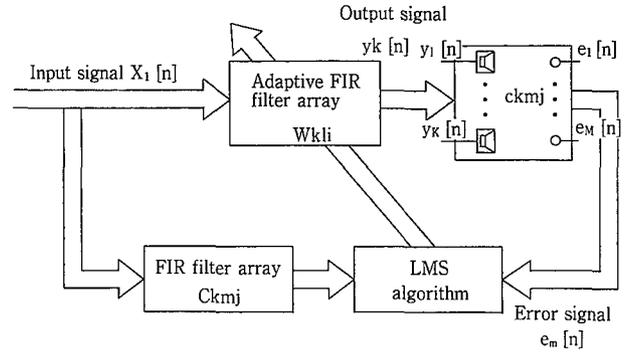
これに LMS アルゴリズムを適用すると係数更新式は次式となる。

$$w_{kli}(n+1) = w_{kli}(n) - \mu \sum_{m=1}^M r_{kmi}(n-i) e_m(n) \quad (9)$$

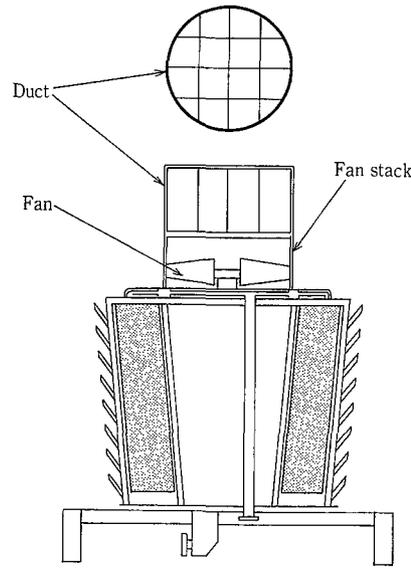
2. アクティブノイズコントロールの実用化

2.1 冷却塔への適用例

冷却塔騒音はファンの通過に伴う離散周波数音と非周期的な気圧の変化に伴う広帯域ランダム騒音に分類される。また騒音レベルはファン上部で最も大きい。そこで、第 4 図に示すようにファンスタック上部にダクトを取り付けこのダクト通過音を対象にしてアクティブノイズコントロールを適用することを考える。しかし、ファン直径が大きいためダクト径が大きくなり、ダクト内部では三次元音場を形成しダクト系でのアクティブノイズコントロールシ



第 3 図 多チャンネル ANC システムのブロック線図
Fig. 3 Block Diagram of multi-channel ANC system



第 4 図 ANC の冷却塔への適用例
Fig. 4 The application of ANC to cooling tower

テムの実現が困難となる。そこで取り付けダクトをいくつかに分割することにより一次元音場とし、その分割した小ダクトそれぞれについて制御を行う。

ここで、正方形ダクト内の音波が平面波となるためのダクト径の条件式は次式になる。但し、 b はダクト径、 v は音速、 f は周波数である。

$$b < 0.586 \frac{v}{f} \quad (10)$$

式(10)よりダクト径を小さくすればより高い周波数の音を平面波にすることができ制御対象となる周波数帯域を広げることができるが、分割数が増えるため実現が困難になる。逆にダクト径を大きくすると平面波となる周波数帯域が狭くなり騒音低減に不利となる。そこで冷却塔騒音の音源調査の結果と現実的

なダクトの分割数を考え合わせ、制御対象とする周波数帯域を500 [Hz] 以下とし、音速を340 [m/s], とすると式(10)よりダクト径は350 [mm] となり、実験でもこの径のダクトを使用した。

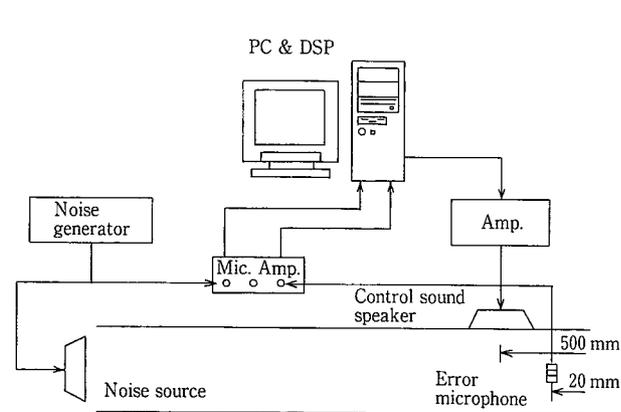
2.2 ダクトによる消音実験

実験システムを第5図に示す。使用したダクトは厚さ8 [mm] の木製ダクトで、断面は一辺350 [mm] の正方形、長さは2 500 [mm] となっている。各マイクロホン、スピーカの配置は図に示すとおりである。実験装置としては、DSP ボード DSP6031 (DSP:TMS320C31, 40MHz, 以下 DSP と略記) 及びそのコントローラとして PC/AT 互換機 (CPU: i486DX2, 66MHz, 以下 PC と略記) を用いている。

又マイクロホンは SONY のエレクトレット型を使用している。

ここで、第1図で示した ANC の概略図とは異なり、検知マイクを用いずノイズジェネレータからの信号を直接 DSP に入力しているのは、制御スピーカからの音が検知マイクで検出、制御系が不安定になるのを防止するためである。

ここでは入力信号としてデジタルテープレコーダに録音した冷却塔騒音を用いて消音実験を行った。この時の誤差マイクロホン出力信号を第6図に示す。離散周波数騒音、広帯域ランダム音共に十分に低減できていることが分かる。特に離散周波数騒音はそのパワー密度が大きいために適応制御の効果が著しく、収束も速かった。又オーバーオールで12.2 [dB] 低減できており、適応アルゴリズムの冷却塔騒音に対する有効性が確認できた。



第5図 実験装置の概略図
Fig. 5 Schematic diagram of the experimental setup

2.3 並列ダクトにおける消音実験

ここでは複数ダクトのアクティブノイズコントロールの実現に向け、その第一段階として二本の並列ダクトによるアクティブノイズコントロールシステムの実現を目的とする。実験装置を第7図に示す。

2.3.1 Filtered-X LMS 法による消音実験

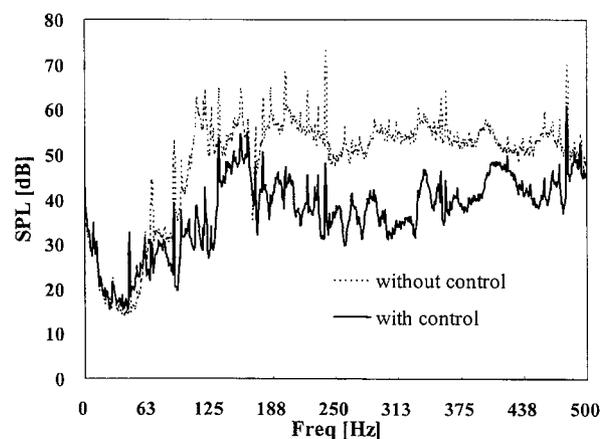
ここでは2本のダクト間の干渉は考慮せずにそれぞれのダクトに対して独立に Filtered-X LMS 法を使用して制御を行った。この時の係数更新式は次のようになる。

チャンネル1

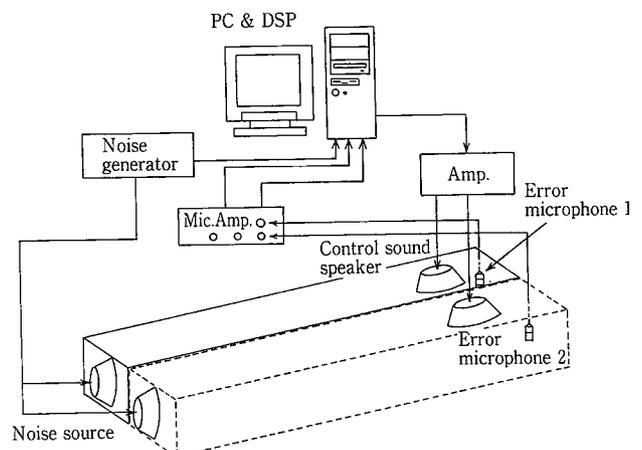
$$w_{1i}(n+1) = w_{1i}(n) - \mu e_1(n) r_{11}(n-i) \quad (11)$$

チャンネル2

$$w_{2i}(n+1) = w_{2i}(n) - \mu e_2(n) r_{22}(n-i) \quad (12)$$



第6図 ファン騒音の低減効果
Fig. 6 Noise reduction effect of fan



第7図 実験装置の概略図
Fig. 7 Schematic diagram of the experimental setup

誤差マイクロホン1の出力信号を第8図に、誤差マイクロホン2の出力信号を第9図に示す。

これより消音点1では約100 [Hz] から300 [Hz]の間で非常に良い低減効果が得られているが、翼通過周波数騒音である480 [Hz]の成分の低減効果がほとんどないことが分かる。又、消音点2では、オーバーオールで1.3 [dB]しか低減できておらずほとんど効果がなく、480 [Hz]付近では、制御前よりもエネルギーが増大している。又、異なる2点で同時に測定した騒音を2つの音源スピーカそれぞれに入力して消音実験を行ったが、この場合も同様に周波数によっては制御前よりもエネルギーが増大し、システムが不安定となった。これはダクト間の相互の干渉により一方の騒音源が他方の制御系に悪影響を及ぼす為であると考えられる。

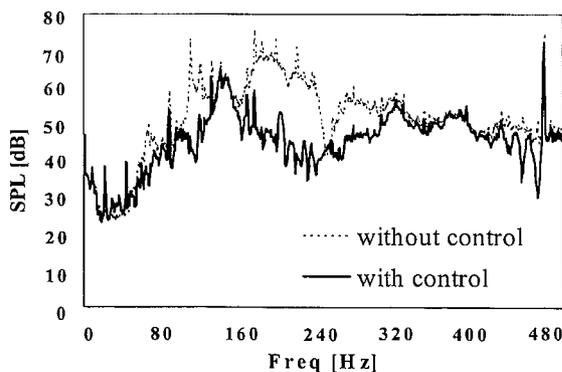
2. 3. 2 省演算 MEFX LMS法の提案

MEFX LMS アルゴリズムによって適応型 FIR フィルタを構成する場合、式(9)における畳み込み演算が $K \times M$ 回、適応フィルタにおける畳み込み演算が $K \times L$ 回 (K, L, M は前節と同じものを表す)と非常に多くなり、フィルタのタップ数が大きい時やサンプリング周波数が大きい時はその実時間処理が非常に困難となる。そこで本研究では、次に示す演算量削減手法を提案する。

ここでシステム入力数 $L = 2$ 、2次音源総数 $K = 2$ 、誤差マイクロホン総数 $M = 2$ の ANC システムに適用する。式(9)より各フィルタ係数の更新式は次式のようになる。

チャンネル1

$$w_{11i}(n+1) = w_{11i}(n) - \mu \{ e_1(n)r_{11i}(n-i) + e_2(n)r_{121}(n) \} \quad (13)$$



第8図 Filtered-X LMS法を用いたファン騒音の低減効果 (mic.1)

Fig. 8 Noise reduction effect of fan with Filtered-X LMS method (mic.1)

$$w_{12i}(n+1) = w_{12i}(n) - \mu \{ e_1(n)r_{112}(n-i) + e_2(n)r_{122}(n) \} \quad (14)$$

チャンネル2

$$w_{21i}(n+1) = w_{21i}(n) - \mu \{ e_1(n)r_{211}(n-i) + e_2(n)r_{221}(n) \} \quad (15)$$

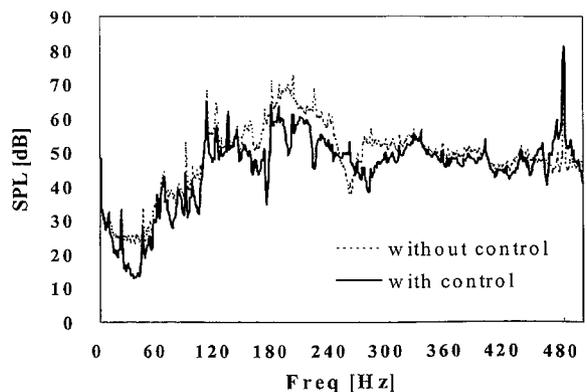
$$w_{22i}(n+1) = w_{22i}(n) - \mu \{ e_1(n)r_{212}(n-i) + e_2(n)r_{222}(n) \} \quad (16)$$

従って、この構成では MEFX-LMS アルゴリズムを用いると各チャンネルではそれぞれ2つの入力信号が必要になる。

通常、3次元音場では複数の制御スピーカを用いることにより消音が可能となるが、本研究におけるダクトを用いた消音実験では、その伝播音は平面波となっているため、各ダクト内の伝播音はそれぞれ1つのスピーカで消音可能であると考えられる。従って、各チャンネルへの入力信号はそれぞれのダクトの音源に対する入力信号のみでよいことになる。従ってこの構成における適応フィルタの係数更新式は式(13)と式(15)だけになり、各チャンネルにおける適応フィルタの畳み込み演算は1サンプリングに1回となる。

更に本研究ではこれにエラースキニング法⁵⁾を適用し、各時間 n において扱う誤差信号を1つとして、サンプリングごとに扱う誤差信号を変更することにより各チャンネルにおける参照信号の生成に伴う畳み込み演算も1サンプリングに1回とできる構成にした。

上記のような手法により、結局適応フィルタの係数更新式は次のようになる。



第9図 Filtered-X LMS法を用いたファン騒音の低減効果 (mic.2)

Fig. 9 Noise reduction effect of fan with Filtered-X LMS method (mic.2)

チャンネル 1

$$w_{11i}(n+1) = w_{11i}(n) - \mu e_1(n) r_{111}(n-i) \quad (17)$$

or

$$w_{11i}(n+1) = w_{11i}(n) - \mu e_2(n) r_{121}(n-i) \quad (18)$$

チャンネル 2

$$w_{22i}(n+1) = w_{22i}(n) - \mu e_1(n) r_{212}(n-i) \quad (19)$$

or

$$w_{22i}(n+1) = w_{22i}(n) - \mu e_2(n) r_{222}(n-i) \quad (20)$$

これを一般化すると 1 サンプリング間の畳み込み演算回数は、適応フィルタにおいて k 回、式(3)において K 回となり、大幅に演算量が削減できる。本報ではこの方法を省演算 MEFX 法と呼ぶ。

2. 3. 3 省演算 MEFX LMS 法による消音実験

省演算 MEFX LMS 法を用いて 2 本のダクト間の干渉を考慮した消音実験を行った。ここでの係数更新式は式(17)と式(19)及び式(18)と式(20)の組み合わせをサンプリングごとに変更して使用する。

誤差マイクロホン 1 の出力信号を第10図に、誤差マイクロホン 2 の出力信号を第11図に示す。

これより消音点 1, 2 共に約 80 [Hz] から 320 [Hz] の間で非常に良い低減効果が得られていることが分かる。又翼通過周波数騒音である 480 [Hz] の成分も約 10 [dB] 低減されている。オーバーオールでは消音点 1 で 7.9 [dB], 消音点 2 で 8.6 [dB] の低減効果が得られた。

前述の結果から、省演算 MEFX LMS 法の冷却塔騒音に対する有効性が確認できた。

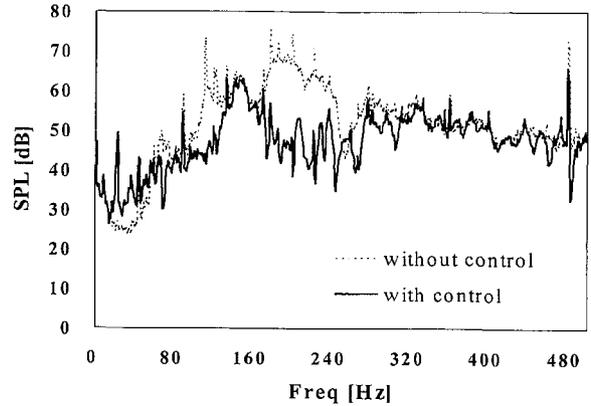
2. 4 ファン騒音への適用

ここでは実際のファン騒音への適用を考える。使用したファンの概形を第12図に示す。モータはインダクションモータ (ファンの回転はインバータにより制御する), 使用電圧 200 [V], 出力 2.2 [kW], 翼の枚数は 8 である。

2. 4. 1 離散周波数騒音

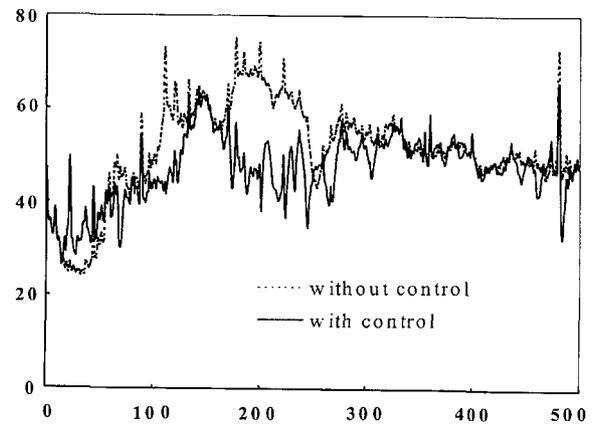
実際のファンに消音システムを取り付ける場合、先の実験例のように音源信号をテープに録音しておいて、そこから信号を取り出すといったことは出来ない。そこで別の方法で音源信号を検出する方法を考える。

ファン騒音は離散周波数騒音と広帯域ランダム騒音に分類できるのは前述の通りである。離散周波数騒音は、翼の回転面の空気が動翼の通過のたびに圧力のパルスを受け、この圧力パルスによって発生するもので、翼枚数と回転数の積を基本周波数とする



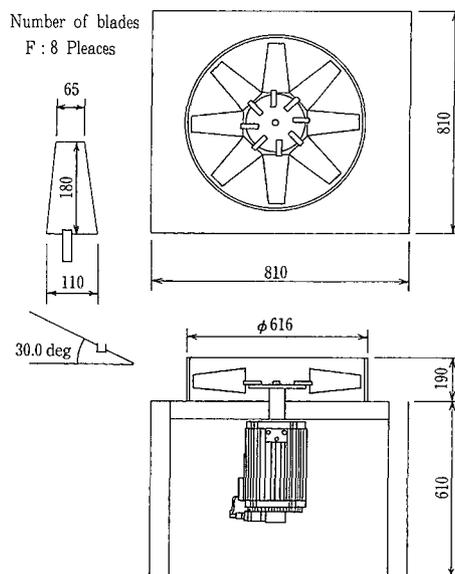
第10図 省演算 MEFX LMS 法を用いたファン騒音の低減効果 (mic.1)

Fig.10 Noise reduction effect of fan with omitted-calculation MEFX LMS method (mic.1)



第11図 省演算 MEFX LMS 法を用いたファン騒音の低減効果 (mic.2)

Fig.11 Noise reduction effect of fan with omitted-calculation MEFX LMS method (mic.2)



第12図 ファンの概形

Fig.12 Specification of axial fan

高調波騒音である。すなわち離散周波数騒音は翼の通過に同期して発生することになる。ファン騒音の大部分はこの離散周波数騒音によって占められ、その結果、離散周波数騒音を低減することは騒音全体を低減させることに繋がる。

翼通過周波数 (Blade Passing Frequency) を f_{BPF} [Hz] とおくと次式が成り立つ。

$$f_{BPF} = \frac{BN}{60} \quad (21)$$

ここで、 B は翼の数、 N [r.p.m.] はファンの回転数である。よって離散周波数騒音の m 次の周波数を f_m [Hz] とおくと次式となる。

$$f_m = m \times f_{BPF} \quad (22)$$

従って離散周波数騒音は翼の通過に伴うパルス信号

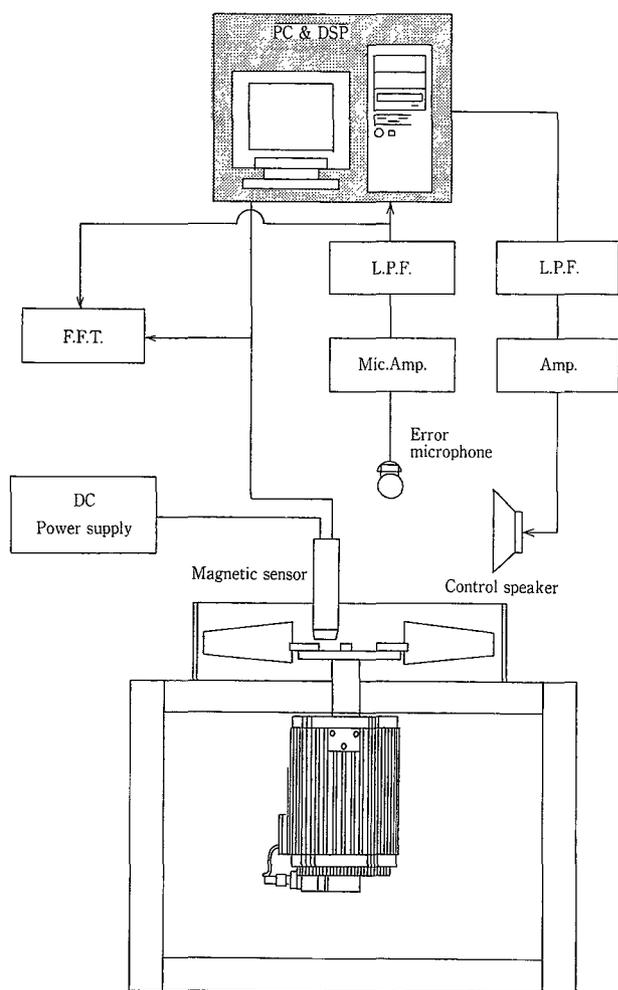
から検出することが出来る⁶⁾。

2. 4. 2 離散周波数騒音の低減実験

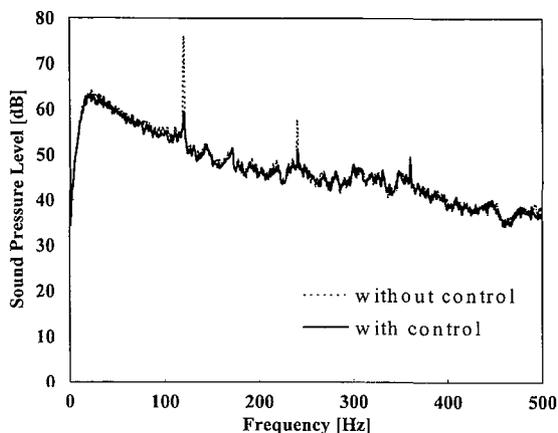
この実験では最も騒音の音圧レベルの高い部分を制御点とし、その一点での騒音低減を目的とする。実験システムを第13図に示す。

マイクロホン、スピーカ、ローパスフィルタ (NF回路設計ブロック株式会社製 E3201B 以下 L.P.F. と略記)、FFT. アナライザ (小野測器製 CF-5220)、磁気センサ (マコメ研究所製 SW 270-12)、各アンプの配置は第13図に示すとおりである。処理装置としては、前出のものと同様である。磁気センサは、翼が取り付けられている円盤に8個の磁石を等間隔に配置し、その磁石の上部にくるように設置する。

入力信号は磁気センサからの出力信号を用い、ファンの回転数は900 [r.p.m.] として、Filtered-X LMS アルゴリズムを使用し制御実験を行った。その時の制御前と制御後の音圧レベルを第14図に示す。



第13図 冷却塔モデルの概略図
Fig.13 Schematic diagram of the cooling tower model.



第14図 離散周波数騒音の低減効果
Fig.14 Noise reduction effect of discrete frequency noise

第14図より，一次の離散周波数騒音に対しては約16.5 [dB]，二次の離散周波数騒音に対しては約6.4 [dB]，オーバーオールについては約5.1 [dB] の低減を行うことが出来たことが分かる。これは，オーバーオールの主成分が離散周波数騒音であることから，離散周波数騒音の低減によりオーバーオール値の低減が成されたと考えられる。この結果より，回転翼騒音の離散周波数騒音に絞り制御を行うことがオーバーオールの低減には多大な効果をもたらすこ

とが分かる。

この結果より翼通過パルスを入力信号としたアクティブノイズコントロールが，離散周波数騒音の低減に対し有効であったと結論づけられる。

む す び

アクティブノイズコントロール技術の冷却塔への適用に関しては，解決すべき問題はあるものの，冷却塔の低騒音化の方法として適用可能との結論を得た。

[参考文献]

- 1) 西村，自動車技術（特集），50-10，1996，pp.22-28.
- 2) S. J. ELLIOTT・ほか2名，Multiple Error LMS Algorithm and Its Application to the Active Control of Sound and Vibration, IEEE TRANSACTIONS, ASSP-35, NO.10, 1987, pp.1423-1434.
- 3) S. J. ELLIOTT・ほか1名，Active Noise Control, IEEE SIGNAL PROCESSING MAGAZINE, 1993, pp.12-34.
- 4) 大賀・ほか1名，音響システムとデジタル処理，電子情報通信学会，1995，pp.136-157, 226.
- 5) 江口・ほか2名，演算効率を高めた多チャンネル能動騒音制御法，日本機械学会講演論文集，Vol. B, 1993, pp.157-161.
- 6) T Okada & R Ugo, Basic Study for A Low-Noise Fan Using Active Noise Cancellation, 1996, pp.1133-1136.

連絡先

那 須 潔 気熱装置事業部
生産部 技術課
課長
TEL 078 - 232 - 8135
FAX 078 - 232 - 8066
E-mail k.nasu@ pantec. co.jp

低濃度精密レーザー濁度計の紹介

Laser-type Precision Turbidimeter



(環)製品開発室
知 福 博 行
Hiroyuki Chifuku
中 町 眞 美
Mami Nakamachi
水 澤 秀 樹
Hideki Mizusawa

従来の濁度計では、0.1度が測定下限であるが、低濃度精密レーザー濁度計（ピコライザー®）は、0.1度以下の濁度を安定して測定可能である。ピコライザー®は、濁度の原因である微粒子をレーザーにて検出し、1 ml 中の微粒子の投影面積の総和から濁度を決定する。

本装置は、水道水に混入したクリプトスポリジウムによる集団感染症の発生を契機とし、1996年10月に厚生省で策定された水道のクリプトスポリジウム暫定対策指針に適合するものである。

A laser-type turbidimeter "Picolyzer" can stably measure the turbidity of 0.1 degree or below, while the lowest limit of detection of the conventional one is 0.1. The Picolyzer determines turbidity by detecting minute particles, which cause turbidity, with laser and totaling the projected area of the minute particles in one milliliter. The new device meets the requirement of the Provisional Guideline for Protection against Cryptosporidium in Drinking Water issued by the Health and Welfare Ministry in October 1996, after a group of people developed symptoms of diarrhea caused by the waterborne protozoa migrated into tap water.

Key Words :

低濃度精密レーザー濁度計	Laser-type turbidimeter
ピコライザー®	Picolyzer
濁 度	turbidity
クリプトスポリジウム	Cryptosporidium

まえがき

1996年6月、埼玉県において水道水中の病原性原虫（クリプトスポリジウム）を原因とする数千人の感染症患者が発生し、厚生省は、日本各地の原虫の存在状況を把握するとともに、感染症予防等を目的に、1996年10月、水道におけるクリプトスポリジウ

ム暫定対策指針を策定した。¹⁾ これによると、クリプトスポリジウムを始めとする病原性原虫による感染症を防止するためには、ろ過設備の出口濁度を0.1度以下に維持する必要があるとしており、このため、ろ過水濁度を従来より低濃度まで常時監視する必要が生じてきた。

現在一般的に使用されている濁度計は、透過光測定法、積分球式光電光度法、散乱光測定法等が主流である。これらは、色度の影響を受けにくく、広範囲の濁度測定が可能であるが、測定下限は0.1度であり、微粒子数の少ない低濃度領域での高精度な測定は困難である。²⁾

従来の濁度計では、暫定対策指針にある常時0.1度以下の濁度の測定には使用出来ないため、当社では、0.0001度までの測定が可能な低濃度精密レーザー濁度計（当社製品名：ピコライザー[®]）の販売を開始した。本報では、このピコライザー[®]の紹介と使用例を報告する。

1. ピコライザー[®]

1.1 測定原理

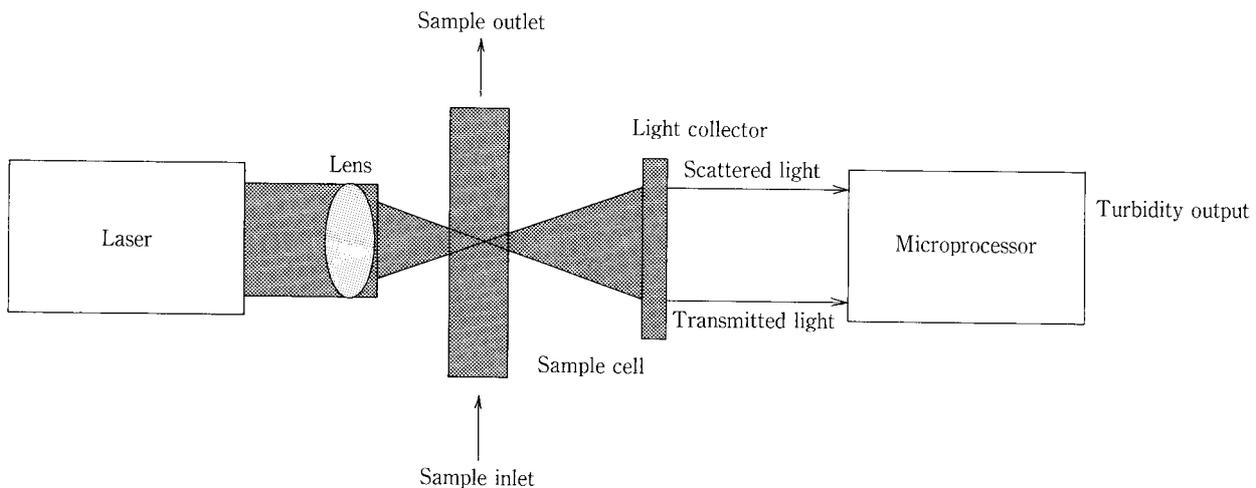
砂ろ過水、膜ろ過水等の低濃度の濁度領域（0.1度以下）では、濁りの原因となる物質の粒径は、一般に0.1～数百 μm の範囲にある。ピコライザー[®]は、濁りの要因である微粒子を1個ずつ検出し、そ

これらの投影面積の1ml中の総和を求めることによって、超低濃度濁度（0.0001度～2度）の測定を可能とした。ピコライザー[®]の測定原理を第1図に示す。

1.2 仕様

ピコライザー[®]の仕様を第1表に示す。ピコライザー[®]は、濁度標準液としてカオリンもしくはホルマジンを選択することにより、0.0001度～2度のカオリン濁度または、0.0001NTU～2NTUのホルマジン濁度の測定が可能である。

センサー内の接液材質は、石英ガラス、PTFEを用い、試料水が1本のチューブ内を流れる構造である。測定に必要な流量は、50 ml/minである。流量を安定させるため、脱泡槽で0.1～0.5 l/min程度常時オーバーフローさせる。試料水の圧力は、30～300 kPa（0.3～3.0 kgf/cm²）必要である。機種は、ろ過設備の近くに取り付け連続測定を行うスタンドタイプ（写真1）と持ち運び可能なポータブルタイプ（写真2）がある。



第1図 ピコライザー[®]測定原理

Fig. 1 Metering principle of Picolyzer

第1表 ピコライザー仕様

Table 1 Picolyzer specification

Measuring method	Laser transmission and scattering method
Measuring range	0.0001～2degree (mg/l Kaolin) or 0.0001～2NTU Measuring accuracy: full scale $\pm 5\%$
Measuring time	6 sec/l min./10 min.
Measuring unit	degree (mg/l Kaolin) /NTU
Sample flow rate	50ml/min
Sample pressure	300 kPa or lower
Power consumption	15VA
Sample temperature	0～40℃
Wetted parts	quartz glass, PTFE
Output	RS232C, 4～20mA, Alarm rery output
Power supply	AC90～260V, 50/60Hz
Ambient temperature	0～40℃
Ambient humidity	95% Relative humidity or lower (Never let it reach the dew point)

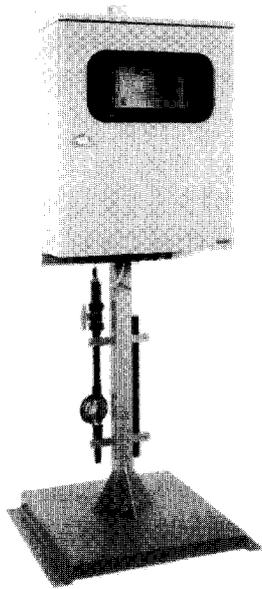
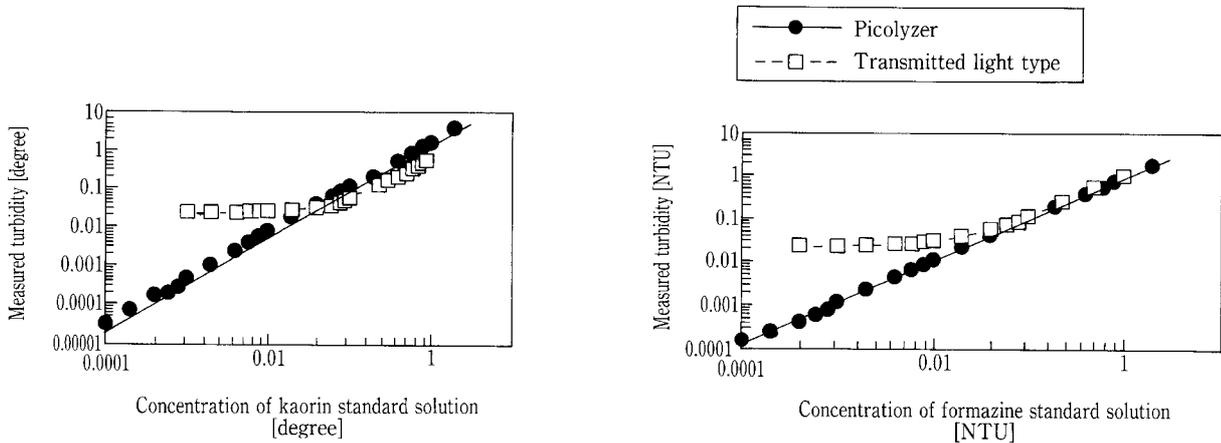


写真 1 ピコライザー® スタンドタイプ
Photo.1 Picolyzer (stand type)
(500^W×630^H×248^D)



写真 2 ピコライザー®
ポータブルタイプ
Photo.2 Picolyzer
(portable type)
(230^W×360^H×156^D)



第 2 図 ピコライザー®と透過光式濁度計による濁度標準液の測定結果
Fig. 2 Comparison of turbidity measurements of Picolyzer and Transmitted light type by standard solutions

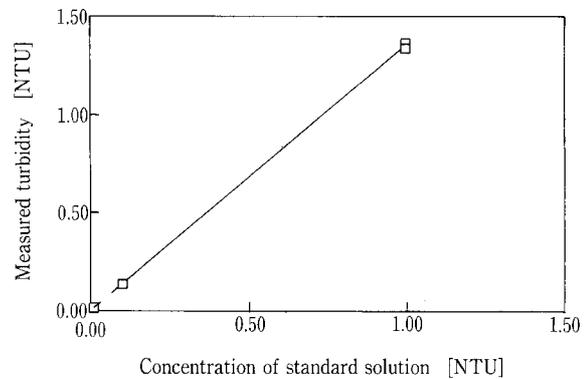
1. 3 濁度標準液測定結果

ピコライザー®と従来型濁度計によりカオリン標準液とホルマジン標準液を測定した結果を第 2 図に示した。これより、ピコライザー®は

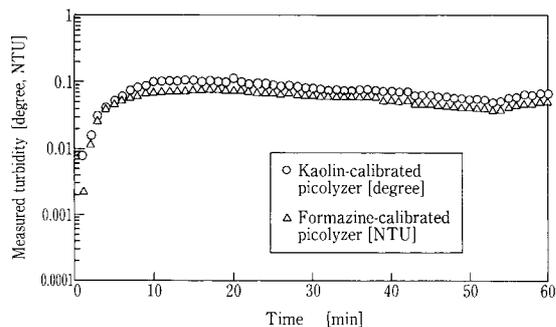
カオリンで $R^2=0.997$

ホルマジンで $R^2=0.999$

と良好な相関が得られたが、透過光式では、0.1度または 0.1NTU 以上でなければ良好な相関は認められなかった。カオリン標準液で校正したピコライザー®を用いて、ホルマジン標準液を測定した結果を第 3 図に示した。測定結果から、表示濃度はホルマジン標準液の約 1.3 倍の直線関係が認められ、この係数を用いれば、カオリン校正でホルマジン濁度 (NTU)、ホルマジン校正でカオリン濁度の推定が



第 3 図 カオリン校正濁度計での標準液測定結果
Fig. 3 Measured turbidity of formazine by Picolyzer calibrated kaolin



第4図 逆洗直後のろ過水濁度
Fig. 4 Turbidity of filtered water immediately after back wash

可能である。

2. 実際の測定例

河川水を対象とした実験プラントのろ過水をピコライザー®を用いて、オンラインで連続測定を行った。

2.1 カオリン校正濁度とホルマジン校正濁度の測定比較

ろ過設備の逆洗直後におけるろ過水濁度測定結果を第4図に示した。カオリン標準液およびホルマジン標準液により校正した2台のピコライザー®を用い、ろ過設備の逆洗直後におけるろ過水濁度を測定した。第4図に示したようにろ層を洗浄することで、逆洗直後のろ過水濁度は、0.1度付近まで上昇し、ろ過時間の経過とともにろ過水濁度は低下している。

カオリン標準液で校正したピコライザー®とホルマジン標準液で校正したピコライザー®のろ過水濁度測定値の関係を第5図に示す。実際のろ過水の測定結果においても、カオリン校正濁度は、ホルマジン校正濁度の約1.3倍の関係にあり、第3図に示した濁度標準液の関係の傾きとほぼ一致することを確認出来た。

2.2 連続測定結果

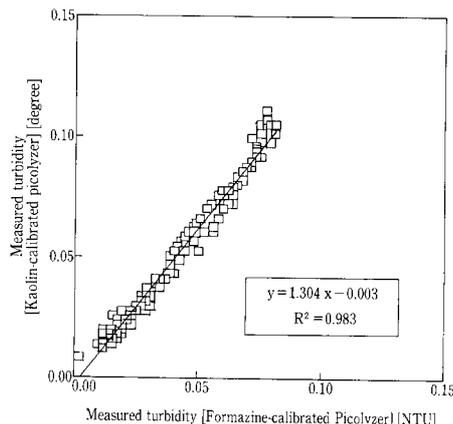
ろ過装置の流入水とろ過水の濁度を測定した結果を第6図に示す。流入水の濁度は、0.1~1.5度で推移し、ろ過水濁度は、逆洗直後を除いて0.1~0.0005度の範囲に処理され、低濁度領域のろ過水濁度の挙動を追跡することが可能であることを示している。実験では、約2年使用し、現在も連続測定を行って

連絡先

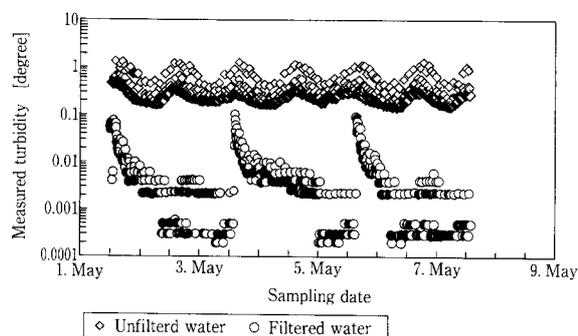
知 福 博 行 環境装置事業部
(環境計量士, 技術士) 製品開発室
担当課長
TEL 078 - 992 - 6532
FAX 078 - 992 - 6503
E-mail h.chifuku@pantec. co.jp

中 町 眞 美 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078 - 992 - 6532
FAX 078 - 992 - 6503
E-mail m.nakamachi@pantec. co.jp

水 澤 秀 樹 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078 - 992 - 6532
FAX 078 - 992 - 6503
E-mail h.mizusawa@pantec. co.jp



第5図 各校正濁度計によるろ過水濁度の関係
Fig. 5 Relationship between kaolin-calibrated Picolyzer and formazine-calibrated one



第6図 濁度の経日変化
Fig. 6 Turbidity of filtration

いるが、試料水の流量を安定に保つことで、長期にわたり、安定した測定結果を得ることができている。
む す び

ピコライザー®は、ろ過水濁度として、0.0001~2度または0.0001~2NTUの低濁度領域において簡便に安定した濁度の連続自動測定が可能で、ろ過設備の濁度監視のみならず、膜ろ過設備の膜破断検知等にも利用することが出来る。

今後、さらなる安全で良質な水道水の供給に本製品が役立つことを願う。

[参考文献]

- 金子光美：水道のクリプトスポリジウム対策，ぎょうせい（1997）
- 上水試験方法（1993，日本水道協会）

知的財産権について

Intellectual Property Activities of Shinko Pantec.



(技)知的財産室
西 岡 泉
Izumi Nishioka

1980年代の米国におけるプロパテント政策(特許保護強化政策)への転換に対応し、日本においても近年、特許権の保護強化を意図した法制度の改正が、相次いで行われている。この機会に、当社における知的財産活動の特徴を紹介するとともに、今後の展望を述べたい。

With the increasing importance of the pro-patent policy (i.e., a policy of strengthening patent rights) that was adopted in US in 1980's, Japanese patent related laws have recently been amended one after another, aiming at strengthening the patent right protection in Japan. Taking this opportunity, we would like to introduce our intellectual property protection activities and our future policy thereon.

Key Words :

プロパテント	pro-patent
特許戦略	patent strategy
企業戦略	corporate strategy
ノウハウ	know-how

まえがき

最近の日本経済は戦後最悪の状態であると言われている。企業は生き残り戦略として新技術、新商品を開発するとともに、それらによって得られた知的財産権を重視し、活用しようとする動きが表面化している。これがいわゆるプロパテント政策であり、1980年代に始まった米国の戦略に類似している。

法整備の面では、本年度1月1日に民事訴訟法が改正され、特許侵害者側に偏在していた証拠を開示させ易くなり、特許権利者側の立証負担が軽減された。さらに、特許法の改正で、特許侵害に対する罰則が強化された。即ち、プロパテント政策は法律面からも補強されるに至っている。これらの状況変化

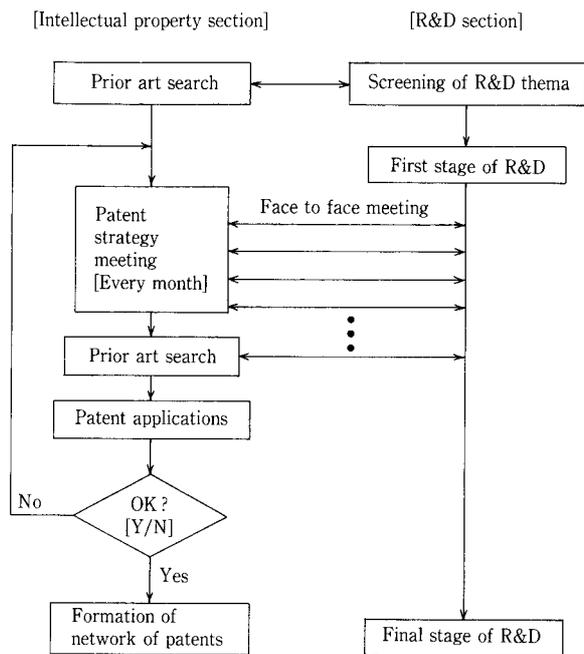
は、知的財産権の価値の上昇を意味する。その結果として有力な知的財産権を持つ企業と、そうでない企業とで格差が生じるようになり、その活用の巧拙が、企業戦略に大きな影響を及ぼすようになる。

本稿では、かかる状況を踏まえた当社の知的財産活動の特徴と、将来の展望を述べる。

1. 当社の知的財産活動の特徴

1.1 強力な特許網の形成

当社は、事業部の戦略商品、研究所の戦略開発品にターゲットを絞り、これらの特許網を多面的、重層的に形成するという方針をとっている。この特許網を実現させる手段として、開発の全工程における節目毎に、特許戦略検討会を継続的に開催している。



第1図 特許戦略検討会
Fig. 1 System of patent strategy meeting

これは、第1図にあるように、開発の初期段階から開発部門、知財部門、特許弁理士がミーティングを何回も重ね、開発の段階に対応した特許出願を行うものである。

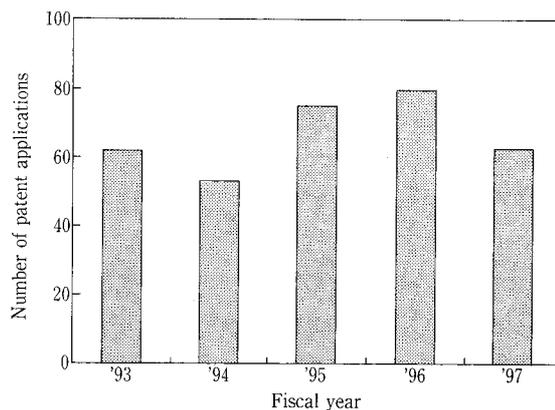
さらに、開発の計画段階、基礎研究段階、応用研究段階、試作段階、製品化・販売段階の各段階で先行特許調査を行っている。これは他社の開発動向を特許の面から把握し、開発の障害となる他社特許の回避、他社との重複開発の無駄を無くすのに有効である。

この特許戦略検討会を継続して行うことで、開発の各段階における特許を出願することが可能となるので、必然的に、基本特許、改良特許、周辺特許を出願することになり、多面的で重層的な特許網を形成することが可能となるのである。

1.2 成果

前記の特許出願システムにより、当社は平均して年間60件程度の特許出願数をコンスタントに維持できるようになった(第2図参照)。これは決して多い数ではないが、有効な特許網の形成には最低限必要な数である。その特許網の例として、第1表に当社の主要製品の特許数を示す。

ある技術や製品を、一つの基本特許で全てカバーするのは不可能であるようになって来ている。技術や製品を様々な切り口から捉えて特許にしてゆくことが重要である。例えば、製品が装置の場合、その



第2図 当社特許出願件数推移
Fig. 2 Change in the number of SP's patent applications

第1表 当社主要製品の特許数
Table 1 Number of patent applications of SP's products

	Name of SP's Products	Number of patent applications
1	HHOG	62
2	SUPER FILTRON (EO dehydrator)	55
3	GOLDEP, GOLDEP WHITE	48
4	Advanced Water Treatment System	23
5	S-TE PROCESS	20

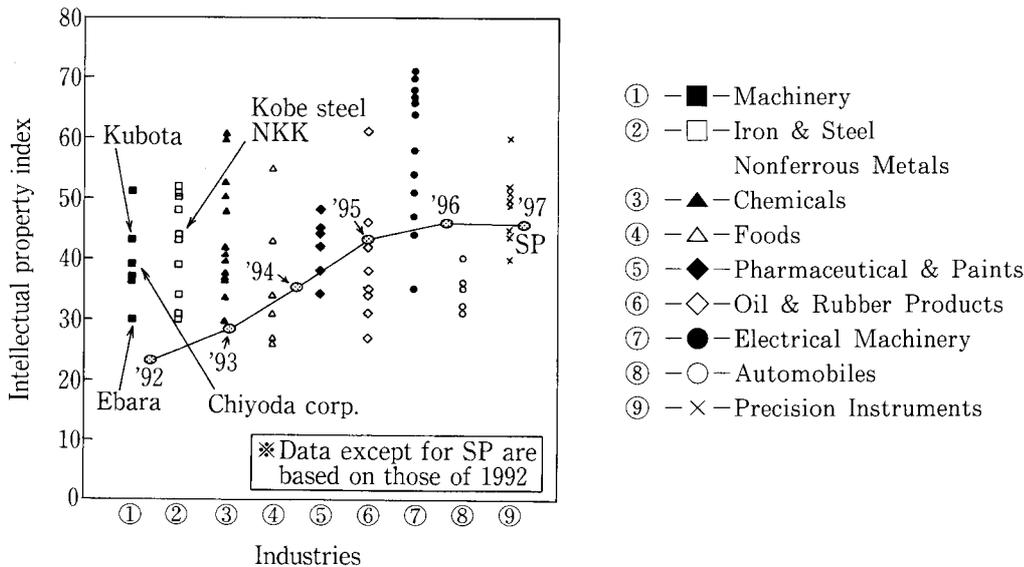
(As of April 1,1998)

装置の構造を特許出願するだけでは足りず、各構成部品の特徴、その装置の機能や作用効果、新用途への適用事例、プラントにおけるその装置の使用法や前後の他の機器との組み合わせ方法などを特許出願して、初めてその装置を幅広くカバーすることが可能となるのである。特許庁も最近はこのような幅広い出願方法を認めるようになって来ている。

従って、現在においては、特許の「質」はひとつの特許によって評価されるだけでなく、特許網全体においても評価されるべきであろう。

当社の特許の質を定量的に示すのが第3図である。これは週間ダイヤモンド誌が1992年に発表した、「有力企業110社の知的財産指数」に基づいて、当社の知的財産指数を有力企業と比較したものである。この図において示されるように、当社の指数は毎年向上し、1997年度には1992年度の2倍近い値に達している。この指数は当社の属する機械産業の分野においては、かなり上位にランクされる数値である。

強力な特許網をいかに形成し、それをいかに企業戦略に組み込んで、有効に機能させるかが、今後の当社の知的財産活動の、重要な課題のひとつであることは間違いないであろう。



第3図 当社の知的財産指数と他社の比較

Fig. 3 Comparison of intellectual property index between SP and other companies

2. 今後の展望

2.1 ノウハウの新しい保護形態の検討

当社のような装置メーカーにとって、「もの造り」のノウハウは、今後益々重要となる。品質向上とコストダウンは、高度のノウハウなしには達成できない。このノウハウを今以上に価値あるものたらしめるには、従来のように営業秘密として社内で秘密に管理するだけでは不十分であり、可能なものは特許で権利化することも考える必要がある。これは当社の知的財産活動の新たな課題である。

特許は、技術を公開することの代償として、強力な独占的排他権が与えられて、財産的価値が生まれるのに対し、ノウハウは、秘密に管理することで財産的価値が生まれる。そして、ノウハウは常に外部に知られる危険性をはらみ、外部に知られた途端、その財産的価値が無くなるのである。

ノウハウを特許で出願して、一般に公開することは、コンペティターに自社の秘密を教えることであり、デメリットが大きいと、一般に言われている。しかし、本稿の「まえがき」で述べたように、民事訴訟法と特許法の改正によって、特許侵害者は証拠を法廷で開示せざるを得なくなり、特許侵害の罰則も厳しくなった為、特許をこっそり真似することが非常に困難となりつつある。これまでのような「まね得は」は許されなくなるのである。したがって、今後はノウハウを特許で公開することによるデメリットは、少なくなると予想される。

また、「もの造り」のノウハウは、個人の技能に

負う部分が多く、作業の標準化や技術の伝承の面で難しい問題があった。ノウハウを特許という公的な技術情報に置き換えることで、「技能」を「技術」に高め、標準化や技術の伝承に寄与することが期待できる。しかもその技術は、特許法の強い保護を受けることができるのである。

さらに、技術をグローバルに展開するに際し、当社も、技術を他社にライセンスすることが増えると考えられる。前述のように、ノウハウは外部に知られると無価値化する宿命にあるので、技術は特許のかたちでライセンスする方が好ましい。したがって、ライセンスの面においても、可能なものはノウハウを特許化しておくのがよいと言える。

ただし、注意を要するのは、ノウハウを特許で公開することによるデメリットが低減するにしても、「知られること自体が好ましくない」ノウハウが存在することである。

したがって、特許で保護するノウハウと、営業秘密として社内で管理するノウハウとを、区分する基準を持つことが、今後重要となる。

おおまかな基準を示すとすれば、秘密の状態に保つことが困難なものや、ライセンスの可能性のあるものは特許で保護し、秘密の状態に保つのが容易で、かつ外部に知られること自体が、コンペティターにヒントを与えるなどして、好ましくないものは営業秘密として社内管理することが妥当であろう。

2.2 価値ある発明創出の奨励制度の検討

プロパテント化時代を迎えて、知的財産権の活用

の巧拙が企業戦略に大きく影響するようになってくると、優秀な知的財産権の育成・取得・活用を促進することが必要となってくる。知的財産権を生み出すのは、現実に会社で働いている従業員である。したがって、優秀な知的財産創出に対する従業員のインセンティブを高める施策、即ち、新しい報償*制度が求められる。

企業利益に資する価値ある知的財産の創出活動へのインセンティブを高めるには、会社に利益をもたらした知的財産の発明者に対してより厚い報償となるような、メリハリの効いた制度が望ましい。この観点から、現在、当社の発明に関する報償制度の改訂を検討中である。

注釈*当社では「報奨」と「補償」の二つの意味を持つ「報償」という表現を用いている。

む す び

日本において、確実にプロパテント化の方向で、法整備が進行中である。この新しい知的財産のステージにおいて、有力な知的財産を持つ側に回るための企業間競争の激化による弊害が、当然予想される。現に米国においては、プロパテント化の行き過ぎを見直す動きも出てきているとの情報がある。しかしながら、知的財産権の保護強化政策のよい点は企業活動に取り入れるべきであろう。要は知的財産権を正當に評価し、活用することである。

本稿において、当社における新しい知的財産活動の特徴と成果を紹介し、今後の展望を述べた。機会があれば、知的財産に関して、別の観点からの報告をしたいと考えている。

連 絡 先

西 岡 泉 技術開発本部
知的財産室
室長
T E L 078 - 992 - 6511
F A X 078 - 992 - 6523
E-mail i.nishioka@pantec. co.jp

PCB 処理技術について



川井 隆 夫

技術開発本部
研究開発部
主任研究員
工学博士

まえがき

PCBは化学的、熱的に安定で変質しにくいこと、電気絶縁性が高いことから、主にトランスやコンデンサーなどの電気機器の絶縁油及び熱交換器の熱媒体、そしてノンカーボン感圧紙などに用いられてきた。化学記号で表すと第1図のような構造をしており、塩素の数や結合位置によって209種の同族体がある。

PCBはフロンや他の合成化学物質と同じように我々にとって非常に有用であったが、製品としてのPCB中に含まれる不純物が問題となること明らかになってきた。また、PCBの塩素の数と結合する位置によっては、ダイオキシンと同等の毒性を示すもの(コプラナーPCB)があることも明らかになってきた。

環境中に拡散したPCBは、微生物にとり込まれて生態系の食物連鎖により、魚や動物の脂肪に濃縮蓄積されてきている¹⁾。PCBは油によく溶解することと非常に安定で分解しにくいことから、一旦体内に蓄積されるとなかなか分解、排出されない。一方、生体に及ぼす影響に対して、他の化学物質と複合的

に作用して数十倍から数千倍と非常に強くなることも懸念されている物質の一つで、いわゆる内分泌攪乱物質に位置づけされている²⁾。従って、これ以上の環境への拡散を防止するためにもPCBを無害化することが急がれる。

日本では4年前から環境庁、通産省、厚生省がそれぞれPCBの処理技術に関する諮問委員会を設置し、技術の検討評価を進めてきた^{3,4)}。これに対応して1998年6月17日に廃掃法が改正され、検討評価を進めてきた技術が使えるようになった。

1. PCB 処理技術の種類

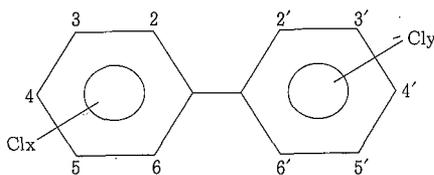
PCB処理には従来より様々の方法が開発されている⁵⁾が、開発時期によっては現状の基準を満たさないものもある。ここでは、政府の技術検討委員会によって検討されたものを記載した。このうち現時点で使用できると評価された技術は、(1)～(7)の技術である。

(1) 燃焼法⁶⁾

PCBを1450℃以上の温度で燃焼し、炭酸ガス、塩化水素、水に分解する。燃焼により発生する塩化水素(HCl)ガス、塩素(Cl)ガスは苛性ソーダ(NaOH)等により中和する。ダイオキシンのような副生成物を生成させないように温度管理ならびに排ガスの処理に注意する必要がある。

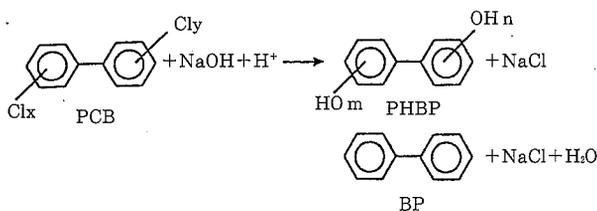
(2) 化学抽出分解法⁷⁾

PCBをジメチルイミダゾリノン(DMI)という非プロトン系溶媒中に抽出し、210℃程度の温度で苛性ソーダ(NaOH)などと反応させて食塩(NaCl)などの塩としてPCBから塩素を除去し無害化する。反応式に示すようにヒドロキシビフェニー



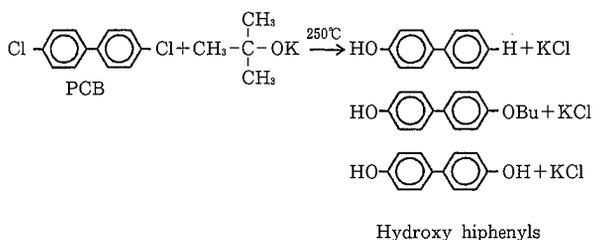
第1図 PCBの化学構造式
Fig. 1 Chemical formula of PCBs.

ル類 (PHBP) やビフェニール (BP) が生成する。



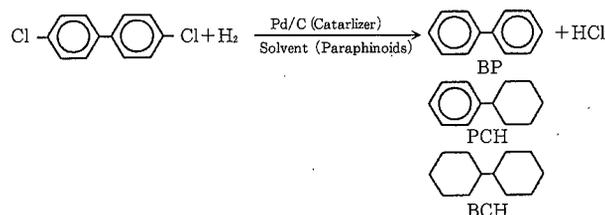
(3) 有機アルカリ金属分解法⁸⁾

t-BuOK (カリウムアルコキシド [ブトキシアルコールとの金属塩]) を、200~250 °C の条件下で PCB と反応させ、塩化カリウム (KCl) として PCB から塩素を分離させる。反応式に示されるようにヒドロキシビフェニール類が生成する。薬剤コストが高い。



(4) 触媒水素化脱塩素法⁹⁾

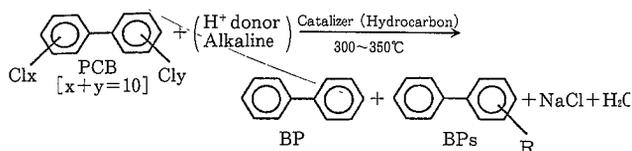
Pd を触媒として180~210 °C の条件で水素ガスを供給し、PCB の塩素を塩化水素ガスとして脱離させる方法である。高濃度の PCB を (3) の方法で処理しようとする場合の前処理法として開発された。反応式に示すようにビフェニール (BP) のほかにフェニルシクロヘキサン (PCH) やビスシクロヘキシル (BCH) などが生成する。



(5) アルカリ触媒分解 (BCD) 法⁹⁾

PCB に苛性ソーダ (NaOH), 苛性カリウム (KOH) 等のアルカリ化合物を加え、炭素系触媒 (不飽和炭化水素がよく用いられる) を用いて300~350 °C のもとで反応させ、ビフェニールと無機塩とに分解する方法である。反応式に示すように、ビフェニール (BP) やビフェニール誘導体 (BPs) が生成する。

ニール (BP) やビフェニール誘導体 (BPs) が生成する。

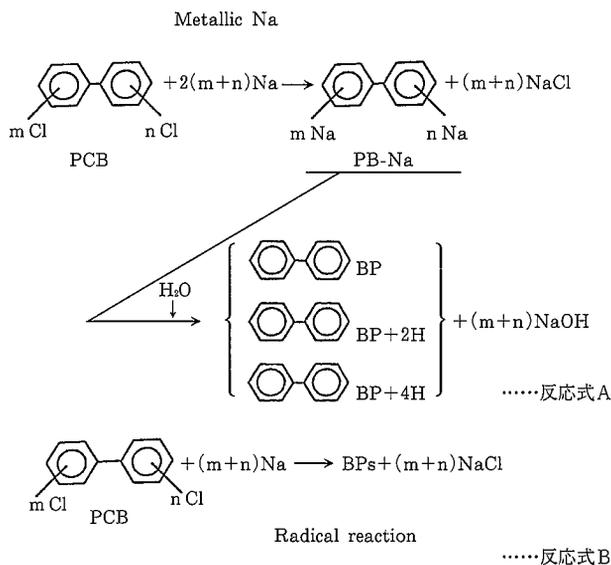


(6) 金属ナトリウム法^{10,11)}

金属ナトリウムと PCB とを反応させ、PCB の塩素を食塩 (NaCl) として脱離させる方法である。他の化学法に比べて低温で処理できること、還元反応であるのでダイオキシン類の二次生成がないのが特徴である。

世界的に最も多くの処理実績を誇っており、技術の安定性が非常に高いこと、処理コストも他に比べて安いことから、当社はこの方法に分類される技術を採用した。

反応式を示したが、反応中間体に Cl を置換したビフェニールナトリウム (BP-Na) を介して反応する場合 (反応式 A)¹⁰⁾ と、ラジカル反応による直接置換 (反応式 B)¹¹⁾ とがある。



(7) 超臨界水酸化法¹²⁾

水は臨界点 (温度374 °C, 圧力22.1 MPa) 以上になると気体と液体のどちらでもない状態となり、油を良く溶かす特性を示し、これを超臨界水という。これに PCB と酸素とを溶解させて分解する。反応は、400~650 °C, 圧力25 MPa という条件で行われ、有機炭素は水と炭酸ガスに分解される。PCB

の塩素分は塩酸となるのでアルカリ成分を添加して中和塩とするのが普通である。非常にクリーンな技術ではあるが、反応条件が高温高压で塩分濃度が高いため、耐食性にすぐれた高価な材料が必要である。

(8) 紫外線照射+微生物分解法¹³⁾

メタノールやエタノールを加え、紫外線照射により脱塩素反応を行う。PCBの塩素数が低くなったところ(4以下)で微生物により分解させる。しかし、分解にかかる時間が化学処理ではせいぜい数時間であるのに対して1週間程度かかるなど、他の方法に比べて、非常に低い残留濃度になるまで安定して分解させるのには難しいものがある。

むすび

海外では早くから、PCBの化学分解処理が進められているが、日本でも本年6月の廃掃法改正により、化学的分解法が認められ、被処理油の残留PCB濃度が0.5 ppm以下になれば特別管理廃棄物の指定が解かれることとなった。

これに対応できるように、神鋼パンテックはPCBを分解するプロセスと、そこから出る廃水を処理するプロセスを組み合わせ、脱塩素終了後に生成する廃水を分解するプロセスとを組合わせた技術(SPプロセス)を開発した。本技術の特徴をまとめると次の通りである。

- ・分析限界値(20 ppb)以下に分解する。
- ・10%の高濃度まで処理できる。
- ・反応温度が比較的低い(100 ppmで90℃, 10%で180℃)。
- ・還元反応であるので本質的にダイオキシン類の二次生成がない。
- ・カナダで10年間無事故操業の実績がある。
- ・移動可能な装置にしているので、PCB保管場所に向いて処理ができる。
- ・廃水は生物処理により下水に放流できる基準に浄化し、副生廃棄物はほとんど残らない。

本技術は通産省の技術検討委員会に実証試験結果を報告し、評価を受けたところである。今後、環境庁のヒアリングを受け、厚生省の技術指針(ガイドライン)に、当社の実証実験結果が加えられる予定である。

化学法は燃焼法に比べて大気拡散がほとんどなく、周囲環境に及ぼす影響も非常に小さいことが特徴であることから、今後化学法による処理が盛んに行われていくものと思われる。

[参考文献]

- 1) 立川涼, 田辺信介: 有機塩素化合物による地球規模の海洋汚染と影響, PCBに関する国際セミナー, テーマ講演1, (1996)
- 2) Deborah Cadbury: メス化する自然, (1998) 集英社
- 3) PCB混入機器等処理推進調査検討委員会: PCB処理の推進について(中間報告), 平成9年10月
- 4) PCB混入機器等処理推進調査検討委員会: PCB処理の推進について(第二次報告) 平成10年6月
- 5) 日本化学会: PCB (1980), pp 43~47, 丸善
- 6) 海堀義一: PCB焼却処理, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演8, (1996)
- 7) 戸間敏孔: 化学抽出分解法によるPCB脱塩素無害化処理技術の開発, ECO Technology, vol. 3, pp. 5-11, (1996)
- 8) 大野正之, 平田真義: カルシウムターシャリープトオキサイドによるPCB分解, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演3, (1996)
- 9) 谷口紳: BCD法によるPCBなどの難分解性有機塩素化合物の化学分解処理, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演3, (1996)
- 10) 有泉彰, 大塚哲郎, ほか: 金属ナトリウム分散体法によるPCBの脱塩素化とその分解挙動, 環境化学, vol. 7, pp. 793-789, (1997)
- 11) 川井隆夫, 中西勉, ほか: 神鋼パンテック技報, (1998)
- 12) 鈴木明, 安生徳幸, ほか: 超臨界水酸化法によるPCBsの安全分解技術, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演6, (1996)
- 13) 金原和秀, 志村稔, ほか: 紫外線照射と微生物分解とを組合わせたPCBの無害化, PCBに関する国際セミナー, 開発技術講演1, (1996)