

---

## 目 次 CONTENTS

---

|     |                                    |   |
|-----|------------------------------------|---|
| 1   | <巻頭言>                              |   |
| 2   | SED 法(溶媒抽出分解法)による PCB 汚染機器の処理      | SED process — Solvent extraction and decomposition of contaminated electric devices —   |
| 10  | S-TE PROCESS®/下水汚泥の減量化実証試験         | Full-Scale Demonstration of S-TE PROCESS® in Sewage Treatment Plant   |
| 16  | 超臨界水酸化のエンジニアリング的考察                 | Engineering Studies on SuperCritical Water Oxidation  |
| 23  | 浸出水副生塩リサイクル技術の開発(その1)              | The development of recycling salts from concentrated landfill leachate.   |
| 31  | 分散配置型電力・水素供給システムの経済性評価             | Economical feasibility study on distributed load leveling system and hydrogen fueling station   |
| 50  | 振動型膜分離装置の膜の阻止特性に及ぼす振動の影響           | Effect of vibration on rejection characteristic of membrane in Vibratory Shear Enhanced Processing                                    |
| 59  | 生物と膜ろ過による井水中の高濃度、鉄、マンガン処理          | Removal Treatment of High Concentration Fe and Mn in Well Water by Treatment of Biology and Membrane.                                 |
| 66  | 膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去                 | Removal of Humic Substances by Membrane Filtration Process  |
| 74  | Graver 社の復水脱塩装置の紹介                 | Graver's Deep Bed Condensate Polisher   |
| 78  | 浄水場における膜ろ過装置の実績紹介                  | Application of the Membrane Filtration to Water-Works   |
| 82  | DT モジュールシステムによる浸出水処理実績紹介           | Leachate Treatment with DT module system  |
| 88  | 微粒子洗浄用機能水(アルカリ還元水)製造装置の紹介          | Application of the Active Water (Alkaline Reducing Water) Production System for Particle Cleaning                                     |
| 93  | 冷却塔多セル時の既設基礎有効スペース確保のための一括吊上げ工法の紹介 | Introduction of package lifting method for securing effective space of existing foundation in multicell construction of cooling tower |
| 99  | 低剪断翼『フルゾーン』を装備した新しいビール酵母タンク        | A New Beer Yeast Tank with a Low-shear Impeller, <i>FULLZONE</i>  |
| 106 | 発泡スチロール (EPS) のマテリアルリサイクル技術        | Material Recycle Technology of Expanded Polystyrene (EPS)   |
| 114 | 高電圧パルス放電によるガス処理                    | High Voltage Pulse Gas Treatment  |
| 119 | マグネトロンスパッタリング装置及びその適用例の紹介          | Introduction of the magnetron sputtering equipment and application examples   |
| 126 | グラスライニング製サンプリング装置の紹介               | Glass-Lined Sampling Device   |
| 129 | 環境分析センターの紹介                        | Eco Analytical Laboratory   |
| 133 | TECHNICAL NOTE                     |   |

---

## 膜を用いたシビルミニマム水道の構築



北海道大学大学院工学研究科教授

渡辺 義 公

Yoshimasa Watanabe

我々は家庭で一人が一日約200リットルの水道水を使っている。その中で飲み水は2リットルとされている。200リットルの水道水の値段は30円程度である。東京や大阪では、水道水すべてをオゾン酸化・活性炭吸着を付加した高度浄水処理により水質改善しようとしている。トイレの水までも高度処理するののかとの意見がある一方で、国土庁が行った「水資源に関する国民の意識調査」によると、国民の約16%がペットボトルの水を飲んでいる。2リットルのペットボトルは200円程度なので、ガソリンより高い水である。若い世代ほど水道水を飲まなくなる傾向が強いはずで、今後益々国民の水道水離れが進み、ついには水道が雑用水道となるのも可能性がないわけではない。極端な例としては洗顔、食器洗いもびん詰の水を使う家庭がテレビで紹介されていた。水道の専門家はこの傾向をどう受け止めているのであろうか。水道が民間企業ならば死活問題である。それ以外にペットボトルはやっかいな廃棄物である。水道と廃棄物を管轄する厚生省はどう考えているのであろうか。

財水道技術研究センターは浄水技術の高効率化を目指して、厚生科学研究補助金と民間資金により、平成9年度から五カ年計画で「高効率浄水技術開発研究」を7つの研究テーマの下に実施している。「高効率浄水技術」とは、従来技術と比較して、1)より高い汚染物質除去能を有し、2)処理施設の小型で、3)より高い信頼性を持つ、等の要件を満たす浄水技術である。7テーマの一つが「膜ろ過法の新分野への適用技術の開発」であり33社が参画している。施設規模が大きくなる程、膜の薬液洗浄の間隔を長くする必要がある。各社は逆洗やエアースクラビング等の物理洗浄の効率化とその基礎となる膜ファウリング機構とその制御法、オンライン・オンサイトの薬液洗浄法、膜の前処理法、等を研究している。また、規模が大きい浄水場程、原水水質も劣化する傾向があり、除濁・除菌のみではなくフミン質などの有機着色成分、マンガン等の無機成分、農薬等の微量化学物質も除去できる、吸着や酸化工程を組み込んだ「ハイブリッド膜処理システム」の構築も必要である。

水道水の目的である「清浄、豊富、低廉」の今日的意味を、国民の立場に立ち全国どここの水道でも達成しなければならない最低限の水準（ナショナルミニマム）と、それぞれの地域の実態に即して地域住民が決定してゆく水準（シビルミニマム）から考えると、20世紀はナショナルミニマムとしての水道、21世紀はシビルミニマムとしての水道の時代である。云うまでもなく、水道にとって最も大切なのは清浄な水源の確保である。シビルミニマム水道では浄水施設を大規模集中化するよりは、清浄な水源の規模に応じて浄水施設を分散化し、必要ならば水道料金を多少高くしてでも膜処理を導入してペットボトルに負けない美味な水道水を供給して、住民のニーズに応えるべきと考えるがいかがであらうか。

# SED 法（溶媒抽出分解法）による PCB 汚染機器の処理

SED process — Solvent extraction and decomposition  
of contaminated electric devices —



(技)研究開発部第2研究室  
小西 嘉雄  
Yoshio Konishi  
松尾 宣幸  
Nobuyuki Matsuo  
川井 隆夫  
Takao Kawai

PCB 汚染物は電気絶縁油だけでなく、保管容器及びその内容物も含まれる。  
神鋼パンテックでは、溶媒抽出分解法による PCB 汚染機器の除染技術（SED 法）を確立し、汚染油処理技術（SP 法）と併せ、汚染機器の無害化技術を開発した。  
実操業プラントで実験を行い、日本の処理基準（表面の残留濃度 $0.1 \mu\text{g}/100 \text{cm}^2$  以下、部材重量に対して $0.01 \text{mg}/\text{kg}$  以下）を充たすことを確認し、本年 3 月に通産省の技術評価を受けたところである。

Shinko Pantec has established a solvent extraction and decomposition (SED) process, and developed the PCB removing technology of PCB contaminated electric devices using both SED process and SP process, a chemical treatment process for the dechlorination of PCB contaminated oil. The experiment has been carried out using actual plant, and we have confirmed that the result satisfied the Japanese standard; PCB concentration on the surface of material is lower than  $0.1 \mu\text{g}/100 \text{cm}^2$ , and that of on the shredded metal is lower than  $0.01 \text{mg}/\text{kg}$ . This has been submitted and evaluated from the committee of the Ministry of International Trade and Industry in March.

## Key Words :

PCB 汚染機器  
トランス  
コンデンサ  
溶媒抽出分解法

PCB contaminated electric devices  
Transformer  
Capacitor  
Solvent extraction and decomposition  
process

## まえがき

環境ホルモンの代表例として挙げられる PCB は環境リスクを考慮した場合、早急に処理が望まれるところである。

近年、燃焼法に代わり二次拡散等の環境に対する

影響の少ない化学処理法などが開発実用化されつつある。これを受けて1998年6月には廃掃法が改正され、PCB 汚染物質の処理法として新たに化学法ならびに超臨界水酸化法が認められた。さらに、1999年7月には PCB に汚染された電気絶縁油の処理に

関する技術指針<sup>1)</sup>が発行された。

一方、PCBに汚染された電源トランスやコンデンサなどの機器処理技術については、1998年8月に拭取試験法で $0.1 \mu\text{g}/100 \text{cm}^2$ 、部材採取試験法で $0.01 \text{mg}/\text{kg}$ 以下という処理基準値が官報にて告示されている<sup>2)</sup>。この値は先進各国と比較して100倍も厳しいものであり、新たな技術開発が必要となっている。

これに対応する技術として、水素により高温で還元する方法<sup>3)</sup>や、溶融金属中で高温分解する方法<sup>4)</sup>が提案されているが、いずれも高温を伴い、環境大気への拡散対策などを含めて処置も比較的大がかりとなりやすい。

そこで、比較的低温で処理可能な方法として、溶媒抽出分解法 (SED 法<sup>5)</sup>) を開発した。本技術は、当社の開発した PCB 汚染油の処理技術「SP 法<sup>6), 7)</sup>」をベースに開発したもので、機器の溶媒洗浄を行なった後、洗浄によって抽出された PCB を SP 法によって分解処理するプロセスである。

本技術は、1999年3月にトランス及びコンデンサ容器処理技術として、通産省の諮問委員会である「難分解性有機化合物処理技術検討・評価委員会」の評価を得ている。

## 1. 基本原理

本プロセスは前工程として容器の有機溶剤による洗浄抽出工程と、後工程として抽出された PCB を金属ナトリウム分散体で反応分解する SP 法からな

る (第1図)。

洗浄抽出工程では有機溶剤による洗浄と、蒸留による溶剤の再生回収及び PCB の濃縮を行う。

抜き出した PCB 含有絶縁油及び PCB を溶解した洗浄液は、事前に絶縁油にて PCB 濃度調整した後、 $200^\circ\text{C}$ 以下の温度で金属ナトリウム分散体を添加して PCB の脱塩素化反応を行い、分解無害化する<sup>6), 7)</sup>。

## 2. プロセスの特長

本プロセスの特長は次のとおりである。

- ①密閉系処理及び洗浄溶媒回収システムを採用し、PCB の蒸発や漏洩などによる二次汚染対策を講じた設備である。
- ②不燃性溶媒を使用した安全性の高い処理方法である。
- ③洗浄装置は常圧で運転するため、高压ガス法規制の対象とならない。
- ④ダイオキシン類などの有害副生成物の発生がない。

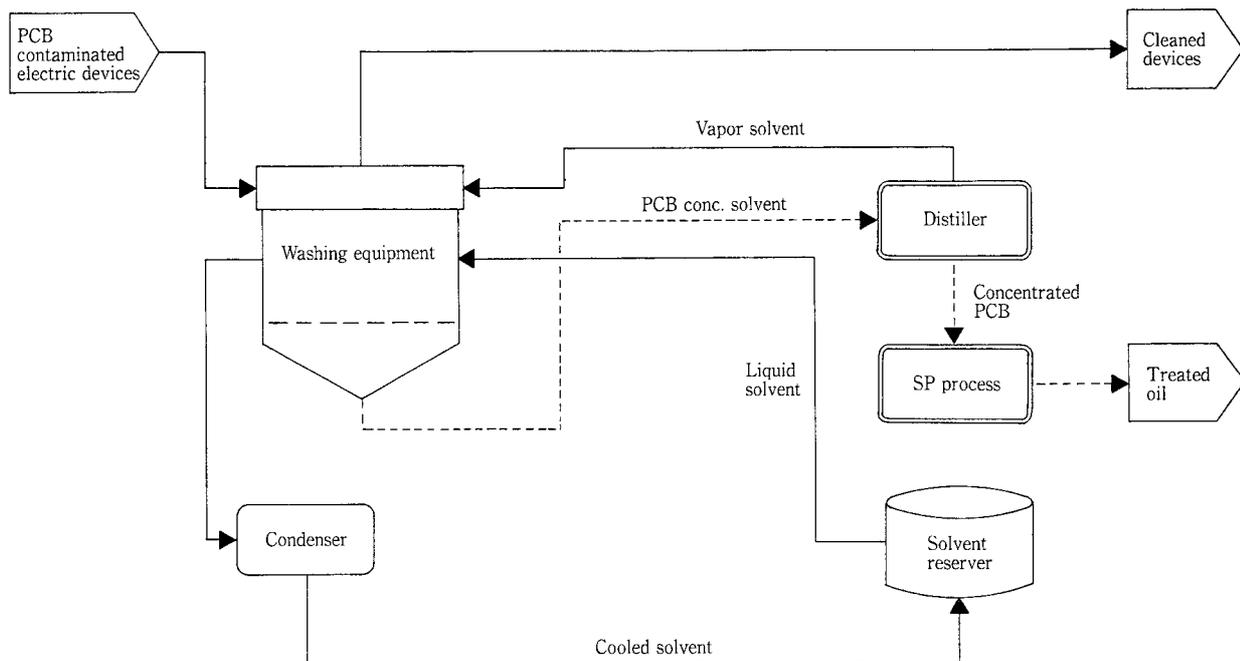
## 3. SED プロセスのシステム構成

### 3.1 処理のフロー

処理システムのフローを第2図に示す。

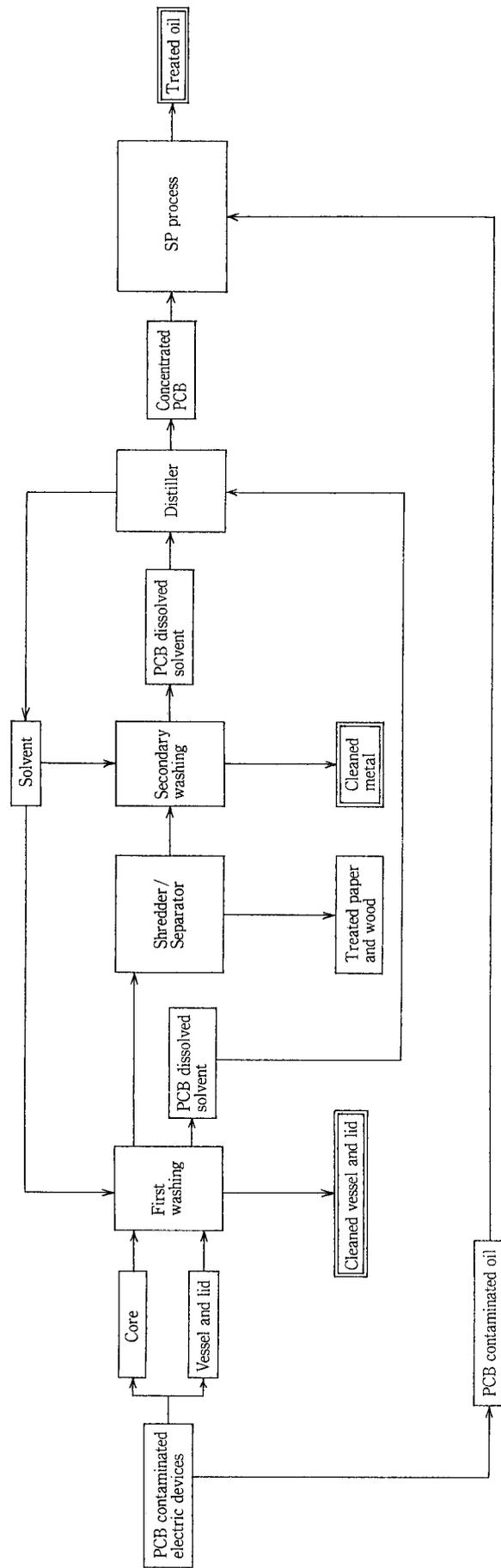
本処理は基本的にコンデンサ、トランスともに同じであるが、構成部材と構造に違いがあるため、前処理や処理条件が若干異なる。

解体室に搬入された機器は PCB 汚染油等を抜き取った後、洗浄可能な程度に分離解体を行う。通常、



第1図 SED プロセスの概要

Fig. 1 Outline of SED process



第2図 SED法プロセスフロー  
Fig. 2 Flow diagram of SED process

容器や蓋、コア（内容物）に分離する。

分離解体を行った容器や蓋、コアを、一次洗浄槽に装入して、洗浄を行う。容器・蓋は通常一次洗浄で終了する。一方、コアは、さらに解砕分別を行った後、二次洗浄槽に装入し仕上げ洗浄を行う。

除染後の電磁鋼板、銅、そしてアルミ箔などの金属はスクラップとして供され、木材や紙類など多孔質物は、PCB 付着量を低下させた後、専用容器に保管し、新たな処理基準が設定されるまで保管する。

### 3.2 設備の構成

本処理設備は次の示す①～⑨の設備で構成される。

#### ①機器受け入れ区域：

PCB 汚染機器の搬入場所

#### ②PCB 貯蔵タンク：

PCB 汚染油及び PCB 濃縮液（PCB 抽出溶媒）の貯蔵タンク

#### ③処理前機器保管区域

#### ④解体作業区域：処理前の機器解体室

#### ⑤一次洗浄処理区域：

一次洗浄室（洗浄溶媒中の PCB と溶媒の蒸留分離装置を含む）

#### ⑥一次洗浄終了物の解砕分別作業区域：

一次洗浄終了物の解砕分別処理室

#### ⑦二次洗浄処理区域：二次洗浄装置室

#### ⑧処理終了物保管区域

#### ⑨PCB 濃縮液および PCB 汚染油分解区域：

PCB 無害化処理室

### 3.3 使用する有機溶剤

油脂系の有機物洗浄に使用可能な溶剤としては、n-ヘキサン、アルコールなどの炭化水素系溶剤と有機塩素系溶剤が挙げられる。

非塩素系溶剤は、

①一般に引火点が低く、装置及び作業環境を防爆仕様とする必要があること。

②人体に対する毒性に留意する必要があること。

③この結果として装置建屋の換気に細心の注意が必要であること。

など、嚴重な安全管理が要求される。

塩素系溶剤は特別管理化学物質として指定され、本溶剤の使用は本質的な解決策となりにくい<sup>3)</sup>とする意見もあるが、次にあげる特長がある。

①通常の使用条件において不燃性で、引火・爆発の危険がない。

②粘度、表面張力が小さいため、浸透力が大きく、部品等の狭い隙間にも浸透する。

③蒸留によりリサイクル可能である。

④不燃性で、かつ適当な沸点を有し、蒸発熱が小さく、蒸気の比重が大きい蒸気洗浄に適している。

⑤蒸発熱が小さいため、乾燥工程が不要である。

本システムにおいては閉鎖循環系で使用し、系外への逸散が非常に少ないこと、現時点では本溶剤以上の利点を有す溶剤は見当たらないことなどから、処理溶剤として塩素系有機溶剤を選定した。

## 4. 安全対策

安全対策は基本的に各種法規ならびに監督庁の指導に準拠し、①施設の立ち入り管理、②廃棄物管理、③危険物管理、④火災予防及び防火対策、⑤作業者の安全対策、⑥環境対策などの対策を講じている。

特に重要と考えられる各処理工程での蒸発拡散や、各工程間の被処理物の移動中に起こる漏洩等による二次汚染を防止するため、次のような密閉系処理を採用した。

①各工程は、外部と遮断された連絡移動空間を共有し、これを介して行う。

②油抜き取りおよび解体分離作業は可能な限り手作業を少なくする。

③洗浄槽の開閉は、完全換気を行った後に行う。排ガスは活性炭処理を行った後、系外へ排気する。

④解砕および分別装置は、密閉・排気制御室内に設置する。

## 5. 実証試験

### 5.1 用いた試料

試験には実際の PCB 汚染トランス12個とコンデンサ2個を用いた。

トランスおよびコンデンサの容量、サイズ、重量等の諸元を第1表に、容器の外形形状およびコアの状況を写真1～3に示す。

### 5.2 装置

#### (1) 一次洗浄装置

トランスおよびコンデンサ洗浄に用いた装置の仕様を第2表に示す。

#### (2) 二次洗浄装置

内径寸法、幅450 mm×奥行330 mm×高さ260 mm、容積34 Lの超音波洗浄装置を用いた。

### 5.3 方法

最初に容器とコアとに分離し、容器、トランスコア、コンデンサコアの一次洗浄をそれぞれ行った。

一次洗浄終了後、コアを電磁鋼板で20～25 cm×15～20 cm程度、銅線で数 cm程度、絶縁フィルムは2～5 cm角程度に紙類と金属類に解砕分別した。それら試料を個別に二次洗浄槽に装入し、洗浄を行っ

第 1 表 試料の仕様

Table 1 Specifications of Samples

| Sample      | Number        | Weight (kg) | Dimension [cm]<br>Width×Length×Height |
|-------------|---------------|-------------|---------------------------------------|
| Transformer | 50~100 (kVA)  | 約350        | 80×55×90                              |
|             | 100 (kVA)     | 約550        | 100×60×90                             |
|             | 250~400 (kVA) | 約1300       | 150×90×100                            |
| Capacitor   | 2.1 μF        | 40          | 34×14×37                              |

第 2 表 一次洗浄槽仕様

Table 2 Specification of the first washing equipment

|             | Dimension<br>Width×Length×Height [m] | Treatment capacity             |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| Transformer | 2.3×2.4×2.6                          | 10[ton/batch]<br>10~15[/batch] |
| Capacitor   | 2.1×1.6×1.0                          | 600[kg/batch]<br>15[/batch]    |

た。

#### 5.4 試料サンプリング

試料サンプリングは、洗浄試料を全てサンプリングした。容器および電磁鋼板は拭取り法<sup>2)</sup>、トランスコア銅線および絶縁紙、コンデンサコア試料（絶縁フィルム、アルミ箔）はそれぞれ部材採取法<sup>2)</sup>で行った。

試料のサンプリング量は、銅線約200 g、電磁鋼板20~25 cm×15~20 cmの板3ないし4枚（総面積約2000 cm<sup>2</sup>、重量約200 g）、絶縁紙約50 g、アルミ箔約50 gである。

#### 5.5 分析

##### (1) 全 PCB 分析

全 PCB の分析は、官報告示<sup>2)</sup>に従って行った。

##### (2) コプラナー PCB, ダイオキシン類の分析

洗浄前後の試料を用いて、本処理によるダイオキシン類などの有害副生成物の有無を確認した。

分析法ならびに定量下限は、ダイオキシン類測定マニュアル<sup>9), 10)</sup>に従った。

#### 5.6 結果ならびに検討

##### (1) 洗浄結果

洗浄結果の一例を第3表に示す。

トランス容器は洗浄前0.782 g/100 cm<sup>2</sup>の付着量であったが、一次洗浄により0.05 μg/100 cm<sup>2</sup>まで洗浄できた。

コンデンサ容器は1.19 g/100 cm<sup>2</sup>の付着量が一次

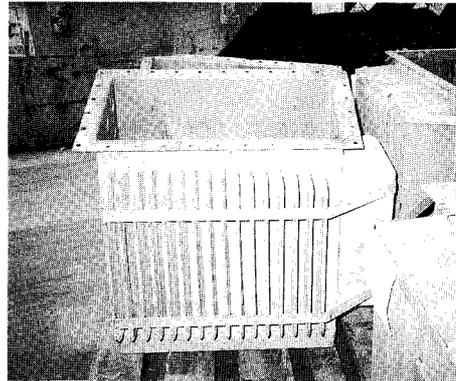


写真 1 トランス容器外観

Photo. 1 Photograph showing the appearance of transformer vessels

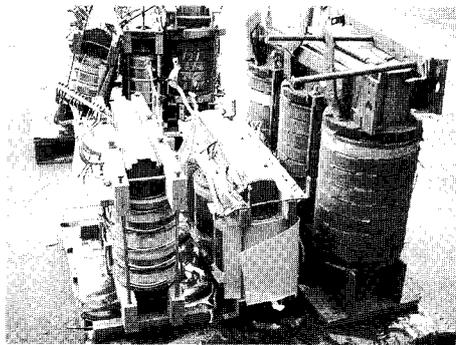


写真 2 トランスコアの外観

Photo. 2 Photograph showing the appearance of transformer carcasses

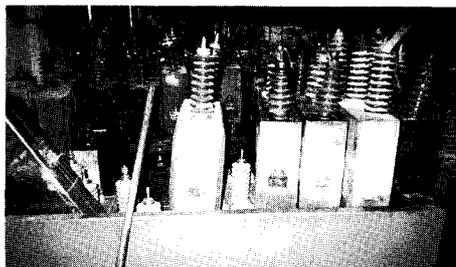


写真 3 コンデンサ外観

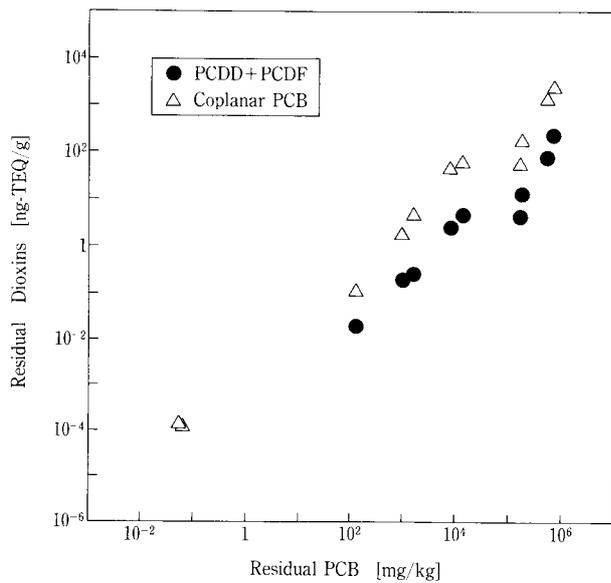
Photo. 3 Photograph showing the external appearance of capacitor

第 3 表 試料の洗浄試験結果  
Table 3 The result of experiment

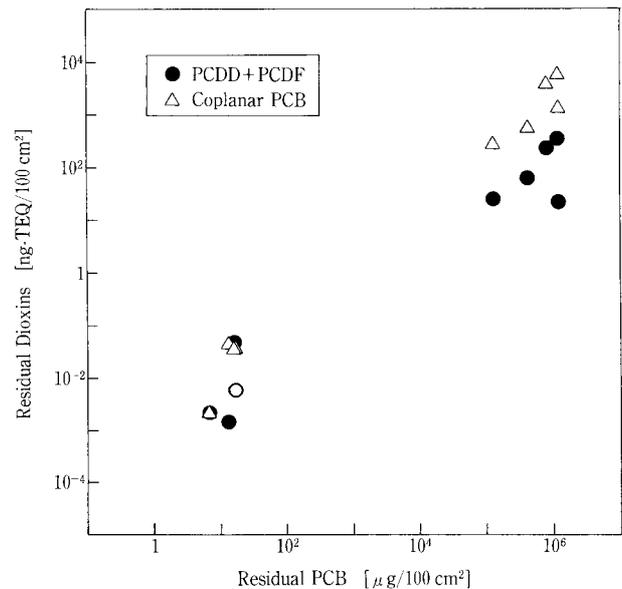
| Sample      |  | Residual PCB concentration |                     |                      |
|-------------|--|----------------------------|---------------------|----------------------|
|             |  | Before washing             | After first washing | After second washing |
| Transformer | Vessel<br>[ $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ ] | 782 000                    | 0.05                | /                    |
|             | Plate<br>[ $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ ]  | 414 000                    | 0.11                | 0.007                |
|             | Copper<br>[mg/kg]                          | 13 800                     | 0.011               | 0.003                |
|             | Paper<br>[mg/kg]                           | 427 000                    | 0.86                | /                    |
| Capacitor   | Vessel<br>[ $\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ ] | 1 190 000                  | 0.04                | /                    |
|             | Aluminum foil<br>[mg/kg]                   | 271 000                    | 82.4                | <0.001               |
|             | Plastic film<br>[mg/kg]                    | 136 000                    | 772                 | 1.09                 |

第 4 表 ダイオキシン類 (全 PCDDs+全 PCDFs) 及びコプラナ PCB 分析結果  
Table 4 The analytical results of Dioxins

| Sample      |  | PCDD+PCDF      |                     | Coplanar PCB   |                     |
|-------------|--|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
|             |  | Before washing | After first washing | Before washing | After first washing |
| Transformer | Vessel<br>[ng-TEQ/100cm <sup>2</sup> ] | 250            | 0.0062              | 4 100          | 0.038               |
|             | Plate<br>[ng-TEQ/100cm <sup>2</sup> ]  | 27             | <0.0023             | 300            | 0.0021              |
|             | Copper<br>[ng-TEQ/g]                   | 2.7            | <0.00048            | 47             | 0.00012             |
|             | Paper<br>[ng-TEQ/g]                    | 84             | 0.021               | 1 400          | 0.12                |
| Capacitor   | Vessel<br>[ng-TEQ/100cm <sup>2</sup> ] | 24             | <0.05               | 1 400          | 0.036               |
|             | Aluminum foil<br>[ng-TEQ/g]            | 4.7            | 0.21                | 57             | 1.9                 |
|             | Plastic film<br>[ng-TEQ/g]             | 14             | 0.28                | 190            | 5                   |



第 3 図 残留 PCB 濃度とダイオキシン類及びコプラナ PCB 濃度の関係 (オイル, 銅線, アルミ箔, 紙類)  
Fig. 3 The relationship between residual Dioxins and residual PCB in Oil, on Copper wire, Aluminum foil and Paper



第 4 図 残留 PCB 濃度とダイオキシン類及びコプラナ PCB 濃度の関係 (容器, 電磁鋼板)  
Fig. 4 The relationship between residual Dioxins and residual PCB on the surface of Vessel, and electromagnetic steel plate

洗浄により0.04  $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ まで洗浄できた。

トランス電磁鋼板は、0.414  $\text{g}/100 \text{ cm}^2$ の付着量が一次洗浄後には0.11  $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ となり、二次洗浄後には0.007  $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ となった。

トランス銅線は洗浄前13.8  $\text{g}/\text{kg}$ 部材の付着量であったが、一次洗浄後には0.011  $\text{mg}/\text{kg}$ を、そして二次洗浄後には0.003  $\text{mg}/\text{kg}$ となった。

トランス絶縁紙は、洗浄前427  $\text{g}/\text{kg}$ 部材であったが、一次洗浄後には0.86  $\text{mg}/\text{kg}$ に低下した。

アルミ箔は洗浄前271  $\text{g}/\text{kg}$ 部材であったが、一次洗浄後には82.4  $\text{mg}/\text{kg}$ を、そして二次洗浄後には0.001  $\text{mg}/\text{kg}$ 以下に低下した。

絶縁フィルムは洗浄前136  $\text{g}/\text{kg}$ 部材であったが、一次洗浄後には772  $\text{mg}/\text{kg}$ となり、二次洗浄後には1.09  $\text{mg}/\text{kg}$ まで洗浄できた。

前述のように、絶縁紙及び絶縁フィルムなどの紙

類を除き、日本の処理基準を充たす結果が得られた。

洗浄時間は、本試験では一次洗浄で約60時間、二次洗浄で約3時間程度であった。しかしながら、洗浄時間はPCB付着濃度、被洗浄物の量、形状及び洗浄溶媒の使用量等に依存する。

従って、最適な被洗浄物の量及び溶媒量を選択することにより、洗浄時間の短縮が可能である。

(2) 試料のダイオキシン類およびコプラナー PCB 分析結果

一次洗浄後のダイオキシン類およびコプラナー PCB 分析結果を第4表に示す。また、PCB濃度との相関は第3、4図に示すように、両者が洗浄によって減少し、高い相関を示すことから、ダイオキシン類およびコプラナー PCB は本洗浄によって選択的に残留しないこと、しかもPCBからこれら物質への変成が生じないことが確認できた。

## 6. PCB 分解実験

10 ppm~10%濃度のPCB汚染絶縁油を用いて無害化処理を行った結果<sup>7)</sup>を第5、6表に示す。

10 ppm濃度の場合、10分後に、100 ppmでは1時間、1%では40分、10%では3時間後に残留PCB濃度は20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下となった。しかも、ダイオキシン類、コプラナー PCB も完全に分解することが判った。

## 7. 環境モニタリング

今回実験を行った工場建屋の装置近傍で作業環境大気のサンプリングを行い、全PCB、ダイオキシン類、コプラナー PCB 分析を行った結果を第7表にまとめて示す。

全PCBがもっとも高いところは汚染物保管スペースであったがいずれも25  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下であり、作業環境基準

第5表 PCB汚染油処理試験結果

Table 5 The dechlorination test result of PCB contaminated oil

| No. | PCB conc. | Volume (L) | React. time (min.) | PCB conc. after reaction (mg/kg) |
|-----|-----------|------------|--------------------|----------------------------------|
| 1   | 10ppm     | 540        | 10                 | N.D                              |
| 2   | 10ppm     | 490        | 10                 | N.D                              |
| 3   | 10ppm     | 500        | 10                 | N.D                              |
| 4   | 10ppm     | 520        | 10                 | N.D                              |
| 5   | 10ppm     | 520        | 10                 | N.D                              |
| 6   | 10ppm     | 500        | 10                 | N.D                              |
| 7   | 100ppm    | 485        | 60                 | N.D                              |
| 8   | 100ppm    | 485        | 60                 | N.D                              |
| 9   | 1%        | 150        | 40                 | N.D                              |
| 10  | 1%        | 150        | 40                 | N.D                              |
| 11  | 10%       | 100        | 120                | N.D                              |
| 12  | 10%       | 100        | 180                | N.D                              |

Detection limit: 0.02mg/kg

第6表 処理絶縁油のダイオキシン類(全PCDDs+全PCDFs)及びコプラナーPCB分析結果

Table 6 Analytical result of Dioxins in treated oil

| Sample            | Items  | PCDD+PCDF [pg-TEQ/g] |       | Coplanar PCB [pg-TEQ/g] |       |
|-------------------|--------|----------------------|-------|-------------------------|-------|
|                   |        | Before               | After | Before                  | After |
| PCB concentration | 10ppm  | N.D                  | N.D   | $1.5 \times 10^3$       | N.D   |
|                   | 100ppm | N.D                  | N.D   | $12 \times 10^3$        | N.D   |
|                   | 1%     | $5.8 \times 10^3$    | N.D   | $1.1 \times 10^5$       | N.D   |
|                   | 10%    | $33 \times 10^3$     | N.D   | $2.3 \times 10^6$       | N.D   |

Detection limit: 5pg-TEQ/g

第7表 環境影響調査

Table 7 PCB and Dioxins Assessment of work area

| Sampling place           | Items  | Result |
|--------------------------|--|--------|
| Washing equipment        | Total PCB [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ]      | 1.9    |
|                          | PCDD+PCDF [ $\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ ]    | 3.0    |
|                          | Coplanar PCB [ $\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ ] | 0.026  |
| Exhaust gas exit         | Total PCB [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ]      | 1.7    |
|                          | PCDD+PCDF [ $\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ ]    | <1.6   |
|                          | Coplanar PCB [ $\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ ] | 0.0017 |
| Sample storage           | Total PCB [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ]      | 25     |
|                          | PCDD+PCDF [ $\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ ]    | 8.5    |
|                          | Coplanar PCB [ $\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ ] | 0.049  |
| Treated material storage | Total PCB [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ]      | 0.8    |
|                          | PCDD+PCDF [ $\text{pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ ]    | 1.4    |
|                          | Coplanar PCB [ $\text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ ] | 0.0078 |

値 $0.1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ よりはるかに低い値を示した。

ダイオキシン類はもっとも高い値が $8.5 \text{ pg-TEQ}/\text{Nm}^3$ であった。

コプラナー PCB は $0.049 \text{ ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ 以下であった。

## 8. 結果のまとめ

容器洗浄は一次洗浄で $0.05 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 以下まで洗浄できた。

電磁鋼板、および銅線は一次洗浄によっておよそ $0.1 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ および $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ に到達したが、さらに完全を期すため二次洗浄を行い、基準値を確実に達成可能であることを示した。

コンデンサコア（アルミ箔）は、一次および二次洗浄の併用により、基準値を確実に達成できることを確認した。

作業環境測定により作業環境基準値を充足する結果が得られた。

## むすび

本稿では、トランス、コンデンサなどの PCB 汚染機器の PCB 除去を目的として、溶媒洗浄と抽出された PCB の無害化を組み合わせた溶媒抽出分解

法（SED 法）について基本概念、処理設備のフロー、実証試験結果、および設備上の安全対策について述べ、本技術が日本の処理基準、環境基準を充足する技術であることを明らかにした。

現在これらの結果を踏まえて、新たにモデルプラントを建設中である。

### 【参考文献】

- 1) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理技術資料集（1999）
- 2) 官報告示：特別管理物に係る基準の検定方法の一部を改定する件、平成10年8月27日
- 3) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB 処理事情米国・カナダ調査報告書（1997）
- 4) PCB に関する国際セミナー：日本環境衛生センター（1996）
- 5) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol. 42, No. 2（1999），p. 16.
- 6) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol. 41, No. 2（1998），p. 90.
- 7) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol. 42, No. 1（1998），p. 34.
- 8) 平成6年度 有害廃棄物の処理に関する調査報告書：産業廃棄物処理事業振興財団（1995），p. 128.
- 9) 公害対策技術同友会：ダイオキシン類測定マニュアル（1997）
- 10) 公害対策技術同友会：続・ダイオキシン類測定マニュアル（1997）

### 連絡先

小西嘉雄

技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6510

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

松尾宣幸

技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6510

E-mail n.matsuo@pantec.co.jp

川井隆夫  
（工学博士）

技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室  
主任研究員

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6510

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

# S-TE PROCESS®/ 下水汚泥の 減量化実証試験

Full-Scale Demonstration of S-TE PROCESS®  
in Sewage Treatment Plant



(技)研究開発部第1研究室  
塩田憲明  
Noriaki Shiota  
赤司昭  
Akira Akashi  
長谷川進  
Susumu Hasegawa

著者らはこれまでに、余剰汚泥消滅型活性汚泥プロセスである S-TE PROCESS® の石油化学工場廃水を用いたパイロットスケール実証試験の結果を報告している。本稿では、1998年4月より行っている、S-TE PROCESS® の実規模テスト機を用いた下水汚泥への適用実証試験の経過を報告する。運転開始以来処理する汚泥量を徐々に上げてゆき、同年10月以降、発生する余剰汚泥を全量消滅した運転を行っている。処理水質については、BOD、SS が一般的な下水の処理水放流基準以下であり、T-N の除去率も79%と前年度と同程度であった。

We previously reported a pilot-scale demonstration of a novel zero-discharge activated process (S-TE PROCESS®) in a petrochemical wastewater treatment plant. In this paper, we describe operational results of its full-scale facility (50 kg-DS/d capacity) in a sewage treatment plant. The facility has been operated without generating excess sludge for four months, whose operation is still going on. Effluent BOD and SS were each less than 20 mg/L. Efficiency of T-N removal (79%) was comparable with that in the year 1997. Therefore, the process is useful not only for industrial wastewater treatment but also for sewage treatment.

## Key Words :

好熱性細菌  
余剰汚泥  
可溶化  
活性汚泥法

Thermophilic bacteria  
Excess Sludge  
Solubilization  
Activated Sludge Process

## まえがき

下水処理によって生じる汚泥の最終処分は、経費のかかる問題の一つである。我が国では、1997年度の下汚泥の発生量は約3.5億 m<sup>3</sup> に達しており、今後も下水道の普及率向上と高度処理の実施によりさらに増加すると予想される。<sup>1)</sup> 発生する汚泥の大部分は焼却ののち埋立最終処分されているが、有害物質による大気汚染や地下水汚染への関心が高まっている中でその処理方法の見直しが迫られている。最近、下水汚泥の資源化、リサイクルへの取り組みが行われており社会的関心も高いが、汚泥そのものを

農地利用や建設資材利用するには重金属の含有量などクリアすべき問題点もある。一方、汚泥の発生量削減という観点から、これまでに生物膜法や長時間曝気法などいくつかの汚泥発生量の少ない水処理プロセスの検討がなされてきたが、近年になって、オゾンや好熱性細菌（以下、好熱菌と述べる。）などを併用した活性汚泥法が見かけ上余剰汚泥の発生しないプロセスとして報告された。<sup>2),3)</sup> これらはいずれも、水処理の段階で発生する汚泥を減量・消滅する、水処理—汚泥処理一体型プロセスである。

著者らが開発した好熱菌を用いたプロセス S-TE

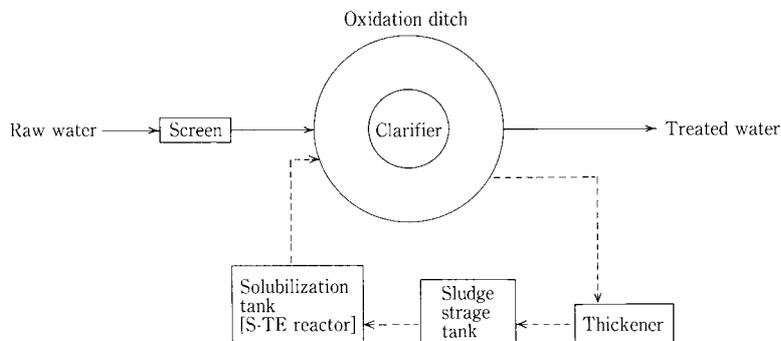
PROCESS<sup>®</sup>は、引き抜いた余剰汚泥を高温好気条件下で生物処理し、その処理汚泥を曝気槽へ循環返送するものである。高温好気条件下で好熱菌から分泌される細胞外酵素が汚泥を構成する微生物の細胞壁や細胞膜を溶かし（以下、可溶化と述べる。）、汚泥を生物分解されやすい形態に変質させる（Solubilization by thermophilic enzymesを略してS-TEと称する。）。可溶化処理を受けた汚泥は再び曝気槽に返送され、そこで中温活性汚泥によって二酸化炭素や水に分解されて減量化が達成される。通常、可溶化処理した汚泥の約1/3が曝気槽内で分解されるため、減量すべき汚泥量の約3倍量を高温消化槽（以下、S-TE槽と述べる。）に移送すれば余剰汚泥を全量減量した運転ができることになる。これまでに、石油化学工場を含む複数の民間工場廃水を用いたパイロットスケール実証試験を行っている。<sup>4)</sup>

## 1. 実証試験の概要

実証試験は群馬県中之条町沢渡水質管理センターにおいて1998年4月から行っており、現在も継続中である。本稿では本運転を行った1998年6月から1999年2月までの運転経過を報告する。

### 1.1 実証試験装置

実証試験のフローシートを第1図に、設備概要を第1表に示す。試験を行った沢渡水質管理センター



第1図 S-TE PROCESS<sup>®</sup>実証試験のフロー  
Fig. 1 Flow diagram of S-TE PROCESS<sup>®</sup>

第1表 装置仕様

Table 1 Specification of the components in the S-TE PROCESS<sup>®</sup>

| Item                | Specification   |
|---------------------|---|
| Screen              | Bar Screen (Pitch 5 mm)   |
| Aeration tank       | Oxidation ditch, 4.2 m <sup>w</sup> × 3 m <sup>D</sup> (400 m <sup>3</sup> )            |
| Mechanical aerator  | mechanical surface aerator with a horizontal-axis rotor                                 |
| Clarifier           | 6.6 m <sup>f</sup> × 3 m <sup>D</sup>   |
| Thickener           | Screw pressing thickener with stainless steel screen, Pitch 5 mm, 1-3 m <sup>3</sup> /h |
| Sludge storage tank | 4 m <sup>w</sup> × 4 m <sup>f</sup> × 4 m <sup>D</sup> (50 m <sup>3</sup> )             |
| Heat exchanger      | Spiral type (2 m <sup>2</sup> )   |
| S-TE reactor        | 1.5 m <sup>f</sup> × 5 m <sup>H</sup> (7 m <sup>3</sup> )                               |
| Boiler              | Oil boiler, 100 kg/h, 53 900 kcal/h   |

は、オキシデーションディッチ (OD) を1系列有している。まず、流入下水は微細スクリーンを通じたのちODに入る。ODでは、硝化・脱窒処理を目的とした曝気機の間欠運転がなされている。これまでは、下水処理で生じる余剰汚泥はODから直接引き抜かれ、濃縮機によって濃縮されたのち場外搬出されていた。本試験では、濃縮機を用いて濃縮した汚泥を可溶化処理するフローを採用した。可溶化処理する汚泥は熱交換器を通してS-TE槽に投入され、一定の槽内液位でオーバーフローした汚泥を全量ODに返送した。S-TE槽は蒸気を直接吹き込むことによって加温した。写真1にS-TE槽の外観を示す。当センターには1系列のODしかないため対照系はない。

### 1.2 運転方法

#### 1) 投入汚泥量の設定

実験では、それまでの当センターの運転方法を

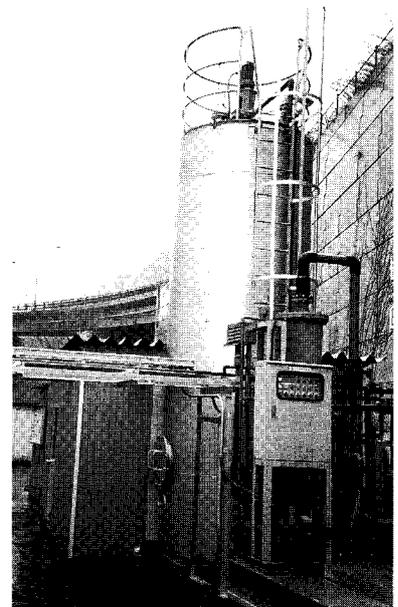


写真1 S-TE槽の外観  
Photo.1 Outside view of S-TE reactor

踏襲した。また、S-TE 槽への汚泥の移送量を次の3段階で増加させ、最終的に汚泥の全量減量を目指した。

- ① RUN 1 : 汚泥処理率を1倍量とし、発生余剰汚泥量の1/3を減量させる。
- ② RUN 2 : 汚泥処理率を2倍量とし、発生余剰汚泥量の2/3を減量させる。
- ③ RUN 3 : 汚泥処理率を3倍量とし、発生余剰汚泥量の全量を減量させる。

ここで、汚泥処理率とは、1日発生余剰汚泥量(Qw)に対するS-TE槽での汚泥処理量(Qs)(乾燥重量基準)の倍率と定義する。その際、対照系が存在しないため、1997年度の発生余剰汚泥量の実績値(22.3 kg-DS/d)からS-TE槽への汚泥移送量を設定した。一方、RUN 1、及び、RUN 2では発生汚泥の一部減量運転を行ったため、減量処理しなかった残りの分を余剰汚泥として搬出した。各RUNにおける運転条件を第2表に示す。特に、RUN 2ではSRTを長く保つために、発生汚泥量の一部減量運転をしつつ余剰汚泥引き抜きを停止してODのMLSS濃度を上昇させることを試みた。

## 2) 装置制御と運転立ち上げ法

汚泥貯留槽から汚泥移送ポンプを使って濃縮汚泥を送り、熱交換器を通してS-TE槽に投入した。処理汚泥量の変化に対応し、S-TE槽での液位を変化させることにより滞留時間を1日に調整した。S-TE槽は蒸気加温で65±2℃に保ち、通気は0.05 vvmで行った。運転立ち上げ時、S-TE槽には種菌として当研究室で分離した汚泥可溶化好熱性細菌 SPT2-1株(通産省工技院生命工学工業技術研究所受託番号 FERM P-15395)を接種した。

## 1.3 分析方法

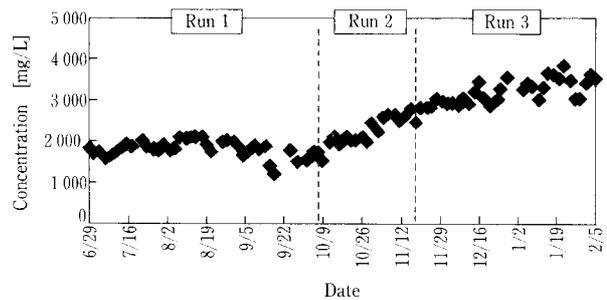
分析サンプルは、流入下水のSS、BOD濃度が1日のうちの平均的なものになる定時のスポットサンプルとした。流入水と放流水の水質、及び、汚泥の分析は下水試験法に準じた。<sup>5)</sup>

## 2. 実験結果

### 2.1 運転状況

第2図にODのMLSS濃度の推移を示す。RUN 1ではMLSS濃度を一定に保つように余剰汚泥を引き抜きながら、S-TE槽へ1倍量の汚泥を循環させて運転した。RUN 2ではODのMLSS濃度を上昇させる運転を行った。つまり、RUN 2では、発生汚泥量の2/3を減量しつつ、汚泥の引き抜きを停止してODのMLSS濃度を上昇させた。RUN 2後半で一部汚泥の引き抜きを行ったが、最終的にODのMLSS濃度を2900 mg/Lにまで上昇させた。RUN 3では完全に汚泥を引き抜かない運転を行った。その一方で、ODのMLSS濃度は2900 mg/Lから3500 mg/Lに増加した。RUN 3での流入SS量は予測していたよりも多く、発生汚泥量は増加していたと推測される。そのため、S-TE槽での汚泥処理量、つまり、ODからの汚泥引抜量が足りず、MLSS濃度が上昇したと考えられる。

第3図に期間を通じた余剰汚泥発生量を示す。ここでの汚泥発生量は、ODタンク内MLSS濃度の増減と引抜汚泥の積算値である。一方、流入SS量から算出した推定汚泥発生量も同図に示した。図より、S-TE槽での処理率を上げるにつれて発生余剰汚泥量が減少し、RUN 3ではODへの汚泥の蓄積があるため若干の傾きはあるものの、余剰汚泥をほとんど発生しない運転ができたことがわかる。



第2図 ODのMLSS濃度の推移  
Fig. 2 Daily MLSS concentration in OD

第2表 運転条件  
Table 2 Operating conditions

|                                | Before         | RUN 1     | RUN 2      | RUN 3        |
|--------------------------------|----------------|-----------|------------|--------------|
| Date                           | Year 1997      | 6/23-10/6 | 10/7-11/16 | 11/17-99/2/5 |
| Qs/Qw (-)                      | 0              | 1         | 2          | 3            |
| % of the sludge decomposed (%) | 0              | 33        | 66         | 100          |
| MLSS (mg/L)                    | 2760 (Average) | 2000      | 3000       | 3000         |

S-TE槽への供給汚泥と可溶化汚泥のVSS濃度から、S-TE槽におけるVSS除去率を算出し、これを汚泥が可溶化されている指標と考えた。第4図に期間を通じたVSS除去率(汚泥可溶化率)を示す。各RUNにおけるVSS平均可溶化率はそれぞれ48, 37, 42%であった。安定した濃度でS-TE槽に汚泥を供給できなかったためにばらつきはあったものの、総じて好熱菌による可溶化は効率的に進んだことがわかる。

## 2.2 汚泥収支

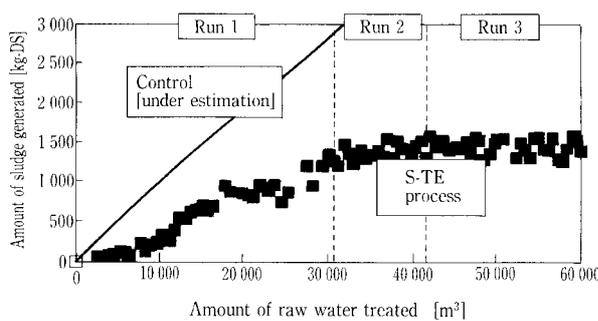
第3表に本プロセス導入前と本実験での汚泥収支をまとめた。表におけるマイナスは汚泥量の減少を意味する。1997年度は、平均34.7 kg-DS/dのSSが流入し、22.3 kg-DS/dの余剰汚泥が発生した。これにより、流入SSあたりの汚泥発生率(SS-汚泥転換率と称する。)は0.64であった。過去3年間(1995~1997年度)のSS-汚泥転換率もほぼ同様の

値であったため、これらの平均値0.66を本処理場のSS-汚泥転換率とした。本実験での余剰汚泥発生量をODタンク内MLSS濃度の増減と引抜汚泥の積算値と定義すると、RUN1では14.4 kg-DS/dの余剰汚泥が発生したことになる。ここで流入SS量が36.6 kg-DS/dであるから、推定余剰汚泥発生量は $36.6 \times 0.66 = 24.2$  kg-DS/dとなる。したがって、RUN1での汚泥消滅率は $(24.2 - 14.4) / 24.2 = 40.5\%$ となる。また、このときのS-TE槽への汚泥処理率は1.1倍であった。同様に、RUN2の汚泥消滅率は43.6%、汚泥処理率は1.5倍となり、RUN3の汚泥消滅率は88.7%、汚泥処理率は3.1倍となった。

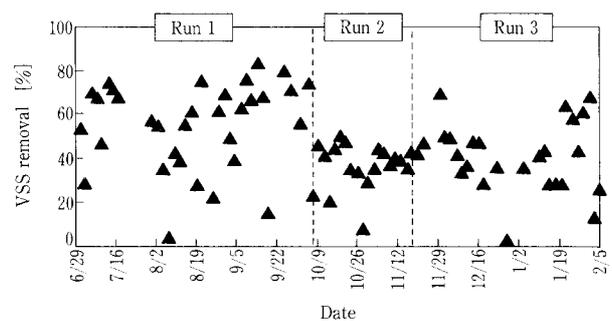
## 2.3 処理水質

### ① SS

第5図に、流入下水、および、放流水のSS濃度の推移を示す。汚泥処理率を上げるにつれて放



第3図 積算余剰汚泥発生量  
Fig. 3 Amount of excess sludge generated



第4図 VSS可溶化率の推移  
Fig. 4 Daily VSS removal rate upon sludge solubilization

第3表 運転時の汚泥収支  
Table 3 Mass balance of SS

|  | Before ('95-'97) | RUN 1 (6/23-10/6) | RUN 2 (10/7-11/16) | RUN 3 (11/17-2/5) |
|--|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| ① Operating period (d)                                     | 1 095            | 105               | 41                 | 81                |
| ② Influent rate (m³/d)                                     | 225              | 293               | 260                | 234               |
| ③ Influent SS conc. (mg/L)                                 | 168              | 125               | 159                | 172               |
| ④ Influent SS (kg-DS/d) = ② × ③ / 1 000                    | 37.8             | 36.6              | 41.3               | 40.2              |
| ⑤ MLSS conc. in A-tank (mg/L) Start:                       | 3 000            | 1 700             | 1 700              | 2 900             |
| End:   | 2 500            | 1 700             | 2 900              | 3 500             |
| ⑥ Accumulated SS in A-tank (kg-DS/d) = ⑤ / ① × 400 / 1 000 | -0.5             | 0                 | 11.7               | 3.0               |
| ⑦ Effluent SS conc. (mg/L)                                 | 5.6              | 4.9               | 6.1                | 8.0               |
| ⑧ Effluent SS (kg-DS/d) = ② × ⑦ / 1 000                    | 1.3              | 1.4               | 1.6                | 1.9               |
| ⑨ Sludge withdrawn (kg-DS/d)                               | 22.3             | 14.4              | 3.7                | 0                 |
| ⑩ Excess Sludge generated (kg-DS/d) = ⑥ + ⑨                | 21.8             | 14.4              | 15.4               | 3.0               |
| ⑪ Inlet SS of S-TE reactor (kg-DS/d)                       | 0                | 27.3              | 40.9               | 82.7              |
| ⑫ Estimated amount of sludge generated (kg-DS/d)*          | —                | 24.2              | 27.3               | 26.5              |
| ⑬ Circulating ratio (Qs/Qw) = ⑪ / ⑩                        | —                | 1.1               | 1.5                | 3.1               |
| ⑭ Sludge decomposed (kg-DS/d) = ⑫ - ⑩                      | 0                | 9.8               | 11.9               | 23.5              |
| ⑮ % of sludge decomposed (%) = ⑭ / ⑫ × 100                 | 0                | 40.5              | 43.6               | 88.7              |

\*SS-sludge yield (=0.66) is calculated from the data of past three years.

流水中の平均 SS 濃度は上昇し、それぞれ 4.9, 6.1, 8.0 mg/L であった。過去 3 年間の放流水 SS 値と比較すると、RUN 3 における上昇率は約 1.4 倍になった。放流水 SS の上昇の原因としては、汚泥の可溶性により微細な細胞破片などが流出している可能性が考えられ、冬季であった RUN 3 では特に悪化する傾向が見られた。しかし、実験期間を通じて実験目標値である 20 mg/L を越えることはなく、一般的な下水処理水放流基準 (70 mg/L) を十分満たした。

② BOD

第 6 図に、流入下水、および、放流水の S-BOD 濃度の推移を示す。各 RUN における放流水の S-BOD 濃度は 5.3 mg/L 以下、7.0 mg/L 以下、5.1 mg/L 以下であった。最近、放流水中の T-BOD 濃度を測定し始めてから、T-BOD 濃度と SS 濃度との間の相関を調べたところ、両者の間には高い相関が見られた。つまり、BOD 濃度の上昇は放流水中の SS に起因するところが大きいことがわかる。この近似式から各 RUN における放流水 T-BOD 濃度を推測すると 9.7, 10.4, 10.3 mg/L となった。したがって、T-BOD 濃度でも実験期間を通じて、一般的な下水処理水放流基準

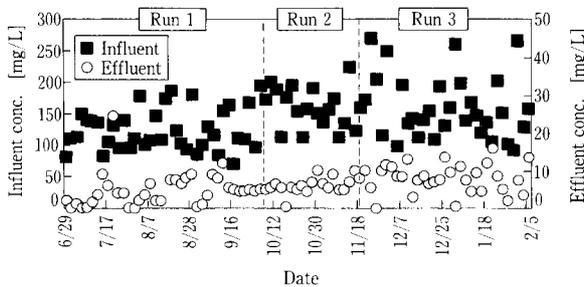
(20 mg/L) をクリアできると推察される。

③ COD<sub>Mn</sub>

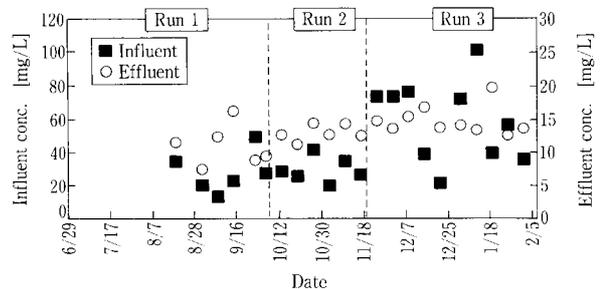
第 7 図に、流入下水、および、放流水の S-COD<sub>Mn</sub> 濃度の推移を示す。各 RUN における放流水の平均 S-COD<sub>Mn</sub> 濃度は 10.9, 13.1, 14.9 mg/L であった。一方、放流水中の T-COD<sub>Mn</sub> 濃度を測定し始めてから、T-COD<sub>Mn</sub> 濃度と SS 濃度との間の相関を調べたところ、両者の間には高い相関が見られた。その近似式から各 RUN における放流水 T-COD<sub>Mn</sub> 濃度を推測すると、17.6, 18.4, 18.3 mg/L となる。これらの数値は実験目標値の 20 mg/L をクリアするものの、除去率は BOD ほど高くなかった。その原因としては、汚泥の可溶性の返送による曝気槽の負荷が上昇することに加えて、これまで余剰汚泥に吸着させて除去していた難分解性物質が本プロセスにより溶解してくることが考えられる。

④ 窒素

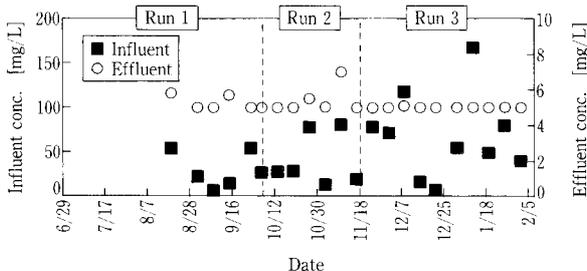
第 8 図に、流入下水、および、放流水の T-N 濃度の推移を示す。各 RUN における全窒素の平均除去率はそれぞれ 75, 61, 79 % であった。一方、前年度の平均除去率は 84 % であった。全窒素除去



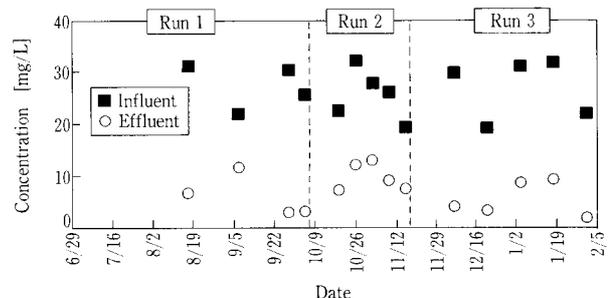
第 5 図 流入水と放流水 SS の推移  
Fig. 5 Daily concentrations of influent and effluent SS



第 7 図 流入水と放流水 S-COD<sub>Mn</sub> の推移  
Fig. 7 Daily concentrations of influent and effluent S-COD<sub>Mn</sub>



第 6 図 流入水と放流水 S-BOD の推移  
Fig. 6 Daily concentrations of influent and effluent S-BOD



第 8 図 流入水と放流水 T-N の推移  
Fig. 8 Daily concentrations of influent and effluent T-N

率は前年度と比べて低くはなかったものの、残存 T-N のうち  $\text{NH}_3\text{-N}$  の割合が高く、硝化不足の傾向が見られた。また、この現象は、S-TE 槽からの返流負荷を考慮して、OD での酸素通気量を若干増やすことにより解消された。本プロセスでは S-TE 槽に汚泥を循環させることより SRT が短くなるため、窒素除去を行う必要がある場合には硝化に必要な SRT を十分確保する必要がある。

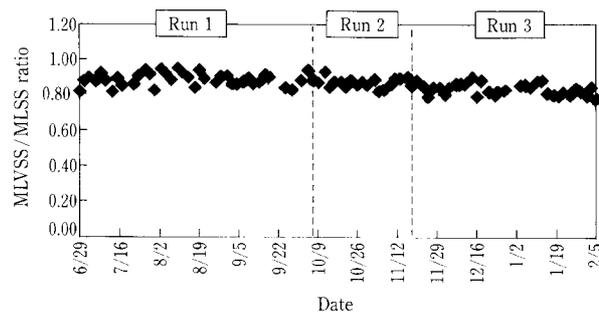
その他、リンについては、実験期間を通じて流入下水と放流水中の T-P 濃度のばらつきが大きかった。基本的には、余剰汚泥とともに除去されていたリンは本プロセス導入後はほとんど除去されないと推察される。また、処理水透視度は汚泥循環率を上げるにしたがって低下する傾向にあった。放流水 pH は本実験前と同等であった。

#### 2.4 本設備（活性汚泥系）への影響

S-TE PROCESS<sup>®</sup> のように余剰汚泥を引き抜かずに系内で消滅させるプロセスの場合、流入下水中に含まれる無機物質（微細な砂粒子や無機塩類など）が系内に蓄積することが懸念される。特に、当センターには沈砂池や最初沈殿池がないため、活性汚泥中に取り込まれて OD タンク内に蓄積しやすいと考えられる。そこで、OD タンク内の MLVSS/MLSS 比を無機物質蓄積の指標として測定した。第 9 図にその推移を示す。汚泥処理率を上昇させるにつれて、MLVSS/MLSS 比は RUN 1 の 0.89 から RUN 3 の 0.84 まで若干減少傾向にあるものの、その減少率は低く、運転開始以来 1 年経過後でも 0.83 であった（データ未掲載）。無機成分は、系外に汚泥を引き抜かなくても系内に蓄積することはほとんどなく、無機性 SS、あるいは溶解性イオンとして放流水中に流出すると考えており、今後長期運転によりどの程度の MLVSS/MLSS 比で安定するか調べるつもりである。

#### むすび

S-TE PROCESS<sup>®</sup> の実規模テスト機を用いて下水汚泥への適用実証試験を行った。80 日間にわたり余剰汚泥を発生しない運転を行うことができ、現在



第 9 図 OD の MLVSS / MLSS 比の推移  
Fig. 9 Daily MLVSS / MLSS ratio in OD

もその実証を継続している。処理水質については、BOD や SS が一般的な下水の処理水放流基準を満たし、窒素除去率もそれほど悪くなかった。ただし、通常の処理法と比べると、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  と T-P については処理水の濃度上昇に留意する必要がある。また、最初沈殿池のない小規模処理場においても、無機物質の系内への蓄積は現状ではほとんどなかった。S-TE PROCESS<sup>®</sup> は、通常の汚泥脱水・搬出処理に比べてその運転費用がかなり低減できることを報告している。<sup>3)</sup> 今後は、長期運転が処理水質や無機物蓄積に及ぼす影響を調べるとともに、本プロセス装置をよりコストを低減したものに改良するためのデータを収集していく予定である。

最後に、本実験は日本下水道事業団との共同研究として実施されたものであり、日本下水道事業団技術開発部、中之条町下水道課、および、同町沢渡水質管理センターの関係者の皆様より多大なるご指導ご支援を賜りましたことに深く感謝いたします。

#### 【参考文献】

- 1) 社) 日本下水道協会編、下水道統計 (平成 9 年度版)
- 2) Yasui, H., and Shibata, M., *Wat. Sci. Tech.*, Vol.30, No.9 (1994), p.11.
- 3) 桂健治, 三浦雅彦, 長谷川進, *水環境学会誌*, Vol.21, No.6 (1998), p.360.
- 4) 長谷川進, 福井孝博, 赤司昭, 桂健治, *神鋼パテック技報* Vol.41, No.2 (1998), p.2.
- 5) 社) 日本下水道協会編, *下水試験方法* (1997年度版)

#### 連絡先

|                 |                               |                |                               |                           |                                     |
|-----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 塩田 憲明<br>(農学博士) | 技術開発本部<br>研究開発部<br>第 1 研究室    | 赤司 昭<br>(医学博士) | 技術開発本部<br>研究開発部<br>第 1 研究室    | 長谷川 進<br>(工学博士, 技術士・水道部門) | 技術開発本部<br>研究開発部<br>第 1 研究室<br>主任研究員 |
|                 | 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 n.shiota@pantec. co.jp |                | E-mail a.akashi@pantec. co.jp |                           | E-mail s.hasegawa@pantec. co.jp     |

# 超臨界水酸化のエンジニア リング的考察

## Engineering Studies on SuperCritical Water Oxidation



(技)研究開発部第3研究室  
三輪和也  
Kazuya Miwa  
山下哲生  
Tetsuo Yamashita  
空利之  
Toshiyuki Sora  
佐伯一丸  
Kazumaru Saeki  
高田一貴  
Kazutaka Takata

高温高圧状態の水中で有機物質を酸化分解する超臨界水酸化 (SuperCritical Water Oxidation : SCWO) が強い関心を集めている。ダイオキシンのような難分解性有害物質でさえ短時間でほぼ完全分解が可能など、廃棄物処理に大きなメリットが期待されるためである。しかし、小型装置での基礎実験に関する報告は多いものの、実用化に重要なエンジニアリング的考察は極めて乏しい。そこで本稿では当社が技術導入した米国 Eco Waste Technologies (EWT) 社の技術を元に、各種エンジニアリング的考察並びに当社で建設を進めているパイロットプラントの設計内容について述べ、SCWO を実用化の観点から解説する。

A great amount of interest has been shown in Super Critical Water Oxidation: SCWO, by which hazardous chemical compounds like dioxins can be destructed almost completely in a very short time. Many studies with small-scale equipment have been done, however, little information on engineering for practical SCWO plant construction has been gathered. This paper describes engineering considerations and configuration of Shinko Pantec's pilot plant which is under design and construction.

### Key Words :

超臨界水酸化  
エンジニアリング  
熱収支  
物質収支  
パイロットプラント

Supercritical water oxidation  
Engineering  
Heat balance  
Material balance  
Pilot plant

### まえがき

一般的に SCWO とは、水と有機物質を水の臨界点 (374 °C, 22.1 MPa) 以上に加熱・加圧し、酸化剤と混合することで迅速に有機物質の酸化分解を行うことを言う。他の方法では分解が難しいような有害化学物質でさえ、SCWO により数分の内にほぼ完全分解・無害化が可能であることが実験によ

り確かめられ、近未来の画期的廃棄物処理法として盛んに研究開発が進められてきた<sup>1),2)</sup>。

しかしながら、今までに報告された実験結果は、ごく小型のバッチ式または連続式反応器を用いたものが大多数である。基礎実験に小型の装置が用いられるのは、費用が安価でハンドリングが簡便なためであるが、小型装置で得られた結果を単純にスケー

ルアップして実用規模のプラントにすることは無理が生じやすい。また、経済性検討を欠いたまま小型の試験装置を用いても、そこで得られた結果は、実現が難しいプロセスになりかねない。なぜならば、高温高压を必要とする SCWO の実用化のためには、プラント規模での適合性や経済性を吟味するエンジニアリング的考察が必要不可欠だからである。

前報<sup>3)</sup>では、当社が米国 EWT 社より SCWO に関する技術導入を行ったことを述べた。本稿では小型実験装置について触れた後、EWT 社のパイロットプラントで行われた汚泥分解実験の結果を紹介し、モデルケースを立てて物質収支や熱収支の化学工学的計算を行う。これらを踏まえて当社で建設を進めているパイロットプラントの概要について述べる。

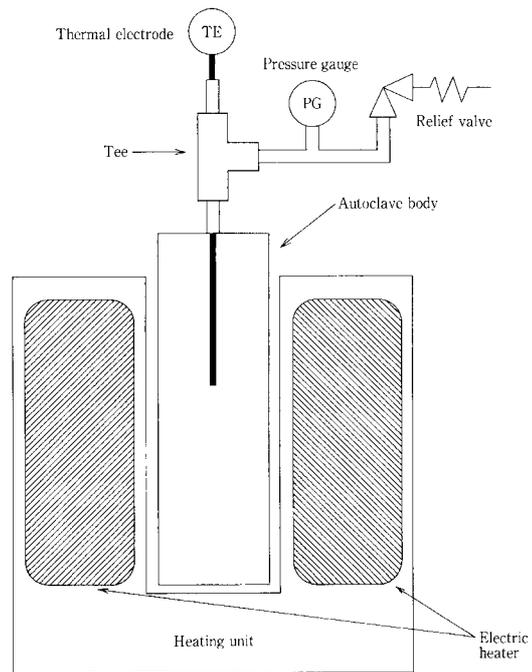
### 1. SCWO の実験装置

一般的な小型バッチ式試験装置の例を第 1 図に、連続式装置の例を第 2 図にそれぞれ示す。バッチ式容器の中でも最も簡単なものは、適当な長さにしたステンレスチューブの両端をプラグで閉じたものであり、容積が数 ml 程度のものが多いようである。やや大型のものはオートクレーブと呼ばれ、磁力により攪拌軸を外側から回転させるマグネット・ドライブ式攪拌機を取り付けているものが多い。実験では、まず加熱前に被処理物と酸化剤（主に過酸化水素水が用いられる）を容器に入れて密栓をし、そのまま電気炉やサンドバス等で加熱し、所定の温度に達した後数分間放置する。

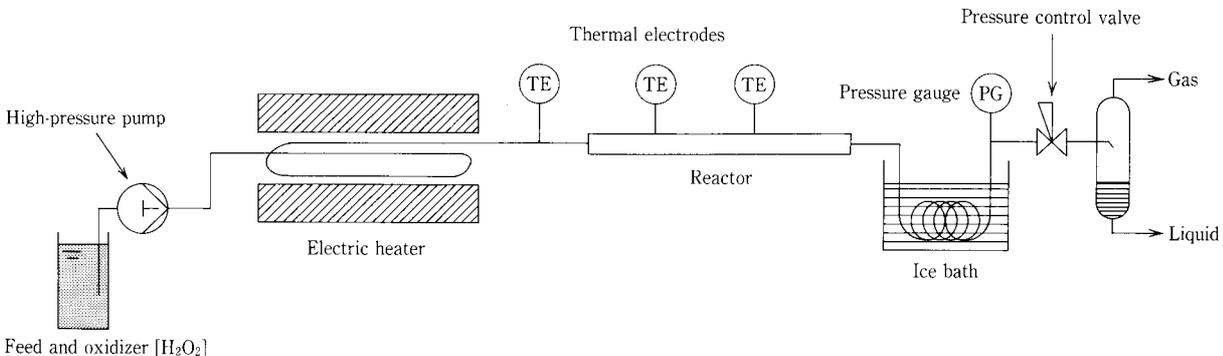
流通式反応器は高压ポンプで被処理液と酸化剤を混合して注入し、反応器部分を電気炉で加熱して所定の温度に保ったあと、水槽にコイルを沈めて冷却する方式のものが多い。これらは安価で実験が容易であるが

- 1) 外部より加熱するため、反応器内の混合が悪ければ局所加熱による内容物の焦げや副反応が起こりやすい
- 2) 加熱・冷却に要する熱量に関する知見が得られない
- 3) 容量が少ない場合は物質収支をとるのが容易でない

などの理由により、エンジニアリング的に有用なデータは得られにくい。また、装置が小型で簡便であるために、わずかな実験手順の違いが大きな結果の差



第 1 図 小型バッチ式試験装置の例  
Fig. 1 Example of small batch type reactor



第 2 図 小型連続式試験装置の例  
Fig. 2 Example of small continuous flow reactor

異を生み出しやすい。汚泥の分解を例に挙げると、後藤ら<sup>4)</sup>は380℃でもほぼ全ての有機物（TOC）を分解できたと報告したが、大場ら<sup>5)</sup>はTOCの分解除去には500℃以上が必要と報告している。SCWOで最も分解されにくいアンモニアに関しては、様々な報告がなされており<sup>5),6)</sup>、どの結果が実機の設計に適切であるのか混沌としているのが実状である。

## 2. パイロットプラントでの実験

### 2.1 EWT社での汚泥分解実験

実機の設計に有用なデータを得るには、ある程度の規模の装置を用いた実験が最も重要である。ここでは一例として昨年EWT社で行われた下水汚泥分解実験とその結果を示し、スケールアップの可能性について考察する。

汚泥はEWT社のある米国テキサス州オースチン市の公共下水処理施設より採取された。第1表には汚泥の主な分析結果を示す。汚泥は嫌気性消化されており、黒色で強い臭気を放っていた。SSは3.18%であるが、消化汚泥であることからVSSの占める割合は半分程度であり、残りは砂や泥質に由来する無機汚泥であると推察される。また、pHは5.70と比較的低い値を示したが、これは分析までの間に試料が一部腐敗し、有機酸を生成したためと思われる。

この汚泥をSCWOにて処理した結果を第2表および写真1に示す。処理水のTOCが全て酢酸に由来すると仮定するならば<sup>3)</sup>、CODは595ppm、COD除去率は98.7%となる。アンモニアも比較的高い濃度を示したが、この実験は最高温度が500℃程度で行われており、実際のプロセスではもう少し反応器温度を上げることで十分対処可能と考えられる。汚泥を高圧で供給するのは技術的に難しいため、こ

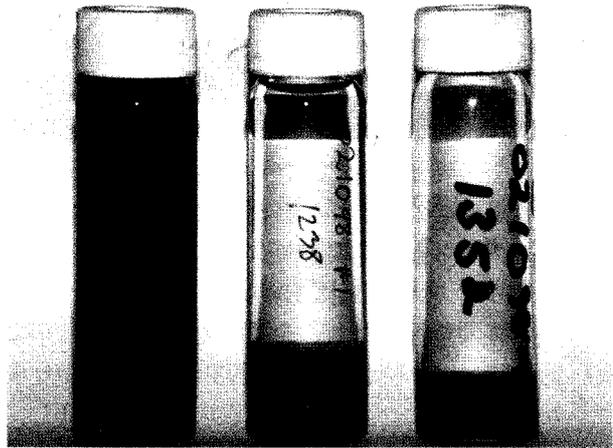


写真1 超臨界水酸化による下水汚泥の分解  
Photo.1 Municipal sludge destruction by SCWO

の実験では主に高圧ポンプの耐久性および汚泥の安定供給方法の調査に主眼が置かれた。これより汚泥の性状と前処理が装置の安定性に大きな影響を与えることが判明し、今後の装置設計に有用であると考えられた。

### 2.2 Chematur Engineering社における開発

汚泥以外にも、SCWOは様々な廃液、廃棄物処理に有効である。EWT社のヨーロッパにおける技術供与先であるChematur Engineering社は昨年パイロットプラントを完成させ、アミン製造工程からの廃液の分解実験を行った。この廃液はTOCとほぼ同量の窒素をふくんでおり、その濃度は15000ppmであった。このように高濃度の窒素を含む廃液をSCWOで扱うために、硝酸を反応器に注入することでアンモニアの分解を促進させる方法が取られた。硝酸塩を注入する方法は既に考案されていた

第1表 原汚泥の分析結果

Table 1 Analytical results of digested sludge

| parameter | pH  | COD    | SS     | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>3</sub> | Cl <sup>-</sup> |
|-----------|-----|--------|--------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Value     | 5.7 | 45 500 | 31 800 | 74              | 1 531            | 77               | 396             | 56              |

\* All values are shown in ppm except pH.

第2表 処理液の分析結果

Table 2 Effluent quality treated by SCWO

| parameter | pH  | TOC | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>3</sub> | Cl <sup>-</sup> |
|-----------|-----|-----|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Value     | 6.8 | 223 | 124             | 224              | 0                | 756             | 31              |

\* All values are shown in ppm except pH.

が<sup>7)</sup>、腐食性の強い硝酸を扱うことは技術的に困難であった。Chematur 社は的確な材料選定と制御技術を開発することで、硝酸注入方式による高濃度窒素含有廃液の分解処理に成功した。第3表にはこの実験の結果を示す。

### 3. 実用的 SCWO プロセスの評価

#### 3.1 超臨界水の物性変化

水は超臨界状態に移行するにつれて、誘電率やイオン積が大きく変化することが知られている。これと同時に、プラント設計上重要な比熱、粘度、熱伝導度、密度も大きく変化する。一例として水の比熱変化をコンピューターを用いて計算した。この結果を第3図に示す。臨界点付近において水は比熱が大きくなり、温度上昇のために大きなエネルギーを必要とするが、臨界点を超えるにつれて急速に比熱は減少する。これらの物性変化を考慮しない限り、機器の適切な設計は難しい。

第3表 Chematur 社によるアミン廃液の処理結果  
Table 3 Results from amine waste water treatment by Chematur Engineering

| parameter | NO <sub>2,3</sub> -N (in) | NO <sub>2,3</sub> -N (out) | NH <sub>4</sub> -N (in) | NH <sub>4</sub> -N (out) |
|-----------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Case 1    | 4 500                     | 15                         | 6 700                   | 0.2                      |
| Case 2    | 5 500                     | 36                         | 7 600                   | <0.05                    |
| Case 3    | 4 300                     | 8                          | 6 300                   | 63                       |

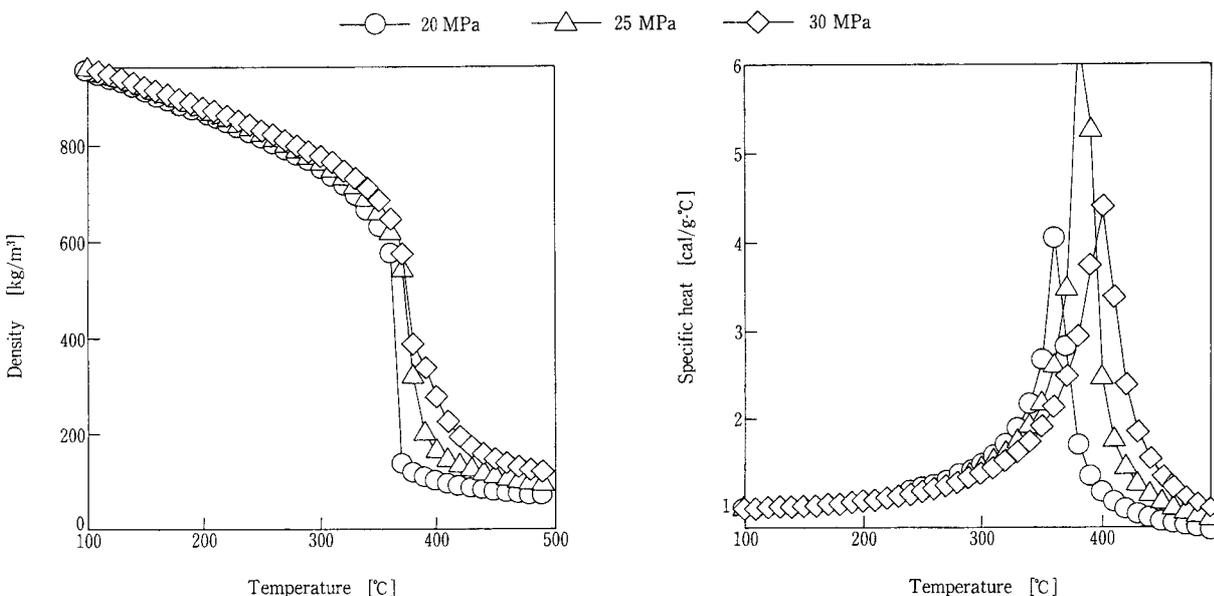
#### 3.2 モデルケースでの熱および物質収支計算

高温高压を必要とする SCWO には適切な熱・物質収支計算を行うことはプロセスの経済性を高めるために極めて重要である。そのため汚泥処理をモデルケースとして熱収支および物質収支を計算した。第4表に条件を示す。汚泥は下水処理施設の濃縮余剰汚泥として、一般的に知られている物性を代用した。第4図には簡略化したプロセスフローを、第5表には各収支を示す。

##### 3.2.1 熱収支

第5表に示された熱量には、熱交換器および反応器で発生する熱損失が考慮されている。ただしヒーターでの必要熱量については、個々のヒーター構造により熱効率が大きく異なる可能性があるため、理論的熱量のみを示した。

まず被処理液は酸化反応を開始するのに適当な温度まで加温する必要がある。加温は熱交換器と反応器の間に設置されたヒーターにより行い、最大加熱能力は $6.5 \times 10^6$  kJ/hr (180 kW) 必要であることがわかる。ヒーターで加えられた熱量は、反応器を通過後熱交換器にて回収されるため、効率の良い加熱が可能である。このケースのように汚泥濃度が10%あれば、一度酸化反応が開始されると補助燃料を必要とせず自発的に反応が進行する。ヒーター出力は理論上0となり、極めて熱経済性が高い。熱交換器の外側側を通過後の廃熱を回収する場合、 $1.4 \times 10^6$  kJ/hr 程度の熱量が利用可能であることが



第3図 水の物性変化  
Fig. 3 Changes of physical properties of water

分かる。実際の装置では、熱交換器、ヒーター、および廃熱ボイラーの大きさには強い相関関係があるため、各機器の汚れ係数と経済性を考慮して最適なサイジングを行う。

### 3.2.2 物質収支

このケースでは全体の流量が1 000 kg/hr であるため、乾燥汚泥換算の処理能力は100 kg/hr になる。その場合に必要酸素は165 kg/hr、冷却水（反応器の過熱を防ぐために反応器に注入される<sup>3)</sup>)は210 kg/hr 必要と計算された。また、廃熱をスチームとして回収する場合、約180℃のスチームならば発生量は520 kg/hr となった。

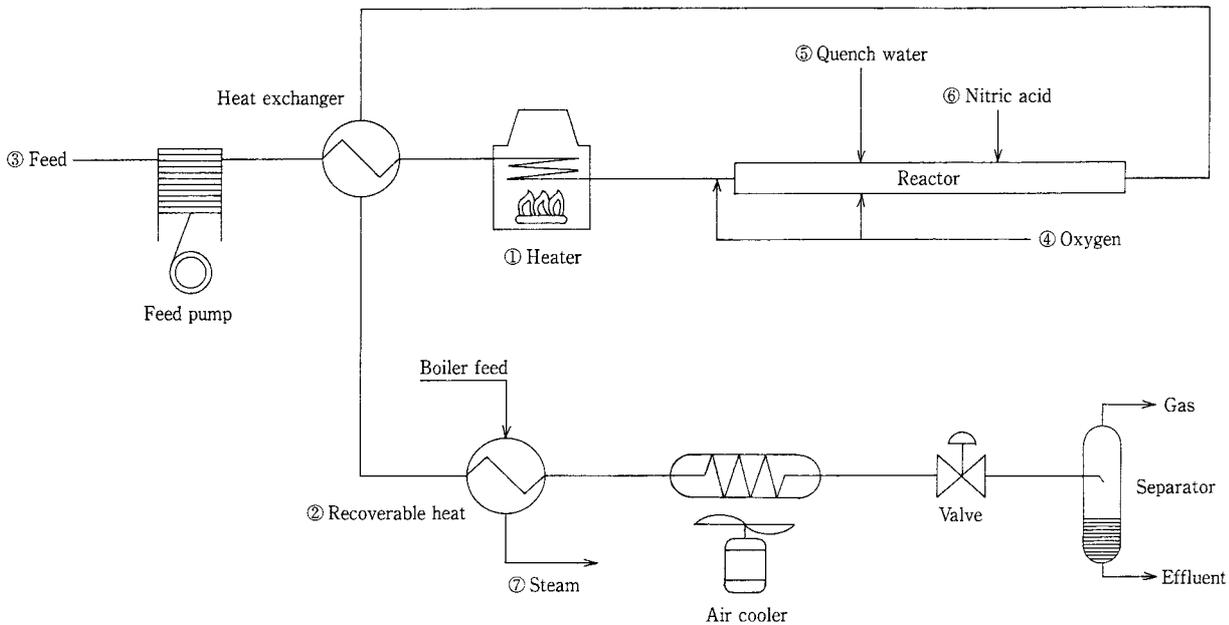
汚泥の種類と処理条件によっては、アンモニア分解のために硝酸（もしくは硝酸塩）を注入する必要がある。このケースで硝酸を注入する必要が生じたとすると、その注入量は21 kg/hr と計算された。

ただし硝酸の注入量は仮定による計算が難しいため、予備実験により決定されるべきである。

第4表 モデルケースの仮定条件

Table 4 Assumed conditions for model simulation

|              |                                 |         |    |
|--------------|---------------------------------|---------|----|
| [Feed]       | TSS (%)                         | 10      |    |
|              | TVS (% of TSS)                  | 80      |    |
|              | Compositions                    | C (wt%) | 53 |
|              |                                 | H (wt%) | 6  |
|              |                                 | N (wt%) | 10 |
| O (wt%)      |                                 | 28      |    |
| [SCWO Plant] | Plant flowrate (kg/hr)          | 1 000   |    |
|              | Operating temperature (°C)      | 600     |    |
|              | Operating pressure (MPa)        | 25      |    |
|              | Recovered steam pressure (kPa)  | 1 000   |    |
|              | Nitric acid concentration (wt%) | 68      |    |



Note : Each number corresponds to the number in the table 5.

第4図 プロセスフロー

Fig. 4 Simplified process flow for model case

第5表 計算結果

Table 5 Simulation results

| Number                                | ①                 | ②                        | ③            | ④              | ⑤                    | ⑥                   | ⑦             |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------|--------------|----------------|----------------------|---------------------|---------------|
| Parameter                             | Heater (kJ/hr)    | Recoverable heat (kJ/hr) | Feed (kg/hr) | Oxygen (kg/hr) | Quench water (kg/hr) | Nitric acid (kg/hr) | Steam (kg/hr) |
| 1) Pre-heat up                        | $6.5 \times 10^5$ | 0                        | 1 000        | 0              | 0                    | 0                   | 0             |
| 2) Oxidation without HNO <sub>3</sub> | 0                 | $1.4 \times 10^6$        | 1 000        | 165            | 210                  | 0                   | 520           |
| 3) Oxidation with HNO <sub>3</sub>    | 0                 | $1.5 \times 10^6$        | 1 000        | 165            | 235                  | 21                  | 550           |

### 3.3 前処理・後処理装置

SCWOの主要装置以外に、実際には前後処理の装置類が必要となる場合がある。汚泥処理の場合は遠心濃縮機など、含水率を調整するための装置が必要であろう。また、下水汚泥のように多量の粗大夾雑物が混入する場合はスクリーン等の前処理設備が必要である。後処理としては、処理液中の無機汚泥を脱水する装置、並びに脱塩、重金属除去装置等が必要に応じて付加されると考えられる。これらは基本的に汎用的な装置で対処可能と考えられ、前後処理のために特殊な装置を用いる必要性は低いと思われる。

## 4. 当社パイロットプラントの概要

当社が建設を進めているパイロットプラントは、前記したモデルケースでの熱収支・物質収支の計算結果、及びEWT社やChematur社の開発実績を基に、優れた処理能力と経済性を両立できるよう設計されている。主な仕様を次に示す。

### 4.1 処理能力

廃水処理能力は最大5 GPM (約1.1 m<sup>3</sup>/hr)であり、超臨界水酸化による廃水処理設備としては国内最大の処理能力を有する。また、広範囲の汚泥濃度(SS分2~10%)の廃水を処理できるよう基本設計されており、連続運転を行えば最大約2 dry-ton/dayの汚泥処理が可能である。

### 4.2 フロー

当社パイロットのフローは基本的に第4図に示されたものを採択した。廃水処理工程は大きく(1)廃水調整工程、(2)加圧・予熱工程、(3)反応工程、(4)冷却・減圧工程、(5)分離工程、の5つの工程に分けられ、次にその工程を順に説明する。

#### 4.2.1 廃水調整工程

反応器内の温度条件は供給される廃液に含まれる有機物濃度に大きく左右され、温度条件が変動することにより廃水の処理結果は大きく影響を受ける。よって、安定した廃水処理を行うには、反応器に供給される汚泥濃度の変動を極力抑え、均一な濃度で廃水を供給することが重要である。また、高濃度の下水汚泥はチクソトロピー性を示すため一般的なパドル翼による均一混合攪拌は難しい。そこで原料廃水槽の攪拌機には中・高粘度域にて高い攪拌性能を示すフルゾーン翼を採用し、均一濃度の下水汚泥を供給出来るよう考慮している。

#### 4.2.2 加圧・予熱工程

原料廃水槽にて濃度調整された廃水は高圧ポンプに供給され、一気に水の臨界圧力(220 kg/cm<sup>2</sup>)

以上に加圧される。加圧された廃水は後述する反応器から排出される高温処理水を利用して予熱するための二重管型熱交換器に送られ、反応開始に必要な臨界温度近傍にまで予熱される。ここで、第3図に示すように臨界温度を境に超臨界状態の水の密度は急激に減少するため、熱交換器後段では流速が急増して多大な圧力損失や伝熱管に対し激しいエロージョンを生じる恐れがある。そこで当熱交換器は後段の管径が前段よりも若干大きな構造になっており、後段の流速を落とすことで前述のような超臨界水熱交換器内での支障を低減できる工夫を施している<sup>8)</sup>。また当熱交換器は反応開始に必要な温度まで昇温できるように必要十分にサイジングされているが、伝熱面に生じるスケーリング状態や原料廃水の汚泥濃度によっては熱交換が不足または過剰になるケースが生じる。そこで、熱交換器を出た原料廃水は次段のトリムヒーターに送られ、所定の温度より低い場合は加熱、高い場合に冷却されて適切な反応開始温度に精度良くコントロールされる。

#### 4.2.3 反応工程

予熱された廃水は管型反応器に送られ、反応器内に酸素が吹き込まれて酸化分解反応が開始する。分解時に発生する熱で反応は促進されるが、高有機物濃度の廃水を処理する場合は反応器の設計温度を超える可能性がある。そこで、反応器には酸素及び冷却水の吹き込み口を数段に分けて設置するMulti-Stage方式<sup>9)</sup>を採用し、廃水濃度や反応開始温度に応じて分解に最適な温度条件を再現することを可能にした。また、前記したChematur社が開発した硝酸によるアンモニア分解促進技術の導入により、高濃度の窒素を含む廃水に対しても高い分解率を得ることが出来る。

#### 4.2.4 冷却・減圧工程

分解反応が完了した処理水は前記熱交換器のジャケット側に送られ原料廃水の予熱に用いられる。熱交換器を出た処理水はエアクーラーで十分に冷却された後、減圧バルブにて大気圧近くまで減圧され、更に水冷器にて常温まで冷却される。

#### 4.2.5 分離工程

冷却・減圧した処理水は気液分離槽にて二酸化炭素を主成分とする排ガスを分離する。排ガスは大気解放され、処理水は処理水タンクに一時的に保管された後に水質検査を行い、基準値をクリアすれば一般排水として下水道に放流される。

## 4.3 建設

SPパイロットプラントは当社研究所敷地内(神

戸市 西区) に建設され、2000年3月末に完成する予定である。

## む す び

SCWO を具体的な観点から論じるために、EWT 社および Chematur 社のパイロットプラントでの実験結果とそのエンジニアリング的考察を行った。またモデルケースを立て、SCWO に必要な熱量および物質量の一例を示した。さらに当社での建設を進めているパイロットプラントについて紹介した。

高温高压が必要な SCWO は、とすれば非現実的な装置として認識されやすい。その一因として、小型装置による研究が多数を占めるため、実用規模の装置については概念すら得にくいことが影響していると考えられる。引き続き研究開発により、変更や改良される部分もあるだろうが、本稿が SCWO

の実用的な装置とプロセスを把握する一助となれば幸いである。

## [参考文献]

- 1) 鈴木明, 水環境学会誌, Vol.15, No.12 (1992), p.862.
- 2) 新井邦夫, ぶんせき, (1998), p.175.
- 3) 三輪和也ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.1, (1998) p.11.
- 4) 後藤元信ほか, 化学工学, Vol.59, No.6 (1995), p.415.
- 5) 大場康久ほか, 第34回下水道研究発表会講演集, (1997), p.833.
- 6) 川尻斉ほか, 第34回下水道研究発表会講演集, (1997), p.61.
- 7) Gloyna E.F. et al, Wat. Sci. Tech, Vol.30, No.9 (1994), p.1.
- 8) 三輪和也ほか, 特許出願中

## 連絡先

三 輪 和 也 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室

TEL 078 - 992 - 6525

FAX 078 - 992 - 6504

E-mail k.miwa@pantec.co.jp

佐 伯 一 丸 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室  
次席研究員

TEL 078 - 992 - 6525

FAX 078 - 992 - 6504

E-mail k.saeki@pantec.co.jp

山 下 哲 生 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室

TEL 078 - 992 - 6525

FAX 078 - 992 - 6504

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

高 田 一 貴 技術開発本部  
(工学博士) 研究開発部  
第3研究室  
室長

TEL 078 - 992 - 6525

FAX 078 - 992 - 6504

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

空 利 之 技術開発本部  
研究開発部  
第3研究室  
主任研究員

TEL 078 - 992 - 6525

FAX 078 - 992 - 6504

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

## 浸出水副生塩リサイクル技術の開発 (その1)

The development of recycling salts from  
concentrated landfill leachate.



(技)研究開発部第2研究室  
中 井 寛  
Hiroshi Nakai  
新 開 敏 雄  
Toshio Shinkai

埋立地浸出水の逆浸透膜処理装置から排出される濃縮水処理方法の一つとして、濃縮水に含まれる塩類を精製し工業塩として再利用する方法が考えられる。この副生塩の再利用は、資源のリサイクル、または循環型社会を指向する時代のニーズに合った処理システムの構築を可能にするものとして技術確立が望まれている。

当社では、既に副生塩回収のための基礎実験を実施しており<sup>1)</sup>、その結果を基に、実証装置を製作し実験を開始しているので、本報にてその概要を紹介する。

Recycling salts for industrial use is one of the solutions for high salinity concentrate generated from RO membrane treatment of landfill leachate. The concept of recycling resources coincides with recent social demands and is expected by society to be accomplished.

Basic experimental test, previously reported, has proved to be effective for refining salts. Based on the experiments, we fabricated the demonstration facilities and we have started the test of refining the salts with it. This paper reports the outline of the demonstration facilities and the results of pre-testing.

### Key Words :

|         |                      |
|---------|----------------------|
| 埋立地浸出水  | Landfill leachate    |
| 逆浸透膜    | Reverse osmosis      |
| 濃縮水     | Concentrate          |
| 塩類      | Salts                |
| ダイオキシン類 | Dioxins              |
| 全有機炭素   | Total organic carbon |

## まえがき

主として焼却残渣が埋立処分される最終処分場からの浸出水は、逆浸透膜による高度処理が行われるケースが多くなったが、副生する少量の濃縮水には塩類の他にダイオキシン(以下 DXNs と略称する)や全有機炭素(以下 TOC と略称する)などが含まれ、この濃縮水処理対策が重要な課題となっている。

この濃縮水処理方法として固化法、埋立地返送法、有価物回収法等が考えられており、当社では種々の処理技術について検討を行っている<sup>1),2)</sup>

我々は有価物回収法の一つとして、濃縮水を蒸発乾燥して得られる副生塩を、更に加熱精製し、DXNs および TOC を分解した後、工業塩としてリサイクルするための実証装置を完成した。

この実証装置による実液運転に先立って並塩を用いた蒸発乾燥、加熱分解、冷却の各工程の運転を行い加熱精製器としての基本的な性能を有することが確認出来たので報告する。

## 1. 処理方法とその原理

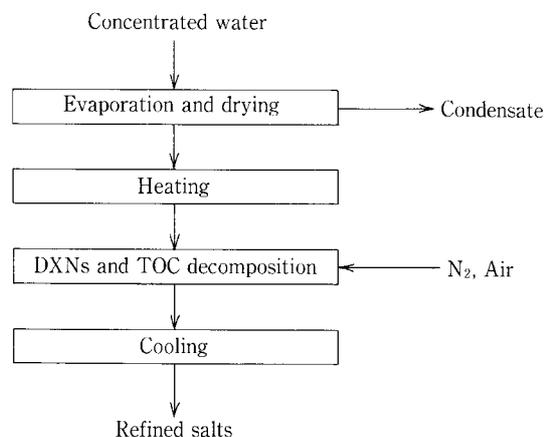
第1図は、濃縮水から精製塩を得るための工程図である。

DXNs の分解は乾燥塩を還元雰囲気を維持しながら300℃～500℃の温度域での加熱還元法(ハーゲンマイヤー法)により行われるが、この時塩類に含まれるNa, K, Mg, Caなどが触媒として働きDXNs の分解を促進する。

また、TOC の分解は空気を導入しながら高温酸化法により行う。

## 2. 実証装置の概要

濃縮水からの副生塩を精製塩として回収するための工程の進行は、前項で述べたように蒸発乾燥工程



第1図 工程図  
Fig. 1 Process diagram

→加熱工程→分解工程→冷却工程であるが、この時の内容物の温度変化は概念的に第2図のように表される。

通常、各工程の操作条件が異なる場合それぞれ効率を重視した専用機器を組み合わせる使用することが多いが、各処理工程のデータ収集が可能な小規模実証装置として全工程の処理を一個の容器内で行えるシステムを採用した。

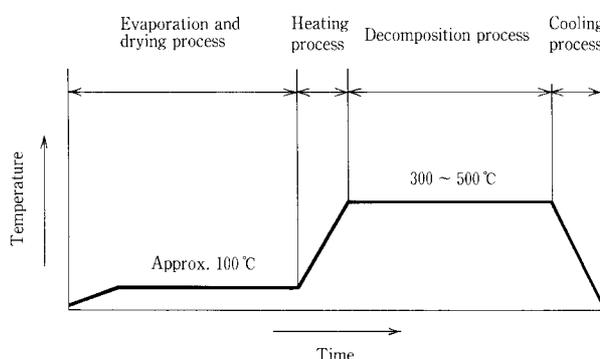
## 2.1 加熱精製器の仕様

次に主機器である加熱精製器の仕様を示す。

|          |                           |
|----------|---------------------------|
| 設計温度/圧力  | ; 500℃/大気圧                |
| 容器型式     | ; 横型円筒密閉式                 |
| 容器寸法     | ; Φ700*1000 L             |
| 容器空間容積   | ; 385 Lt                  |
| 見かけの伝熱面積 | ; 1.85 m <sup>2</sup>     |
| 加熱方式     | ; 熱風循環間接加熱式               |
| 攪拌方式     | ; ドラムおよびスクレーパーのダブルモーション方式 |

加熱精製器は、一連の工程が処理可能な多目的処理器として、次のような特長を有している。

- 1) 貫通する回転軸は、濃縮水や雰囲気ガスの供給、または蒸発ガスの排出が可能な中空構造であり、ロータリージョイントを介して固定配管に接続している。
- 2) 回転軸が蒸発ガスの排出管を兼ねているため、運転液位は軸位置より下方になる。  
液位低下による伝熱性能の低下はドラム回転により防止する。
- 3) 回転軸には正逆回転可能なスクレーパーを設け、



第2図 内容物の温度変化概念図  
Fig. 2 Schematic temperature mode for the contents

析出塩の掻き取りと精製塩の払い出しを行う。

4) 回転軸には温度センサーを設け、品温の連続測定を可能にした。

5) それぞれの工程の操作温度が広範囲にわたるため、固定ジャケットと回転ドラムとの伝熱媒体として燃焼ガスまたは空気を採用している。加熱は一部高温燃焼ガスを補給しながら燃焼ガスを循環させて行い、冷却はLPGの燃焼を止め、取り入れた常温空気で冷却の後ワンパスで放出して行く。

## 2.2 実証装置のフロー

第3図は2.1で述べた加熱精製器に熱風発生装置や排ガス処理設備および温度調節設備などを加えた実証装置の全体フローを示す。

また、写真1は、装置外観を示す。

装置は、ユニット化し3.2 m×3.5 m×2.6 mの寸法でコンパクトにまとめた。

## 2.3 実証装置の処理能力

実証装置における精製塩の最大運転充填量を90 kg (≒90 Lt)と想定した。これは容器内の乾燥充填率として約23%である。

浸出水原水及び逆浸透膜の濃縮水の成分は、サイト条件により若干のばらつきが考えられる。この場合、副生塩が上述のように約90 kgになるまで濃縮水の補給を繰り返しながら蒸発操作を継続する。

その後、乾燥工程を経て加熱分解工程に移行するのを標準的な運転手順として計画した。

第4図は浸出水原水の塩分濃度を1 w%とし逆浸透膜による濃縮水の塩分濃度を15 w%とした時の物質収支を例示したものである。塩分濃度が上記と仮定すれば、濃縮水水量600 kgを1日以内で処理出来れば最終処分場の浸出水発生量9トン/日に対応した副生塩処理能力を持つ実証装置であることを意味する。

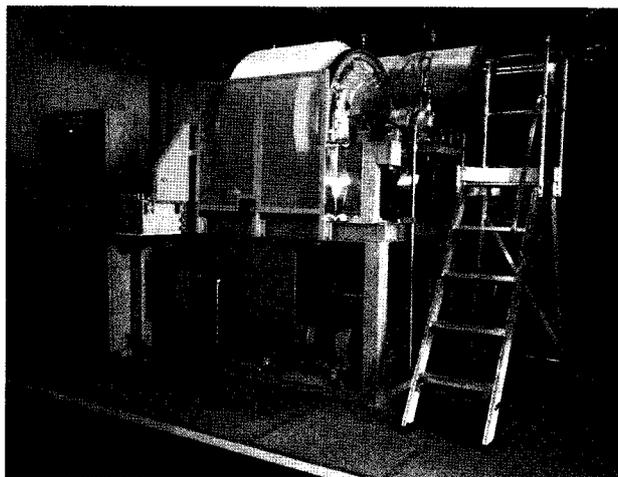
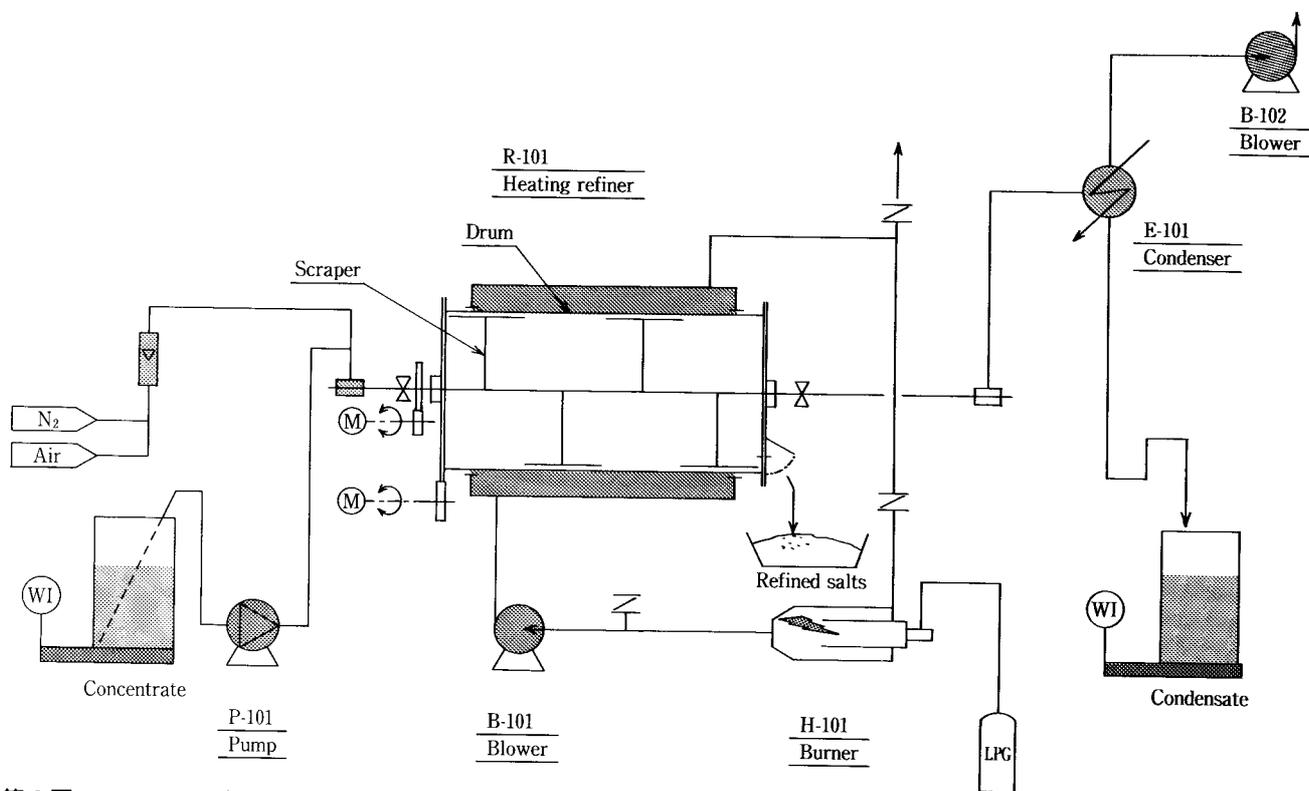


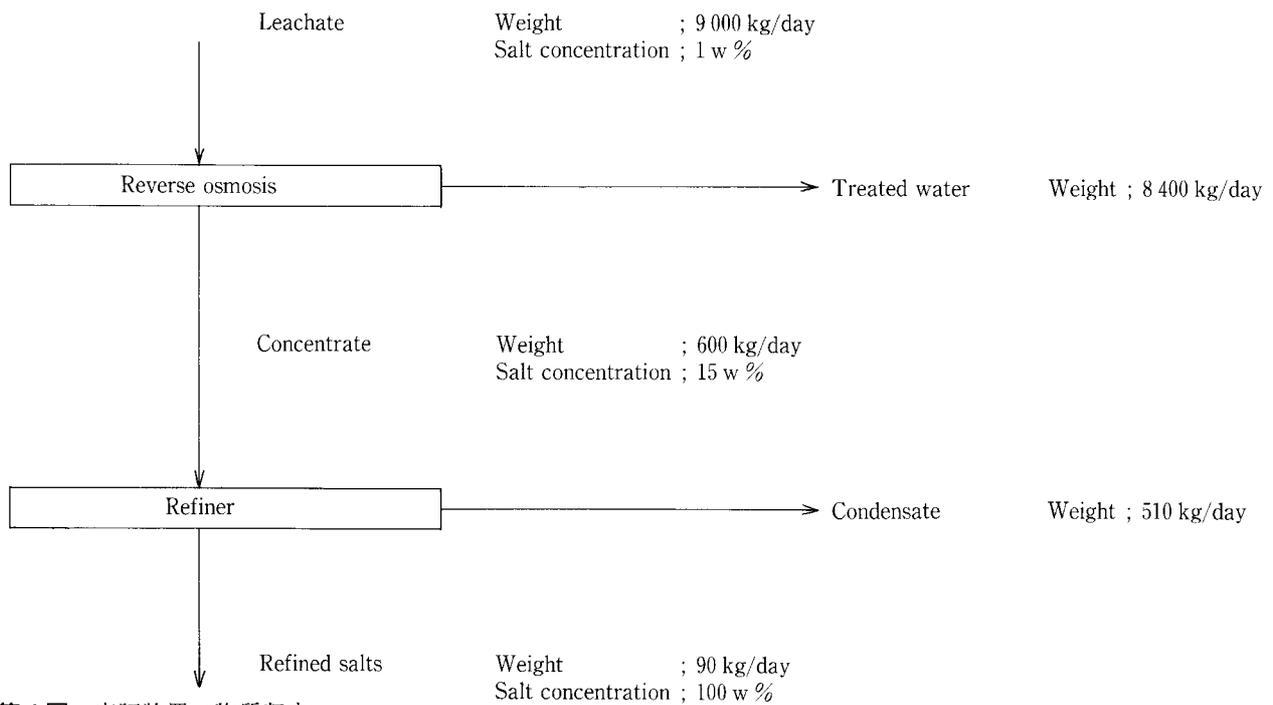
写真1 実証装置外観

Photo.1 Outside view of the demonstration facilities

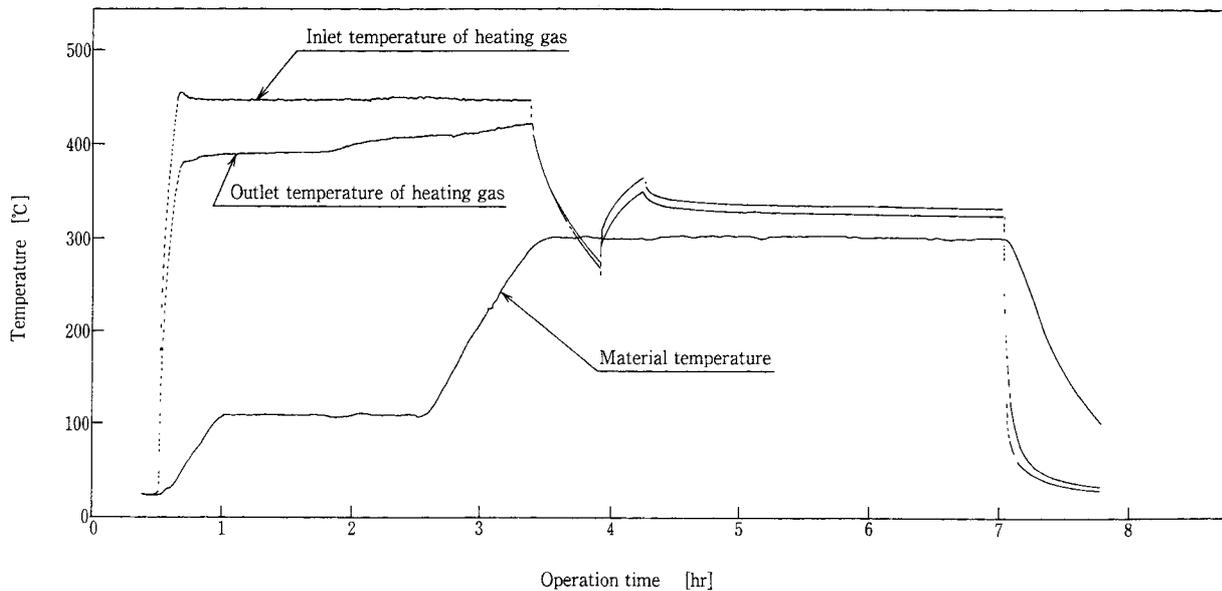


第3図 フローシート

Fig. 3 Flow diagram



第4図 実証装置の物質収支  
Fig. 4 Material balance for the demonstration facilities



第5図 運転事例  
Fig. 5 Operation sample

第1表 総括熱伝達係数  
Table 1 Overall coefficient of heat transfer Unit ; (Kcal/ m<sup>2</sup> hr °C)

| Evaporation and drying process |             | Heating process | Cooling process |
|--------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Sensible heat for liquid       | Evaporation |                 |                 |
| 54                             | 50          | 57              | 58              |

### 3. 実験の実施

#### 3.1 実験目的

実液運転に先立って模擬濃縮水を用いて、前述した各工程の温度パターンを模した運転を行い、伝熱性能、処理時間、還元雰囲気形成、析出塩の取り扱い等を確認し、伝熱性能や機械的特性が実際の濃縮水処理運転に適することの検証を目的とした。

#### 3.2 実験方法

実験には模擬濃縮水として、実際の濃縮水と同様な性状を有すると推定される並塩(NaCl 95%以上)の水溶液(濃度15w%)を用いた。

この模擬濃縮水の加熱精製器への仕込みから析出塩の取り出しまでの一連の操作を行い、温度データの入手と経過現象の観察記録を行った。

### 4. 実験結果と考察

#### 4.1 伝熱性能

第5図は、本実証装置による模擬濃縮水150kgの運転時間に対する加熱空気入り口温度、加熱空気出口温度、内容物温度の測定記録の一例である。

また、各工程の総括熱伝達係数の算出値を第1表に示す。

実際の濃縮水処理に於ける一連の工程の進行に伴い、伝熱性能に影響を与える可能性のある事項として、次を取り上げ実験にて確認した。

##### 1) 液位の影響

蒸発乾燥工程においては蒸発の進行に伴って液位が低下する。

加熱空気入り口温度を450℃に保って蒸発操作を行い凝縮水水量の推移より、ドラム内の液位と蒸発速度の関係を第6図にまとめたが、液面変動による伝熱性能への影響はほとんど認められないことがわかった。

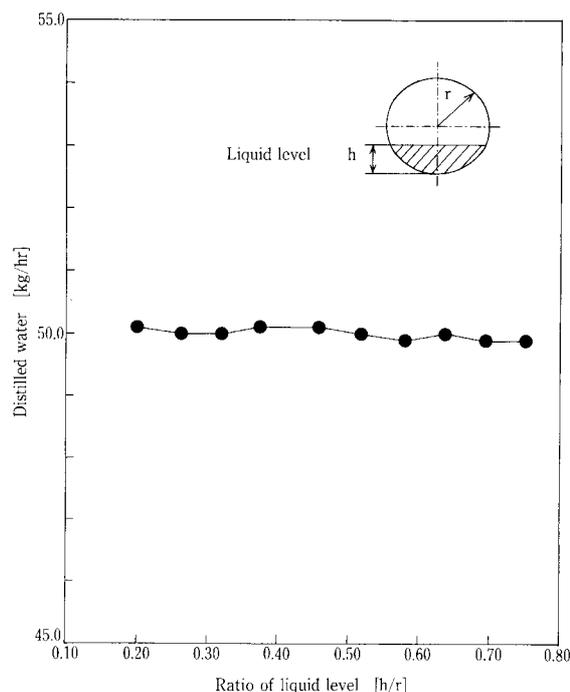
これは、ドラムが回転しているために、気相部のドラム内壁面が濡れ壁を形成しており有効伝熱面積が一定に保たれている結果と考えられる。

##### 2) ドラム回転数の影響

第2表に、顕熱変化として、加熱空気入り口温度を450℃に保って蒸発操作を行い模擬濃縮水を50℃から100℃まで昇温した場合のドラムの回転数と所要時間の関係を示す。また、第3表に、上記と同じ条件の加熱空気を用い模擬濃縮水の蒸発段階におけるドラムの回転数と蒸発速度の関係を示す。

両者ともドラム回転数の伝熱性能への影響はみられなかった。

特に顕熱変化に於いて、回転数や加熱温度の条



第6図 液位変化と凝縮水量

Fig. 6 Relationship between ratio of liquid level and distilled water

件によっては、気相部内壁面におけるドライスポット発生による伝熱性能低下を予想したが、少なくとも本器の回転数の範囲では伝熱性能の低下はなく、濡れ壁状態が健全に保たれていると推定する。

##### 3) ドラムとスクレーパーの回転数の組み合わせの影響

回転軸を固定し、ドラム回転のみにて運転することを通常の運転状態としているが、回転軸の回転を付加することにより、ドラム壁面近くを周回するスクレーパーによる伝熱性能の向上を期待したが第2表および第3表に見られるように差異はなかった。

燃焼ガスによる外面境界熱伝達係数が、全体の伝熱性能を支配していることが要因になっていると思われる。

##### 4) 蒸発工程後期の物性変化

第7図は、蒸発乾燥工程から加熱工程へ移行する過程における含水率と凝縮水水量の時間的变化を示す。

模擬濃縮水の含水率が30%近傍にて、グラフが屈曲し、蒸発速度の減少が認められる。この点は模擬濃縮水が液状からウェットケーキ状に変化し始める時点と考えられ、伝熱特性的には不安定さを有する過度的な段階と言える。

第 2 表 顕熱変化におけるドラム回転数またはスクレーパー回転数と昇温時間の関係

Table 2 Heat-up time with combination of drum and scraper rotation

Unit ; Time

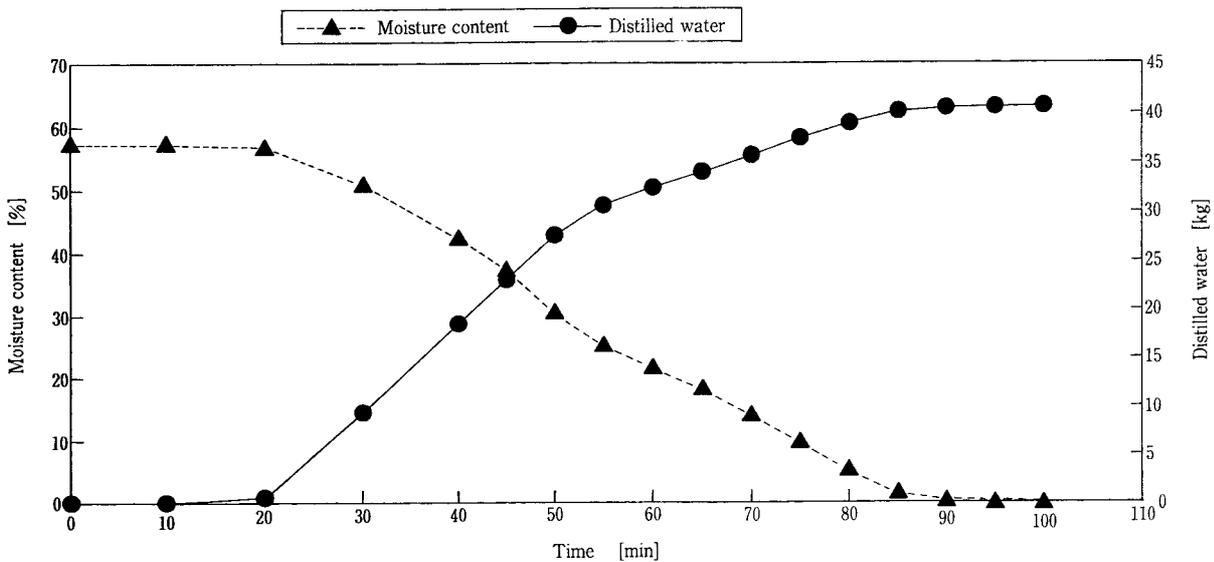
|      |         | Scraper |         |         |         |         |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|      |         | None    | 0.9 rpm | 1.7 rpm | 2.6 rpm | 3.4 rpm |
| Drum | 1.2 rpm | 15' 10" | 15' 20" | 15' 10" | 15' 10" | 15' 10" |
|      | 2.3 rpm | 15' 10" | 15' 0"  | 15' 10" | 15' 10" | 15' 10" |
|      | 3.5 rpm | 15' 20" | 15' 10" | 15' 0"  | 14' 50" | 14' 50" |
|      | 4.6 rpm | 15' 10" | 15' 0"  | 15' 0"  | 14' 50" | 14' 50" |

第 3 表 潜熱変化におけるドラム回転数またはスクレーパー回転数と蒸発速度の関係

Table 3 Distilled water with combination of drum and scraper rotation

Unit ; kg/hr

|      |         | Scraper |         |         |         |         |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|      |         | None    | 0.9 rpm | 1.7 rpm | 2.6 rpm | 3.4 rpm |
| Drum | 1.2 rpm | 54.1    | 54.0    | 54.0    | 54.1    | 54.1    |
|      | 2.3 rpm | 54.0    | 54.0    | 54.0    | 54.1    | 54.0    |
|      | 3.5 rpm | 54.1    | 54.0    | 54.1    | 54.1    | 54.1    |
|      | 4.6 rpm | 54.1    | 54.1    | 54.0    | 54.1    | 54.1    |



第 7 図 蒸発工程後期の含水率と蒸発量の関係

Fig. 7 Relationship between time and Moisture content, distilled water on evaporation process

5) 加熱工程に於ける塩の充填量の影響

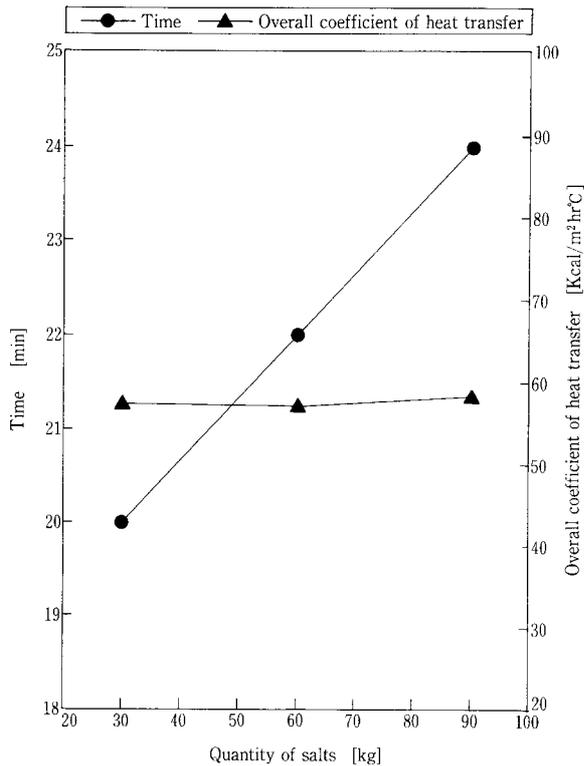
第 8 図は、加熱空気入り口温度を 450 °C に保って加熱操作を行い乾燥塩を 150 °C から 250 °C まで昇温したときの充填量と所要時間および総括熱伝達係数を示す。

充填量が 3 倍になっても加熱時間が約 20 % 程度の増加に止まっているのは、加熱系を構成する金属重量が約 800 kg と塩重量に比して多く、金

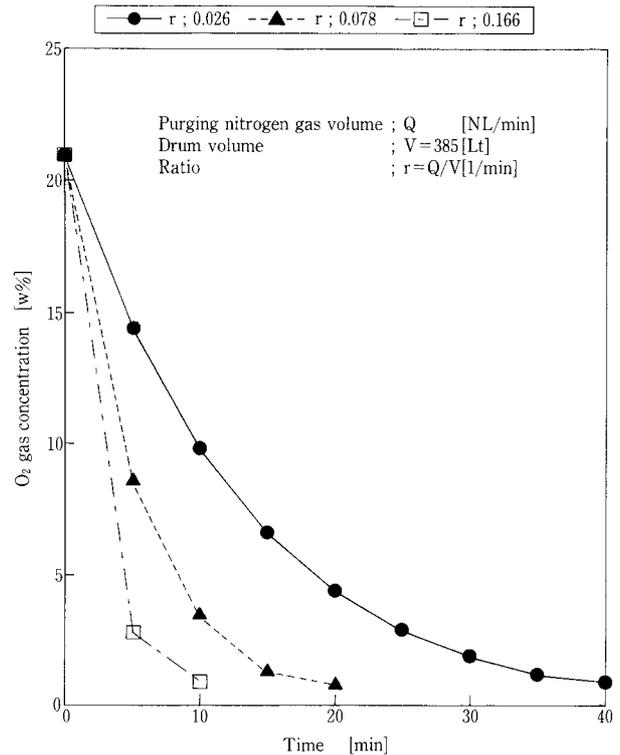
属加熱時間が運転時間の大部分を占めているためと思われる。

対象部位の金属使用量を減少させるのは伝熱性能改善に有効な方法の一つであると言える。

前述の結果により、模擬濃縮水から析出塩を精製する一連の工程での実験結果より、最も効率的な運転方法や伝熱性能に関わる周辺の情報を把握することが出来た。



第8図 加熱性能  
Fig. 8 Relationship between quantity of salts and time, overall coefficient of heat transfer



第9図 酸素濃度の推移  
Fig. 9 Relationship between purging time of N<sub>2</sub> gas and O<sub>2</sub> gas concentration

第4表 処理時間推定

Table 4 Estimated time of operation

Unit ; hr

|                    |        | Evaporation and drying process | Heating process | Decomposition process | Cooling process | Total time |
|--------------------|--------|--------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------------|
| Concentrated water | 150 kg | 3.4                            | 1.1             | 2.0                   | 1.2             | 7.7        |
|                    | 600 kg | 11.7                           | 1.9             | 2.0                   | 1.7             | 17.3       |

#### 4.2 還元雰囲気形成

DXNsを分解するために還元雰囲気を保つ必要がある。

第9図は、本実証装置にて、内部温度が450℃で運転中のドラム内に室温の窒素ガスを供給した時の排気ガス出口における酸素濃度の推移を示す。当データは、ドラム内を所定の還元性雰囲気を保つための、窒素ガスの供給量と所要時間の関係について本装置固有の傾向を示すものである。

#### 4.3 析出塩の取り出し

本実証装置により模擬濃縮水から析出した塩は、顆粒状の良好なものが得られた。

この析出塩の取り出しは、加熱精製器のドラム内に設置したスクレーパーの回転により行う。

排出量は析出塩90kgを約10分で排出でき、全体の約95%が排出できた。

器内に残存する析出塩は、次のバッチの濃縮水注入により溶解するため実運転の支障にならない。

#### 4.4 濃縮水処理能力の推定

前述の模擬濃縮水を用いた実験から伝熱性能や機械的特性が把握できた。

これを基に、実際の濃縮水の処理時間を推定する。

第4表は、加熱精製器の最大濃縮水水量150kgを受け入れて加熱精製し精製塩22.5kgの取り出しまで行うケースと、濃縮水水量600kgを一定の凝縮水が留出する都度数回に分けて補充し精製塩の取り出しまでを行うケースについて所用時間を表したものである。

両ケースとも分解工程の保持温度は450℃と仮定した。

本表に見られるように濃縮水水量が150kgから4倍の600kgとなっても処理時間は約2倍程度であり、後者が効率的な処理方法といえる。

また、前述の2, 3項で述べたように1日の処理能力として、浸出水発生量で9トンに対応する設備であることが推定出来る。

## む す び

我々は浸出水濃縮水の処理技術確立のため、実証装置を製作し、模擬濃縮水による実験を行い一連の工程における伝熱性能、機械的特性などのハンドリ

ング面等の基本的な情報を入手し、実際の濃縮水処理のための準備を終えた。

実際の濃縮水には多くの微量成分の含有が考えられ、処理操作において模擬濃縮水の知見がそのまま活用出来ないケースも考えられるが、今回の試験の結果を活用し、さらに発展させ実際の濃縮水の処理技術確立と実証を早期に実施したい。

## [参考文献]

- 1) 田路明宏ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.2（1998），p.50.
- 2) 小林俊幸ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.2（1998），p.61.

## 連絡先

中 井 寛 技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

E-mail hr.nakai@pantec.co.jp

新 開 敏 雄

技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室  
室長

TEL 078-992-6525

FAX 078-992-6504

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

# 分散配置型電力・水素供給 システムの経済性評価

Economical feasibility study on distributed load leveling  
system and hydrogen fueling station



(技) 研究開発部第1研究室  
多 井 勉  
Tsutomu Oi  
(技) 研究開発部第2研究室  
中 井 寛  
Hiroshi Nakai  
UC事業室  
廣 瀬 潤  
Jun Hirose

電力需要はコンピュータの利用拡大、エア・コンディショニングシステムの普及等に伴って着実に増加している。そして電力需要量は夏・冬と春・秋とでは大きな格差を生じている。特に夏季の暑い日の24時間においては大きな電力需要の格差が顕著である。このために発電設備の稼働時間が低下し、電力コストが高くなり、電力負荷平準化対策が要求されている。電力負荷平準化対策には低コスト電力の安定的供給という本来的意義に加えて省エネルギー、二酸化炭素の排出抑制といった意義もある。地球環境問題、化石燃料の枯渇問題を解決するためにクリーンエネルギー自動車の開発が進められている。これらの開発において究極の石油代替燃料として水素が位置付けられている。水素エネルギー導入のためにはインフラストラクチャーの整備とコスト低減が課題である。本報告では固体高分子電解質型水電解装置(HHOG)と固体高分子電解質型燃料電池を組み合わせた分散配置型電力負荷平準化システム、および燃料電池自動車用水素供給ステーションの経済性について評価した。なお本報告は1998年度に中部電力(株)電力技術研究所殿の委託を受けて行った「水素・酸素発生装置の燃料電池への適用に関する調査研究」の一部である。

The spread of computer and air-conditioning usage has increased the electricity demand. There is big difference between the electricity demand in the summer and winter and that in the spring and autumn. The difference of electricity demand in the hot summer's day is very big. This difference causes the operation time drop of generation plants and the rising of electricity cost. So it is necessary to level the load to generation plants. The load leveling is significant to save energy and reduce the carbon dioxide exhaust. The vehicles powered by clean energy is developed in order to solve the global warming and fossil fuel drain. The hydrogen is positioned as an ultimate fuel in these development. It is necessary to provide society with infrastructure for hydrogen and decrease the hydrogen cost in order to introduce the hydrogen energy. The economical feasibility study of load leveling system and hydrogen fueling station which consist of water electrolyzer and fuel cell using the proton exchange membranes is shown in this report. This study was done in the research commissioned by Chubu Electric Power Company in 1998.

## Key Words :

|                |   |
|----------------|---|
| 電力負荷平準化システム    | Electrical load leveling system                       |
| 水素エネルギー        | Hydrogen Energy                                       |
| 固体高分子電解質型水電解装置 | Water electrolyzer using the proton exchange membrane |
| 燃料電池           | Fuel cell   |
| 燃料電池自動車        | Fuel cell vehicle                                     |
| 水素供給ステーション     | Hydrogen fueling station                              |
| 経済性評価          | Economical feasibility study                          |

## まえがき

電気は使用しやすいエネルギーとして着実にその消費量は増加している。1980年と1996年の電力需要を比較すると、先進主要7カ国における総発電量は平均して、50%程度増加している。すなわちいずれの国においても、その国の生産水準、国民の生活水準を向上させていくために電力消費が増加している。

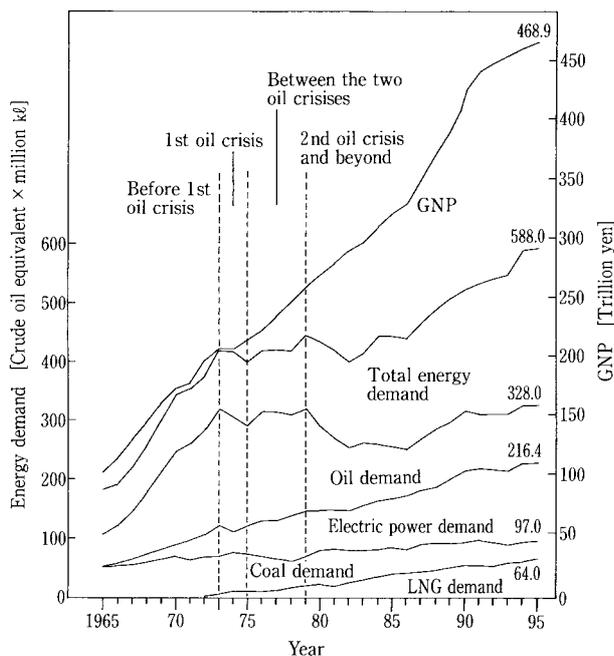
わが国のエネルギー需要は第1図に示すように1979年度に原油換算で4億4300万キロリットルのピークを示した。<sup>1)</sup> その後は第2次石油ショックを契機として省エネルギーが進んだことなどから、1982年度までは減少した。そして1983年度からは増加に転じたものの、過去の推移と比較すると低い伸び率になっている。これは主としてエネルギー多消費型産業からエネルギー寡消費型産業への産業構造の変革や省エネルギーの進展などによってなされたものである。エネルギー源別の需要動向では、石油需要の減少が顕著である反面、電力需要はコンピュータの利用拡大、エア・コンディショニングシステムの普及等に伴って着実に増加している。

わが国の月別に見た電力10社合計の電力需要量を第2図に示す。<sup>2)</sup> わが国の電力需要は1965年初頭までは1年間通じて、ほぼ一定した量の電気が消費されていた。しかし近年生活水準の向上、コンピュータの普及、冷暖房用機器の普及等により夏・冬と春・

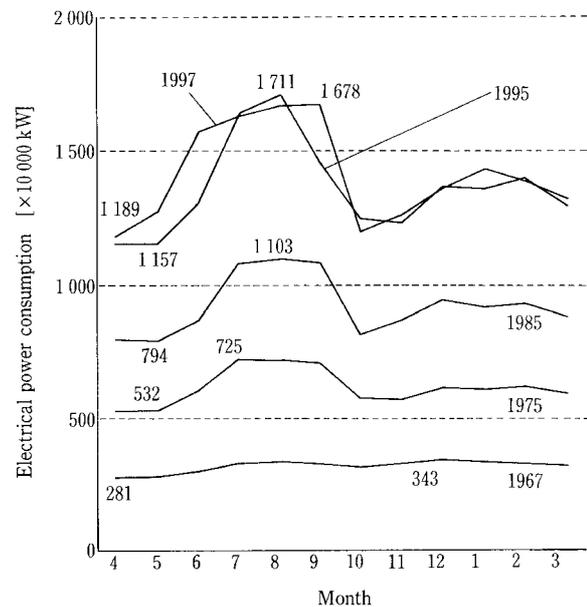
秋とでは大きな格差が生じて、電力需要量の曲線は第2図に示すように「ふたこぶらくだ」型になっている。

わが国の夏季の一日の電力需要を第3図に示す。<sup>3)</sup> 夏季の暑い日の24時間においても電力需要の格差は顕著である。午前から午後にかけて気温が上昇すると冷房用の電力需要が鰻登りになり、午後2時から3時にかけて、電力需要はピークになる。このピークと最も電力需要量が少ない未明時のボトムでは2倍以上の格差がある。

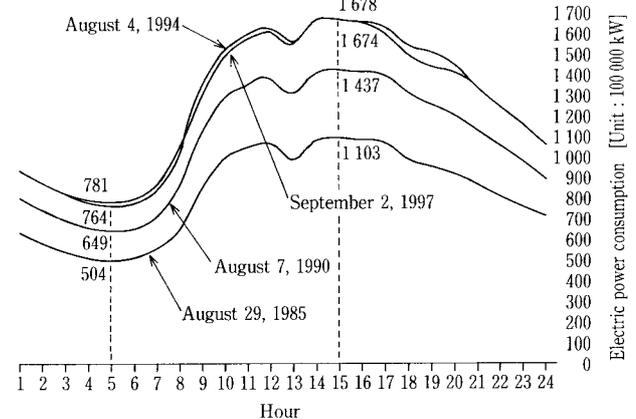
1997年12月のCOP3においてわが国は地球温暖化



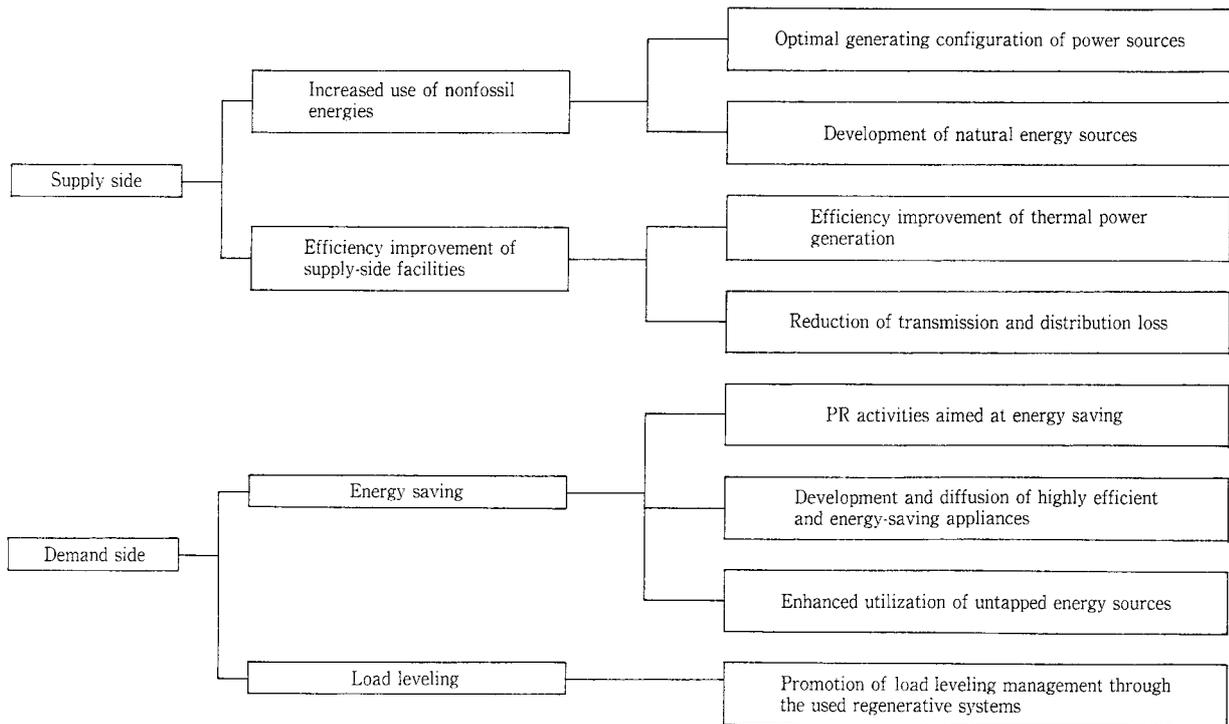
第1図 エネルギー需要とGNPの変化  
Fig. 1 Changes in energy demand and GNP



第2図 月別の電気使用量  
Fig. 2 Monthly electrical power consumption



第3図 1日の電気使用量  
Fig. 3 Daily electric power consumption



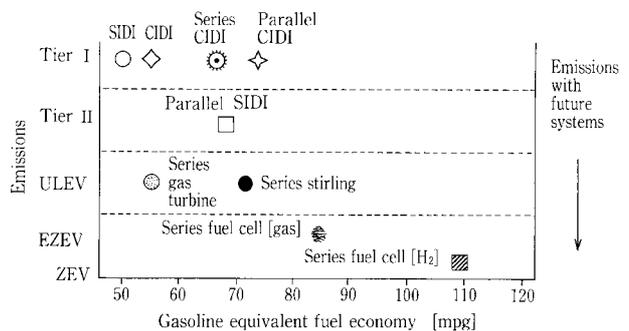
第4図 二酸化炭素排出抑制策  
Fig. 4 Carbon dioxide control measures

ガスを2008年から2012年において、1990年に比較して6%削減することが決められた。発電分野から排出されている二酸化炭素の割合がわが国全体の排出量の約30%であることを考えると電力分野への削減の期待は大きい。二酸化炭素の排出削減にあたっては総合的な対策が必要である。電気事業連合会では第4図に示す対策を考えている。<sup>3)</sup> それは「電力の供給面での対策」と「電力の使用面での対策」からなる。これらの対策の中に電力負荷平準化が含まれている

1994年12月16日、石油代替エネルギーの供給目標を達成するために新エネルギー導入大綱が制定された。この大綱の中で自動車関連分野ではクリーンエネルギー自動車の積極導入が決定された。クリーンエネルギー自動車の開発・導入の意義は、

- ・ 二酸化炭素等の地球温暖化ガスの排出削減
- ・ 石油代替エネルギーの開発
- ・ 都市の大気環境悪化への対応

等である。わが国においては財団法人自動車研究所が新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）より委託を受け、自動車会社と協力して1997年度から7カ年計画で「高効率クリーンエネルギー自動車の研究開発プロジェクト」が実施されている。<sup>4)</sup> また米国においても同様に産官学が一体となって



第5図 PNGV コンセプト車の排出ガスと燃料予測  
Fig. 5 Emissions and fuel economy of PNGV concept cars

PNGV プロジェクト（Partnership for a New Generation of Vehicles）が推進されている。<sup>5)</sup> 第5図に示すよう PNGV プロジェクトにおいては究極の石油代替燃料として水素を位置付けている。そして2011年の目標で、ガソリン相当で燃費が42 km / リットルの6人乗りセダン車を開発しようとしている。水素エネルギーは供給面のインフラストラクチャーとコストの点で制約があり、その実用化は2030年以降とも考えられている。しかし地球環境問題、化石燃料の枯渇問題を考えると、水素エネルギー

の供給・利用のための基盤を早急に築いていくことが必要である。<sup>6)</sup>

過去に電力負荷平準化に水電解技術を適用することが提案されている。安価な深夜電力を使って水電解により水素を発生させた場合の水素価格が試算されている。<sup>7)</sup> また深夜電力を用いて水電解し、発生した水素と酸素を貯蔵しておく。そしてこの水素と酸素を電力需要ピーク時にエンジン、または燃料電池に供給して発電するシステムについて解析されている。<sup>8),9)</sup> ピークロード用電力を供給する原子力発電所を想定し、そのオフピーク電力による水電解水素製造について検討されている。<sup>10)</sup> しかし将来の水電解装置と燃料電池の設備費を想定し、経済性を詳細に検討されている例が少ない。<sup>11)</sup> このような背景のもとに水電解装置と燃料電池を組み合わせた分散配置型電力負荷平準化システム、および燃料電池自動車用水素供給システムの経済性を評価した。

## 1. 電力負荷平準化

### 1.1 電力負荷平準化の意義

我々の生活の中で電気エネルギーはスイッチを入れるだけでいつでも使用できる非常に便利なエネルギーである。しかし電気エネルギーは大量に貯蔵できないため、供給者は常に需要がどこまで増加するかを予想し、最大需要に対しても供給できるような発電設備を用意しておかなければならない。

電気設備で実際に使用される電力を負荷と呼ぶ。この電力のある期間における平均電力の最大電力に対する比率を負荷率といい、一般に次式のように定義される。

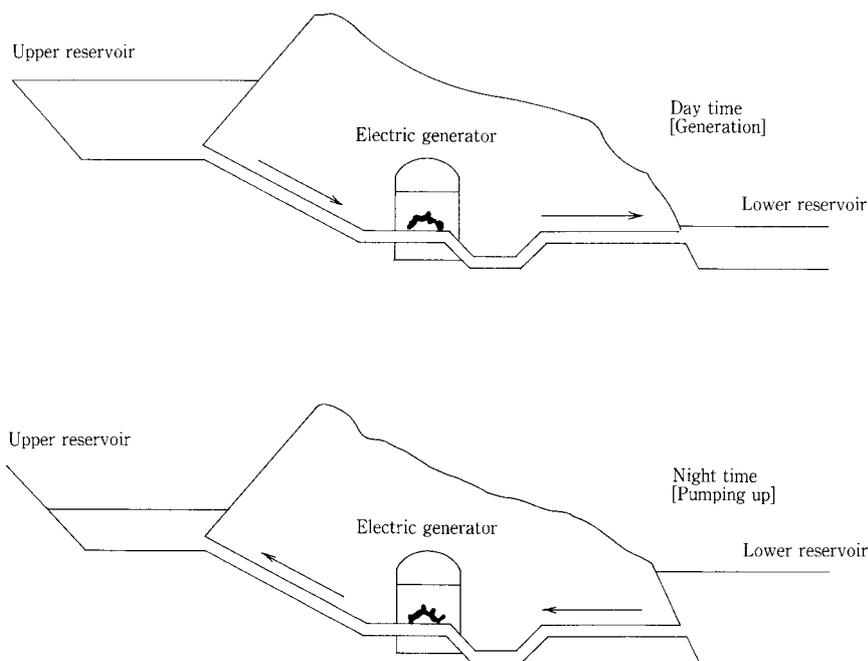
$$\text{負荷率} = \text{平均電力} / \text{最大電力} \times 100 \quad (1)$$

発電設備の稼働時間が低下する、すなわち負荷率が低下すると固定費が高くなり、電力コストが上昇する。「電力負荷平準化が今後の電力供給の安定確保、および電力供給コスト低減のために不可欠である」との認識のもとに1997年から官民をあげて、電力負荷平準化対策に取り組まれている。<sup>12)</sup> 電力負荷平準化対策の意義は低コストの電力の安定的供給という本来的意義に加えて省エネルギー、二酸化炭素の排出抑制といった意義もある。負荷率を1%改善すると、二酸化炭素を20~30万トン炭素換算/年削減できる効果がある。

### 1.2 電力負荷平準化の方法<sup>13)</sup>

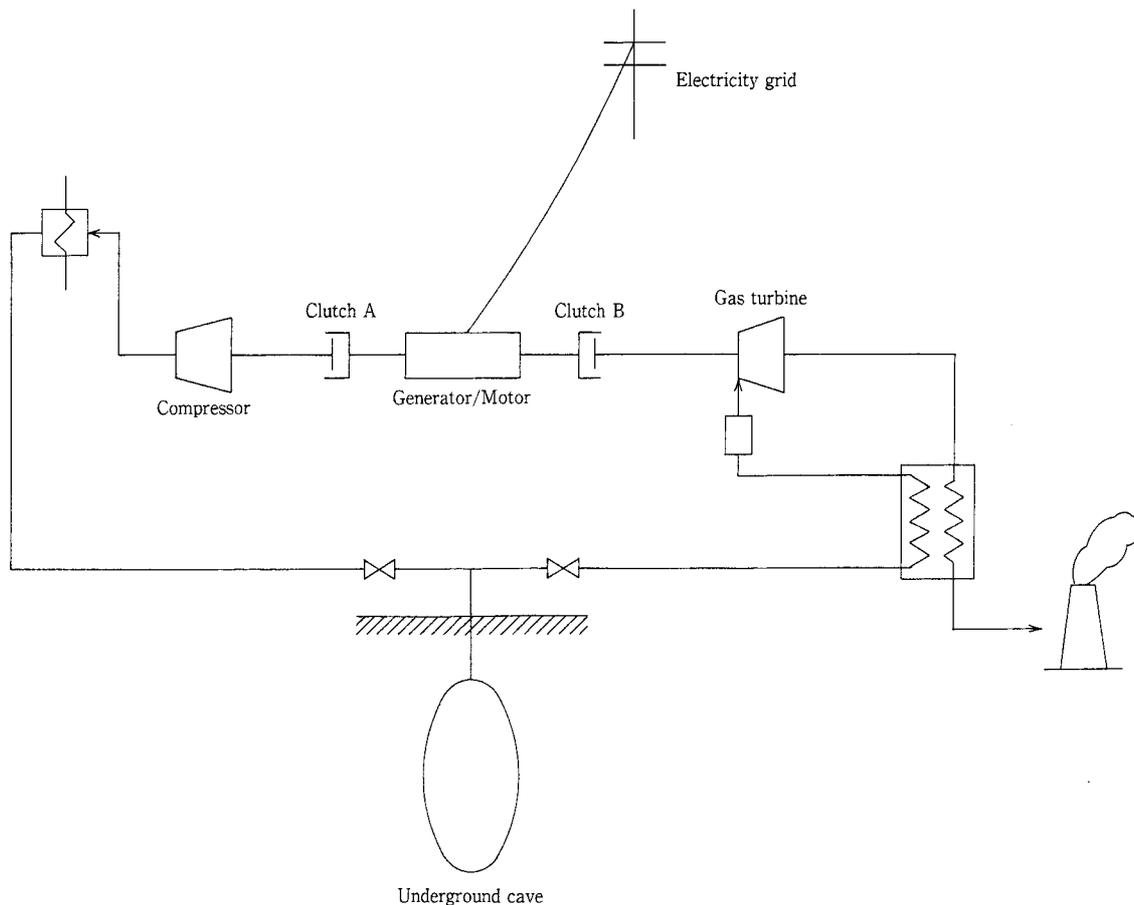
#### (1) 揚水発電

揚水発電を第6図に示す。発電所の上部と下部に貯水池（上池、下池）を設ける。夜間、休日等の電力需要が低下した時に余剰電力により水を下部池から上部池に汲み上げる。そして電力需要のピーク時に上池から下池に水を流して、発電する



第6図 揚水発電システム

Fig. 6 Pumped-storage hydroelectric generation system



第7図 圧縮空気貯蔵ガスタービンシステム  
Fig. 7 Compressed air energy storage and gas turbine system

方式である。水の汲み上げ時のポンプと発電時の水車、ポンプ駆動用モーターと発電機はそれぞれ同一のものを使用するのが普通である。我が国では1960年代に入って、大容量可逆式水車技術等が進み、現在では出力100万 kW を越える揚水発電所がいくつも建設され、稼働している。

(2) 圧縮空気貯蔵ガスタービンシステム

このシステムは深夜、休日の電力需要が低下した時に余剰電力により圧縮空気をつくり、それを地下空洞に貯蔵しておく。昼間の電力需要のピーク時にはこの圧縮空気を取り出して、燃料とともに燃焼させて、ガスタービンを回転させて発電するシステムである。

第7図に圧縮空気貯蔵ガスタービンシステムを示す。電力需要オフピーク時にはクラッチ A を接続して、系統から得られる電力でモーターを回転し、空気を高圧圧縮する。そして高圧空気を地下空洞に貯蔵する。電力需要のピーク時にはクラッチ A を切って、クラッチ B を接続する。そして

貯蔵しておいた圧縮空気を再生器で加熱した後、燃料とともに燃焼させる。そしてガスタービンを回転させて、発電する。本システムでは気密性、安定性に優れ、経済的に掘削の行える圧縮空気貯蔵空洞が必要である。岩塩層内にこのような地下空洞が得られる欧米では実用化されている。しかし日本では軟弱な地盤の点から、本システムは導入されていない。

(3) 超電導マグネットエネルギー貯蔵システム

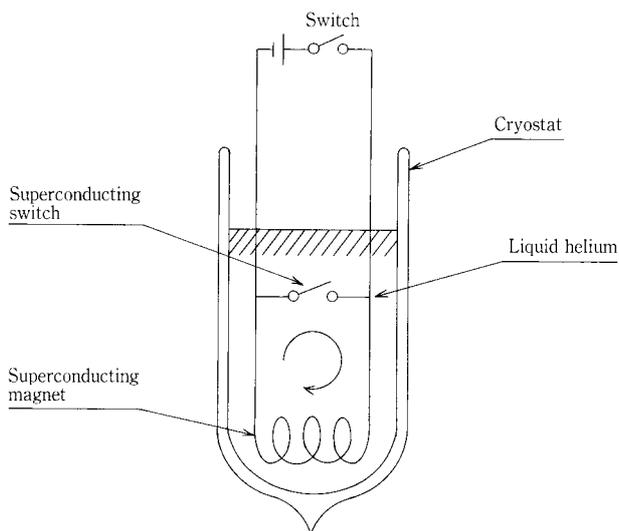
第8図にエネルギー貯蔵の原理を示す。超電導マグネットを液体ヘリウムで冷却し、スイッチを閉じる。そして所定の電流を通電した後に電気抵抗がゼロの超電導スイッチで超電導マグネットの両端を短絡する。このとき超電導マグネットと超電導スイッチから回路の全抵抗を R、インダクタンスを L とするとこの回路の電流の減衰時定数  $\tau$  は次のとおりになる。

$$\tau = L/R \quad (2)$$

R がゼロであるならば $\tau$ は無限大となり、電源を超電導マグネットから分離したのちも超電導マグネット内を電流は流れ続ける。超電導マグネットを流れる電流をIとすると超電導コイルには  $LI^2/2$  のエネルギーが貯蔵される。電流が減衰しないかぎり、このエネルギーは一定に保存される。本システムを大型化するためにはマグネット技術、マグネット保護技術、極低温冷凍技術等の開発とコスト低減の解決すべき課題があり、まだ実用化されていない。

(4) 電池エネルギー貯蔵システム

かつては電池はスケールメリットは小さいと言われていた。しかし近年ナトリウム—硫黄電池のような高効率の二次電池が開発されて、変電所等に設置される分散配置型として使用されようとして



第 8 図 超電導磁石によるエネルギー貯蔵の原理  
Fig. 8 Principle of the superconducting magnetic energy storage system

ている。このシステムでは深夜、休日の電力需要が低下した時に余剰電力を交流から直流に変換して、電池に貯蔵する。昼間の電力需要のピーク時には貯蔵された直流を交流に変換して、需要家に送る。

(5) 氷蓄熱システム

電力エネルギーを熱エネルギーとして貯蔵するシステムとして氷蓄熱システムがある。このシステムでは深夜の電力需要が低下した時に余剰電力により氷を作り、貯蔵しておく。昼間の電力需要のピーク時には貯蔵した氷を溶かして、冷房に使用する。

2. 水素エネルギーを用いた電力負荷平準化システム

2.1 電力負荷平準化システムの基本仕様

電力負荷平準化システムの基本仕様を第 1 表に示す。水電解装置の水素発生能力を次のように決定した。

水素の標準状態における高位発熱量

$$3\,050 \text{ kcal/Nm}^3 = 3\,547 \text{ Wh/Nm}^3$$

発電効率 55 %

6 時間水電解し、3 時間発電する。

燃料電池の発電能力1 000 kW あたりの水電解装置の水素発生能力は次のようになる

$$\text{水素発生能力} = (1\,000 \times 10^3 \text{ W} \times 3 \text{ h}) \div (0.55 \times 3\,547 \text{ Wh/Nm}^3 \times 6 \text{ h}) = 256 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (3)$$

14 % の余裕を見て、燃料電池の発電能力1 000 kW あたり292 Nm<sup>3</sup>/h とする。配置する燃料電池の発電能力を2 400 kW とすると、水電解装置の水素発生能力は700 Nm<sup>3</sup>/h、酸素発生能力は350 Nm<sup>3</sup>/h となる。それに伴って水素貯蔵量は4 000 Nm<sup>3</sup>、酸素貯蔵量は2 000 Nm<sup>3</sup> となる。

第 1 表 分散配置型電力負荷平準化システムの仕様  
Table 1 Specifications of distributed load leveling system

|              |                          |                    |                           |
|--------------|--------------------------|--------------------|---------------------------|
| HHOG         | Hydrogen generation rate | Nm <sup>3</sup> /h | 700                       |
|              | Oxygen generation rate   | Nm <sup>3</sup> /h | 350                       |
|              | Operation time           | —                  | 23:00~5:00 (6 hours/day)  |
| Storage tank | Hydrogen storage volume  | Nm <sup>3</sup>    | 4 000                     |
|              | Oxygen storage volume    | Nm <sup>3</sup>    | 2 000                     |
| Fuel cell    | Output                   | kW                 | 2 400                     |
|              | Operation time           | —                  | 13:00~16:00 (3 hours/day) |

## 2.2 水電解装置

水電解装置には次のものがある。

### (1) アルカリ水電解装置

現在商用に運転されている水電解装置の大部分はアルカリ水電解装置である。KOHを電解質として純水に25%程度添加し、水電解する。固体高分子電解質型水電解装置と比較すると電解電流密度が低いにもかかわらず、エネルギー効率は高くない。電解電流密度が低いから、固体高分子電解質型水電解装置と比較して装置が大きい。

### (2) 固体高分子電解質型水電解装置

分散配置型電力負荷平準化システムは都市近郊に配置されることから水電解装置にはコンパクトであることが要求される。また深夜のみ水電解するため低温で作動し、即座に水電解を開始することが要求される。固体高分子電解質型水電解装置は電流密度（固体高分子電解質膜の単位面積当たりの電解電流）が高く、100℃以下の低温で作動する等の特徴がある。また水電解装置と燃料電池を一体化した可逆型燃料電池が将来可能になる。これらのことから今回の経済性評価では固体高分子電解質型燃料電池を取り上げた。詳細は後述する。

### (3) 固体酸化物電解質型水電解装置

イットリアで安定化したジルコニアを酸素イオン導電体として利用する、運転温度が1000℃程度の高温水蒸気電解装置である。現段階では電解質、電極の製法、接続材料などに技術的課題を抱えている。将来核熱水蒸気などによる安定した高温熱源が確保できるようになれば、高効率水電解装置として期待できる。

## 2.3 燃料電池<sup>14)</sup>

燃料電池は水素と酸素を電気化学的に反応させて電気を発生させる発電装置である。使用する電解質の種類によって、第2表に示すようにリン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子電解質型等に分類できる。発電効率が40~60%と高く、オンサイト設置、コージェネレーション使用としても適していることから、省エネルギー効果が高い。また水素を発生させるもととなる燃料として天然ガス、メタノール、石炭ガスなどが使用でき、石油代替エネルギーの利用促進になる。さらに燃料電池は硫黄酸化物、窒素酸化物の排出量が極めて少ないこと、発電部に回転体を使用していないため振動音が小さいなど環境上の立地制約条件が少ない。また建設工期も短いなどの利点がある。

分散配置型電力負荷平準化システムは都市近郊に配置されることから燃料電池にはコンパクトであることが要求される。また電力需要ピーク時のみ発電することから低温で作動し、即座に発電を開始することが要求される。固体高分子電解質型燃料電池には電力密度（電池の単位面積当たりの発生電力）が高く、100℃以下の低温で作動する等の特徴がある。また現在自動車の駆動用として固体高分子電解質型燃料電池が開発されている。そして自動車メーカーは来世紀初頭に燃料電池自動車を販売すると新聞発表している。多数の乗用車に固体高分子電解質型燃料電池が使用されると、大量生産の効果により固体高分子電解質型燃料電池の価格が下がると期待されている。これらのことから今回の経済性評価では固体高分子電解質型燃料電池を取り上げた。

第2表 燃料電池の分類

Table 2 Fuel cell categories

|                               | Phosphoric acid type                 | Molten carbonate type   | Solid oxide type  | Polymer electrolyte type                        |
|-------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|
| Electrolyte                   | Phosphoric acid                      | Carbonate   | Yttria-stabilized zirconia  | Proton exchange membrane                        |
| Charge carrier in electrolyte | H <sup>+</sup>                       | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | O <sup>2-</sup>   | H <sup>+</sup>                                  |
| Operation temperature         | 200℃                                 | 600~700℃  | 1000℃   | 80℃   |
| Fuel                          | Hydrogen<br>Hydrocarbon-reformed gas | Hydrogen, Carbon oxide<br>Hydrocarbon<br>Hydrocarbon-reformed gas     | Hydrogen, Carbon oxide<br>Hydrocarbon<br>Hydrocarbon-reformed gas     | Hydrogen<br>Hydrocarbon-reformed gas            |
| Features                      | Close to commercialization           | High efficiency, Wide use of fuels, Possibility of internal reforming | High efficiency, Wide use of fuels, Possibility of internal reforming | High efficiency<br>Used for electrical vehicles |
| Power generation efficiency   | 40~45%                               | 45~60%  | 50~60%  | ~60%  |
| Cell materials                | Carbon                               | Nickel, Stainless steel   | Ceramics  | Carbon  |

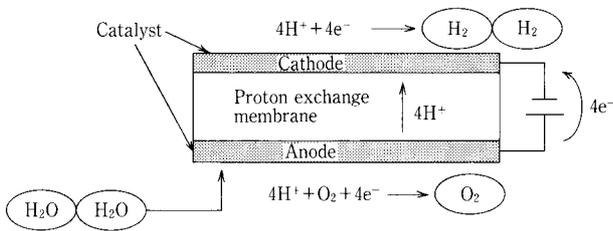
## 2.4 固体高分子電解質型水電解装置

固体高分子電解質膜を使った水電解装置は1970年代に米国において宇宙船、潜水艦等の生命維持装置として開発されたのが最初である。<sup>15)</sup> 水素をエネルギーとして利用する技術開発が石油危機を契機に1974年以降通産省工業技術院大阪工業技術研究所において開始された。<sup>16)</sup> 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。新エネルギー・産業技術総合開発機構の「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型水電解装置を組み合わせる技術の開発がなされている。<sup>17)</sup>

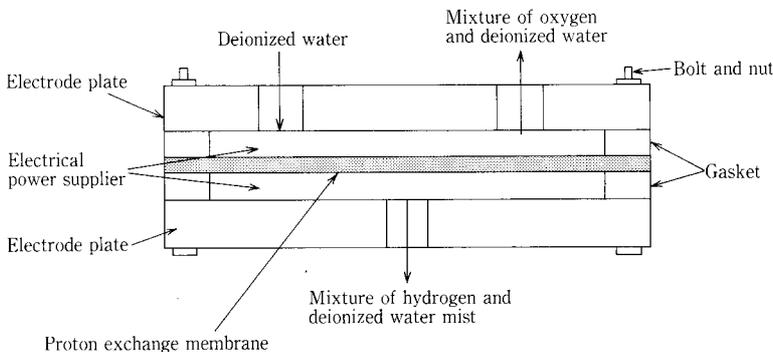
当社では数十 Nm<sup>3</sup>/h 規模の水素発生能力のある固体高分子電解質膜を使った水電解装置 (以下 HHOG [High purity Hydrogen and Oxygen Generator] と呼ぶ) を商品化し、半導体工業、化学工業、発電所等に納入してきた。<sup>18),19),20)</sup>

### (1) 水電解の原理

HHOG におけるガス発生の原理を第9図に示す。固体高分子電解質膜は第10図に示す構造の

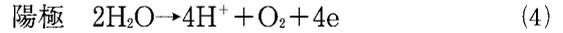


第9図 ガス発生の原理  
Fig. 9 Principle of gas generation



第11図 電解セルの構造  
Fig.11 Structure of electrochemical cell

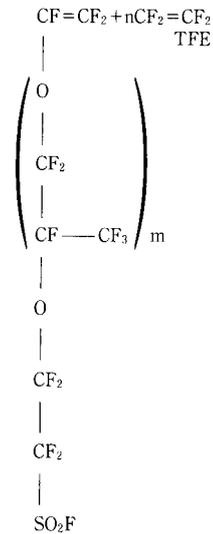
ルホン酸基を持ち、プロトン伝導性のあるフッ素系カチオン交換樹脂である。電解電圧を下げるために白金族金属の電解触媒が固体高分子電解質膜の両面に接合されている。純水を固体高分子電解質膜の陽極側に供給し、固体高分子電解質膜の両極に直流電流を通電する。純水は次式に従って、電気分解される。



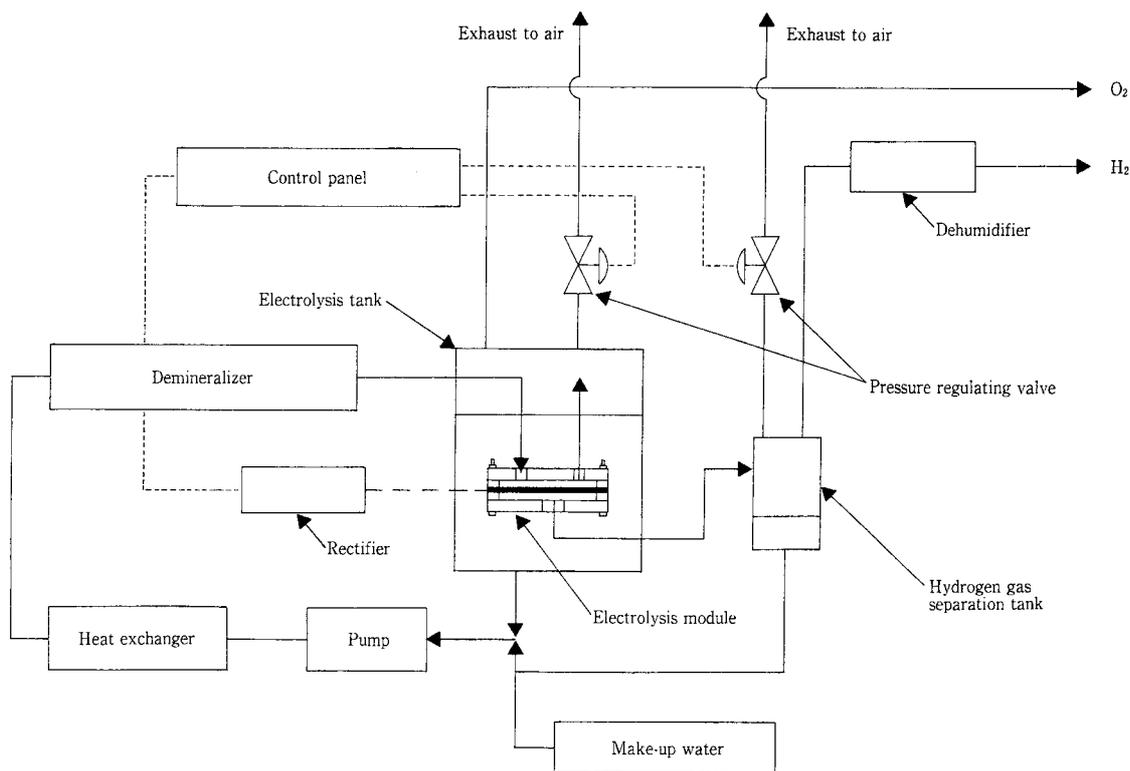
酸素が陽極側に発生する。陽極側に発生したプロトンが固体高分子電解質膜中を移動して、陰極側で電子と結合する。そして水素になる。結果として次の式に従って、水は水素と酸素に電気分解される。



水を電気分解する電解セルは第11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、ガスケッ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



第10図 固体高分子電解質膜 (フッ素系イオン交換膜) の構造  
Fig.10 Structure of proton exchange membrane (Perfluoro-sulfonic acid polymer membrane)



第12図 HHOGのフローダイアグラム  
Fig.12 Flow diagram of HHOG

するポートが設けられている。水素発生量に併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11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) HHOGのフローダイアグラム

水素発生圧力が  $4 \text{ kg/cm}^2$  をこえる高圧型 HHOG のフローダイアグラムを第12図に示す。高圧型 HHOG は電解モジュール、電解タンク、水素ガス分離タンク、除湿器、整流器、コントロールパネルから構成されている。電解モジュールは電解タンク中の純水中に浸漬されている。純水は循環ポンプによって電解モジュールの陽極に供給される。純水は電解モジュールにおいて電解される。電解モジュールの陰極は水素ガス分離タンクに接続されている。水素に含まれている純水は水素ガス分離タンクにて分離される。酸素は電解タンクにて純水と分離される。

陽極に供給される純水の一部が電気分解される。残りの純水は電解モジュールの冷却に使用される。純水は循環ポンプによって循環される。HHOG は閉鎖系になっていて、外部への純水の放出はない。電解タンク中の純水温度は電解モジュールの発熱

によって上昇する。熱交換器によってこの熱は取り除かれ、電解に適した純水温度に保持される。

イオン交換樹脂が HHOG に取り付けられている。電解タンク、水素ガス分離タンク、熱交換器、配管等はオーステナイト系ステンレス鋼で製作されており、これらの内面は電解研磨等の洗浄処理がなされている。この洗浄処理によってステンレス鋼表面からの金属成分の溶出が少なくされている。またイオン交換樹脂によっても水質は一定に保たれる。

電解モジュールの陽極側圧力は電解タンクの圧力と同じである。水素側と酸素側の圧力差を常に一定に保つことによって原理的には電解タンクの耐圧まで水素、酸素の発生圧力を高めることが可能である。

水素発生圧力が  $4 \text{ kg/cm}^2$  以下の低圧型 HHOG では電解モジュールは大気空間に設置される。そして電解モジュールの陽極側の出口側に酸素分離タンク（循環水気液分離タンク）を設ける。

## 2.5 水素・酸素の貯蔵方法

深夜電力を用いて HHOG により発生させた水素、および酸素を昼間の電力負荷ピーク時に燃料電池に供給するためには、一時的に発生ガスを貯蔵する必

要がある。貯蔵方法には以下のような方法がある。

(1) 圧縮ガス

ガスの最も一般的な貯蔵方法である。大きく分類して、タンク方式と高圧容器方式がある。タンクは通常、球形、もしくは円筒形のものが使用され、大容量のガス貯蔵に向いている。大容量のタンクは一般的に現地施工で組み立てられる。高圧貯蔵用ではタンクの肉厚が厚くなるため、製作時、溶接による歪みを取り除く焼純が必要になる。これらの点から製作時における焼純が必要でないタンクの肉厚にし、かつ現地施工で組み立てて経済性を出している。このために貯蔵圧力は10~30気圧が一般的である。

高圧容器方式にはボンベとシリンダーがある。小容量の場合にはボンベ（内容積約50リットル、充填量約7Nm<sup>3</sup>）、またはこのボンベを集合させたカードルが使い分けられる。カードルとは50リットルボンベを20~50本集合連結し、架台にのせた集合容器である。シリンダーとは1本の内容積が500~600リットルの長尺容器を架台上に30~40本固定し、配管で接続した一つの容器として使用するものである。200 kg/cm<sup>2</sup>で2800 Nm<sup>3</sup>を貯蔵できる。150 kg/cm<sup>2</sup>ではマンガン鋼を、200 kg/cm<sup>2</sup>ではクロムモリブデン鋼を容器用材料として使用する。

(2) 液化ガス

水素にはオルソ水素とパラ水素があり、水素分子中の二つの原子核の回転方向が同じものをオルソ水素、逆のものをパラ水素と呼ぶ。大気温度での水素はオルソ水素が75%、パラ水素が25%の割合で混合している。液化水素になると平衡値はパラ水素99.8%となる。水素を液化した場合、オルソからパラへの転換速度は極めて遅く、平衡値に達するのに数百時間を要する。液化水素をそのまま貯蔵するとオルソ/パラ変換により発熱し、

大量の水素が蒸発する。この蒸発を防止するために水素ガスを液化する過程で水酸化鉄などの触媒と接触させることによって強制的にオルソ水素からパラ水素に転換する。

水素自身を冷媒として水素膨脹タービンとジュール・トムソン効果の組み合わせにより液化する。水素圧縮機にて高圧となった水素ガスを予冷し、膨脹タービンで常圧付近まで膨脹させて温度を低下させる。そして液化水素を生成し、この液化水素で原料水素を液化する。この方法は水素サイクル法と呼ばれ、中・大型液化プラントに適用されている。比較的小型のプラントにはヘリウムを冷媒として水素サイクルと同様な冷凍サイクルを形成するヘリウムサイクル法が適用される。水素サイクル法で液化能力が100~1000キロリットル/日、ヘリウムサイクル法で10~30キロリットル/日のプラントが運転されている。-253℃までの極低温に水素を冷却しなければならないため、スケールメリットがある大容量プラント、および安価な電力が経済性成立のための条件である。約35%の液化効率で1Nm<sup>3</sup>の水素を液化するために1kWhの電力が必要である。

液化酸素に関しても概ね同様である。

(3) 地下貯蔵

廃坑、岩塩空洞、帯水層などの地下空間に水素、酸素を圧縮貯蔵する方法である。岩塩空洞は1億Nm<sup>3</sup>程度まで、帯水層はそれ以上の量の大規模貯蔵に適している。この方法には次のような利点がある。

- ・設備投資と運転費用が低く抑えられる。
- ・温度変化が少ないため、貯蔵圧力の変動が小さい。
- ・長期保存に適している。

しかし欧米では実績があるが、国内では適した廃坑、岩塩空洞がない。

第3表 水素充填密度の比較

Table 3 Comparison of filling up density of hydrogen

|  | Atom/cm <sup>3</sup><br>(×10 <sup>22</sup> ) | Weight percent<br>(%) |
|--|--|-----------------------|
| Gaseous hydrogen (Normal state)                    | 5.4×10 <sup>-3</sup>                         | 100                   |
| Liquified hydrogen (20K)                           | 4.2  | 100                   |
| Metal hydride (MgH <sub>2</sub> )                  | 6.6  | 7.6                   |
| Metal hydride (Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> )  | 5.6  | 3.6                   |
| Metal hydride (LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )  | 6.2  | 1.4                   |
| Metal hydride (TiFeH <sub>1.9</sub> )              | 5.7  | 1.8                   |
| Gaseous hydrogen in high-pressure cylinder (15MPa) | 0.8  | 1.2(*)                |

Note: The weight of high-pressure cylinder is included.

#### (4) 水素吸蔵合金<sup>21)</sup>

水素吸蔵合金と水素ガスの反応を次式に示す。



ここで M は水素吸蔵合金 (金属水素化物をつくる合金),  $MH_2$  は金属水素化物, Q は反応熱である。水素吸蔵合金では水素が結晶格子間に原子状に侵入して金属水素化物を形成する。この性質を利用して水素を貯蔵する。水素吸蔵時に発熱反応, 水素放出時に吸熱反応を起こすため, それぞれ冷却と加熱が必要である。

国内ではガスクロマトグラフィー用に水素貯蔵量100リットルの容器が販売されている。海外では水素貯蔵量 1 ~ 100 m<sup>3</sup> の容器が販売されている。近年水素自動車用燃料タンクに水素吸蔵合金を適用する開発が進められている。現在の水素吸蔵合金には次の点の課題があるが, これからの開発を通じての解決が期待できる。

- ・高価である。
- ・第3表に示すように液化水素相当の高充填密度であるが, ボンベ相当の高重量である。
- ・吸蔵, 放出を繰り返すと粉塵化する。

#### 2.6 ガス貯蔵設備

分散配置型電力負荷平準化システム用ガス貯蔵設備であるがために, 次に示す特徴を有している。

- ・夜間の6時間のみ水素と酸素を貯蔵する。
- ・昼間の3時間のみ水素と酸素を燃料電池に供給する。

この特徴を考慮すると, 次の理由から液化貯蔵方式は適さない。液化能力的にはヘリウムサイクル法で対応できる。しかし夜間の6時間以外も液化装置を極低温に保持しておく必要があるため, 多くの電力が必要である。またガス化にもエネルギーが必要である。よって次の3方法に絞り, 設計を行った。

- ・タンク方式の貯蔵
- ・高圧シリンダー方式の貯蔵
- ・水素吸蔵合金方式の貯蔵

そして既存技術で実績を有し, 敷地面積が少なく, 建設費および消費動力がもっとも安価であるタンク貯蔵方式が現時点では最適と判断した。

#### 3. システムのコンセプト

経済性を検討したシステムを第13, 14, 15図に示す。またこれらのシステムの1日の運転スケジュールを第16, 17, 18図に示す。

#### 3.1 分散配置型電力負荷平準化システム

電力需要の少ない夜間の23時から翌朝5時までHHOGにより水電解を行い, 水素と酸素を貯蔵しておく。そしてこの水素と酸素を用いて固体高分子電解質型燃料電池により電力需要ピークの13時から16時まで発電する。

#### 3.2 電力負荷平準化機能, 発電機能と水素供給機能を合わせ持つ分散配置型水素供給ステーション

電力需要の少ない夜間の23時から翌朝5時までHHOGにより水電解を行い, 水素と酸素を貯蔵しておく。そしてこの水素と酸素を用いて固体高分子電解質型燃料電池により電力需要ピークの13時から16時まで発電する。電力需要の少ない深夜と電力需要ピーク時以外はHHOGにより水素を発生させて, 燃料電池自動車に供給する。電力需要ピーク時以外は都市ガスを改質した水素を固体高分子電解質型燃料電池に供給して発電する。

#### 3.3 水素供給ステーション

電力需要ピーク時の13時から16時以外の時間にHHOGにより水素を発生させて, 燃料電池自動車に供給する。

#### 4. 経済性の評価方法

##### 4.1 計算式

##### (1) 設備費

$$\text{設備費 (¥)} = \text{水電解装置設備費 (¥)} + \text{ガス貯蔵装置設備費 (¥)} + \text{燃料電池設備費 (¥)} \quad (8)$$

##### (2) 設備単価

$$\text{設備単価 (¥/kW)} = \text{設備費 (¥)} \div \text{燃料電池の発電能力 (kW)} \quad (9)$$

##### (3) 減価償却率

$$\text{減価償却率 (\%)} = (1 - \alpha) \times r (1 + r)^n / \{(1 + r)^n - 1 + \alpha \times r\} \quad (10)$$

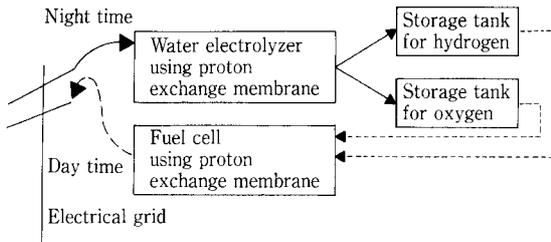
$\alpha$ : 残存価格 (10%)

$r$ : 金利 (%)

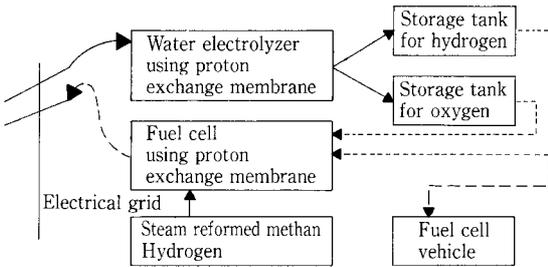
$n$ : 減価償却年数 (年)

##### (4) 年経費率

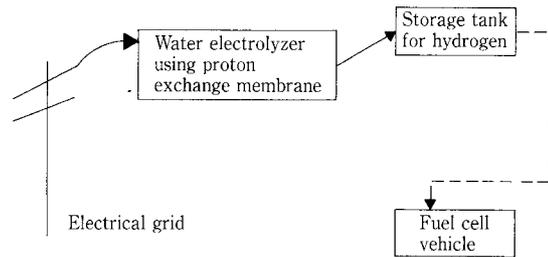
$$\begin{aligned} \text{年経費率 (\%)} = & \text{減価償却率 (\%)} + \text{金利 (\%)} \\ & + \text{固定資産税 (\%)} + \text{資本費諸費率 (\%)} + \text{修繕費率 (\%)} \\ & + \text{給与手当率 (\%)} + \text{直接費諸費率 (\%)} + \text{業務分担関連費率 (\%)} \end{aligned} \quad (11)$$



第13図 分散配置型電力負荷平準化システム  
Fig.13 Distributed load leveling system



第14図 電力負荷平準化機能、発電機能と水素供給機能を合わせ持つ分散配置型水素供給ステーション  
Fig.14 Distributed hydrogen fueling station having the functions of load leveling and electrical generation



第15図 分散配置型水素供給ステーション  
Fig.15 Distributed hydrogen fueling station

| Hour         | 1                  | 2 | 3 | 4 | 5       | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11                        | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|--------------|--------------------|---|---|---|---------|---|---|---|---|----|---------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| HHOG         | Water electrolysis |   |   |   |         |   |   |   |   |    |                           |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Storage tank |                    |   |   |   | Storage |   |   |   |   |    |                           |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Fuel cell    |                    |   |   |   |         |   |   |   |   |    | Generation of electricity |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

第16図 分散配置型電力負荷平準化システムの運転時間スケジュール  
Fig.16 Operational schedule of distributed load leveling system

| Hour         | 1  | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11  | 12 | 13   | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|--------------|--|---|---|---|---|---|---|---|---|----|---|----|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| HHOG         | Water electrolysis for load leveling         |   |   |   |   |   |   |   |   |    |   |    | Water electrolysis for fueling of fuel cell vehicles |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Storage tank | Storage                                      |   |   |   |   |   |   |   |   |    |   |    |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Fuel cell    | Generation of electricity using SRM hydrogen |   |   |   |   |   |   |   |   |    | Generation of electricity for load leveling |    | Generation of electricity using SRM hydrogen         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

第17図 電力負荷平準化機能と水素供給機能を合わせ持つ分散配置型水素供給ステーションの運転スケジュール  
Fig.17 Operational schedule of hydrogen fueling station having the functions of load leveling and generation of electricity

| Hour         | 1  | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13                                       | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|--------------|--|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| HHOG         | Water electrolysis for fuel cell vehicle |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    | Water electrolysis for fuel cell vehicle |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Storage tank | Storage and fueling                      |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    | Storage and fueling                      |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

第18図 分散配置型水素供給ステーションの運転スケジュール  
Fig.18 Operational schedule of distributed hydrogen fueling station

(5) 年経費  
 年経費 (¥) = 水電解装置設備費 (¥) × 水電解装置の年経費率 (%) + ガス貯蔵装置設備費 (¥) × ガス貯蔵装置の年経費率 (%) + 燃料電池設備費 (¥) × 燃料電池の年経費率 (%) (12)

電解水素価格 (¥/Nm<sup>3</sup>) = 1 Nm<sup>3</sup> の水素を発生させるために必要な電力 (kWh/Nm<sup>3</sup>) × 深夜電力料金 (¥/kWh) (14)

(6) 固定費分発電原価

固定費分発電原価 (¥/kWh) = 年経費 (¥) ÷ (燃料電池の出力 (kW) × 365日 × 1日の発電時間 × 年稼働率 (%)) (13)

(8) 深夜に発生させた水素が電力負荷ピーク時に変換される発電原価 (燃料相当分)

燃料相当分の発電原価 (¥/kWh) = (7)の電解水素価格 (¥/Nm<sup>3</sup>) ÷ (水素の高位発熱量 (kWh/Nm<sup>3</sup>) × 燃料電池の発電効率 (%)) (15)

(7) 深夜に発生させる電解水素の価格

(電力代のみからなり、水電解装置の年経費分は上記の年経費に含まれる)

(9) 事業税

事業税 (¥/kWh) = (固定費分発電原価 (¥/kWh) + (8)の燃料相当分の発電原価 (¥/kWh))

第 4 表 HHOG の経済性評価係数

Table 4 Factors of economical feasibility study for HHOG

|                                    |         | Electrolysis module | Other equipments |
|------------------------------------|---------|---------------------|------------------|
| Depreciation time                  | Year    | 10                  | 15               |
| Rate of interest                   | %       | 6                   | 6                |
| Rate of fixed property tax         | %       | 0.75                | 0.75             |
| Rate of repairs                    | %       | 1.8                 | 1.8              |
| Rate of salary                     | %       | 0.3                 | 0.3              |
| Total of other rates               | %       | 2                   | 2                |
| Electricity cost in the night-time | Yen/kWh |                     | 3                |
| Electricity cost in the day-time   | Yen/kWh |                     | 10               |
| Rate of operation per year         | %       |                     | 80               |

第 5 表 ガス貯蔵設備の経済性評価係数

Table 5 Factors of economical feasibility study for storage tank

| Depreciation time          | Year | 15   |
|----------------------------|------|------|
| Rate of interest           | %    | 6    |
| Rate of fixed property tax | %    | 0.75 |
| Rate of repairs            | %    | 1.8  |
| Rate of salary             | %    | 0.3  |
| Total of other rates       | %    | 2    |
| Rate of operation per year | %    | 80   |

第 6 表 燃料電池の経済性評価係数

Table 6 Factors of economical feasibility study for fuel cell

|                            |      | Cell module | Other equipments |
|----------------------------|------|-------------|------------------|
| Depreciation time          | Year | 10          | 15               |
| Rate of interest           | %    | 6           | 6                |
| Rate of fixed property tax | %    | 0.75        | 0.75             |
| Rate of repairs            | %    | 1.8         | 1.8              |
| Rate of salary             | %    | 0.3         | 0.3              |
| Total of other rates       | %    | 2           | 2                |
| Rate of operation per year | %    |             | 80               |

$$\times (1.5/98.5) \quad (16)$$

(10) 発電原価

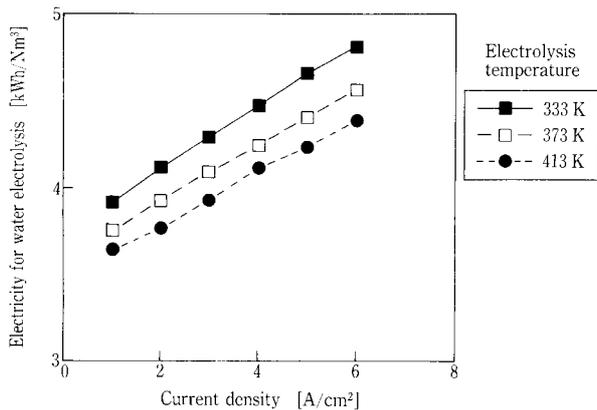
$$\text{発電原価 (¥/kWh)} = \text{固定費分発電原価 (¥/kWh)} + (8) \text{の燃料相当分の発電原価 (¥/kWh)} + \text{事業税 (¥/kWh)} \quad (17)$$

(11) 水素供給ステーションのみでの電解水素の価格

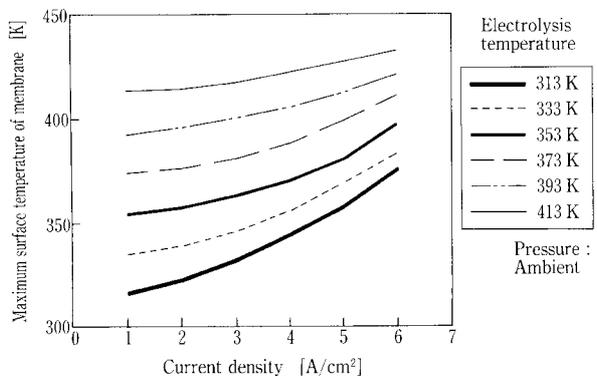
$$\text{電解水素の価格 (¥/Nm}^3\text{)} = (\text{水電解装置設備費 (¥)} \times \text{水電解装置の年経費率 (\%)} + \text{ガス貯蔵装置設備費 (¥)} \times \text{ガス貯蔵装置の年経費率 (\%)}) \div (\text{水電解装置の水素発生能力 (Nm}^3\text{/h)} \times 365 \text{日} \times 1 \text{日の電解時間} \times \text{年間稼働率 (\%)}) \quad (18)$$

4.2 経済性評価係数

各装置の経済性評価係数を第4, 5, 6表に示す。



第19図 水電解に必要な電力  
Fig.19 Electricity for water electrolysis



第20図 固体高分子電解質膜表面の最高温度  
Fig.20 Maximum surface temperature of proton exchange membrane

5. 固体高分子電解質型水電解装置の概念設計

消費電力を最小化するためには薄い固体高分子電解質膜を用いて、高温で水電解を行うのが望ましい。一方固体高分子電解質膜を透過するガスはエネルギー効率を下げる。この透過ガス量は電解温度が上昇すると増加し、固体高分子電解質膜の膜厚さが減少すると増加する。電解電流密度を高くすると電解電圧は高くなる。最適な電解電流密度はHHOGの設備費と電力費の両方を考えて決めなければならない。

5.1 HHOGの最適設計点

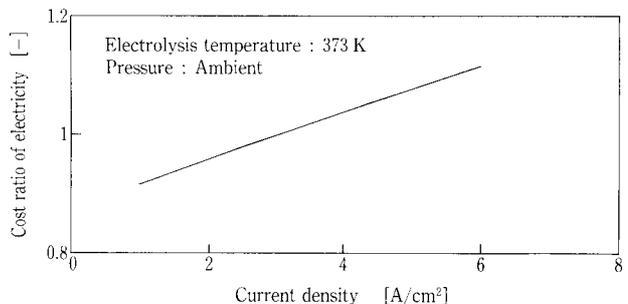
HHOGは広範囲の温度、圧力、電解電流密度で運転することが出来る。最も経済的な運転条件を決定するために次のトレードオフ・スタディーを行った。

(1) 電解温度

電解温度が高くなると電解電圧は低くなり、第19図に示すように水素を1Nm³発生させるために必要な電力は減少する。一方電解温度が高くなると第20図に示すように固体高分子電解質膜表面温度は高くなる。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を通じて透過するガス量の増加によるエネルギー効率の低下を考慮すると、固体高分子電解質膜の使用上限温度は423 Kである。市販されている機器の使用とチタンの水素脆化を考慮して、電解温度を373 Kとして設計した。

(2) 電解電流密度

HHOGの設備費に占める電解モジュールの割合は高い。電解電流密度を高くすると固体高分子電解質膜の電解面積は小さくなる。結果として電解モジュールの設備費は安価になる。一方第19図に示したように電解電流密度を大きくすると電解



第21図 電解電流密度と電力コスト比の関係  
Fig.21 Relation between the current density and the cost ratio of electricity

に必要な電力が高くなる。

電解電流密度と電解温度373 Kにおける電力コスト比の関係を第21図に示す。横軸の電力コスト比は電解電流密度 3 A/cm<sup>2</sup> における電力コストと他の電解電流密度における電力コストの比を意味する。1 A/cm<sup>2</sup> では0.9に減少し、6 A/cm<sup>2</sup> では1.1に増加する。

電解電流密度と電解温度373 Kにおける電解モジュールコスト比の関係を第22図に示す。横軸の電解モジュールコスト比は電解電流密度 3 A/cm<sup>2</sup> における電解モジュールコストと他の電解電流密度における電解モジュールコストの比を意味する。1 A/cm<sup>2</sup> では2.7倍に電解モジュールのコストは増加する。6 A/cm<sup>2</sup> ではほぼ一定になる。電解モジュールコストの増加が電力コストの減少よりも大きいため、最適な電解電流密度を 3 A/cm<sup>2</sup> とした。

## 5.2 高圧水電解

水電解により発生させた水素と酸素を貯蔵しておく必要がある。すでに述べたように高圧ガス状態で貯蔵する方法、液体状態で貯蔵する方法、水素の場合は水素吸蔵合金により貯蔵する方法などがある。1日の電解時間が6時間と非常に短いことから、液化して貯蔵する方法は経済的でない。また水素吸蔵合金は高価である。これらの理由から高圧ガス状態で水素と酸素を発生させる方法を検討した。

HHOGは高圧の水素と酸素を発生させることができる。HHOGを高圧で運転しても、電気化学的な損失は大きくない。電解に必要な直流電流の量は電解圧力に関係なく、次のファラデーの法則によって与えられる。

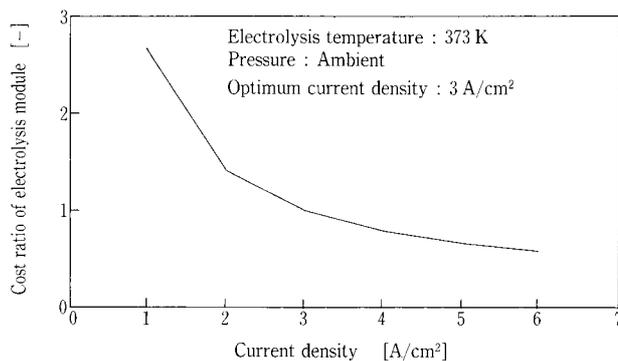
$$I = F \times w / (t \times Eq) \quad (19)$$

ただし I : 電解電流 (A)  
w : 水素発生量 (mol)  
F : ファラデー定数  
(=9.648 × 10<sup>4</sup> Cmol<sup>-1</sup>)  
t : 電解時間 (s)  
Eq: 水素のグラム当量 (-)

(19)式によると 1 Nm<sup>3</sup> の水素を発生させるためには 2 393 Ah が必要である。

電解セル電圧は次の電圧から構成されている。

$$V = V_t + V_a + V_c + IR \quad (20)$$



第22図 電解電流密度と電解モジュールコスト比の関係  
Fig.22 Relation between the current density and cost ratio of electrolysis module

$$V_t = V_o + R \times T / (2 \times F) \times \ln(P - P_{\text{water}})^{3/2} \quad (21)$$

$$V_o = 1.518 - 1.542 \times 10^{-3} \times T + 9.523 \times 10^{-5} \times T \times \ln T + 9.84 \times 10^{-8} \times T^2 \quad (22)$$

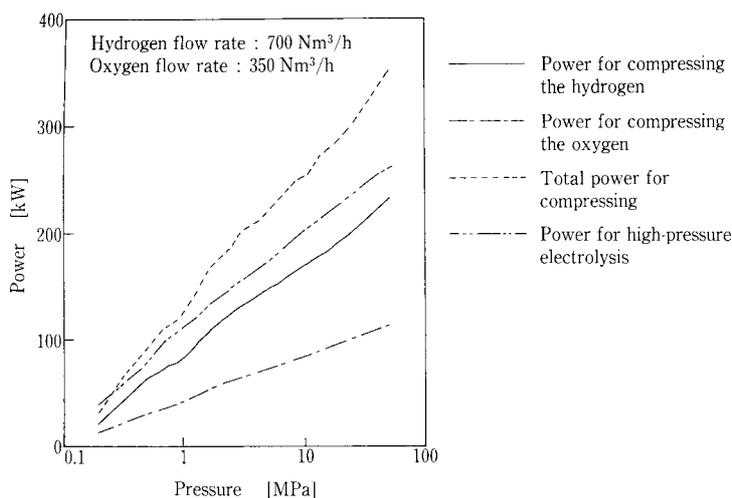
ただし V : 電解セル電圧 (V)  
V<sub>t</sub> : 理論電解電圧 (V)  
V<sub>a</sub> : 陽極側過電圧 (V)  
V<sub>c</sub> : 陰極側過電圧 (V)  
IR : オーム損失 (V)  
V<sub>o</sub> : 標準理論稼働電解電圧 (V)  
T : 電解温度 (K)  
P : 電解圧力 (atm)  
P<sub>water</sub>: 水の電解温度における蒸気圧 (atm)  
R : 気体定数 (=8.314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)  
F : ファラデー定数 (=9.648 × 10<sup>4</sup> Cmol<sup>-1</sup>)

一定の電解電流密度、電解温度において、電解圧力が変化すると理論電解電圧は変化する。一方陽極側過電圧、陰極側過電圧、オーム損失は変化しない。すなわち電解電流密度と電解温度を一定に保った場合、高圧水電解に必要な電力と低圧水電解に必要な電力の差は理論電解電圧の差と電解電流の積に等しい。

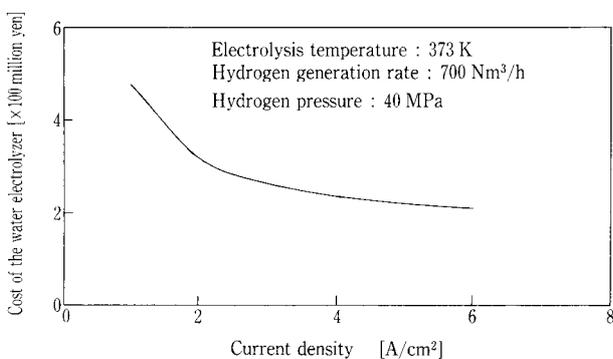
機械的圧縮に必要な動力は次の式によって与えられる。

$$P_a = M_f \times R \times T_i \times m \times \gamma / (\gamma - 1) \times \{ (P_o / P_i)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \} / \eta \quad (23)$$

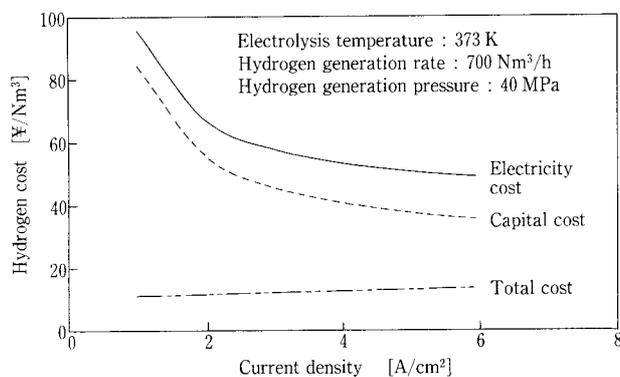
ただし P<sub>a</sub> : 機械的圧縮に必要な動力 (W)  
M<sub>f</sub> : 圧縮される気体量 (mols<sup>-1</sup>)



第23図 高圧水電解と機械的圧縮の必要電力  
Fig. 23 Required power for high-pressure electrolysis and mechanical compression



第24図 固体高分子電解質型水電解装置の将来の価格  
Fig. 24 Prospective cost of the water electrolyzer



第25図 将来の水素の発生価格  
Fig. 25 Prospective hydrogen cost

- R : 気体定数 (=8.314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)
- T<sub>i</sub> : 圧縮機入口の気体温度 (K)
- P<sub>o</sub> : 圧縮機出口の気体圧力 (atm)
- P<sub>i</sub> : 圧縮機入口の気体圧力 (atm)
- γ : 気体の比熱比 (-)
- m : 圧縮段数 (-)
- η : 圧縮効率 (-)

1時間に水素を700 Nm<sup>3</sup>、酸素を350 Nm<sup>3</sup> 高圧水電解により発生させた場合と同量の気圧の水素と酸素を圧縮機により機械的に圧縮した場合の動力を第23図に示す。圧縮機の効率を70%とした。1時間に気圧の水素700 Nm<sup>3</sup>を40 MPaまで圧縮すると222 kW必要である。また同様に1時間に350 Nm<sup>3</sup>の酸素を圧縮すると111 kW必要である。合計すると333 kW必要になる。40 MPaで水電解すると水素と酸素を発生させる以外に268 kW必要である。

この電力は大気圧の水素を機械的に40 MPaに圧縮するために必要な電力よりも若干多い。しかし水素と酸素の両方を40 MPaの高圧状態で水電解により発生させるための電力は大気圧の水素と酸素を機械的に40 MPaに圧縮する合計電力の80%である。燃料電池の効率が向上するため発生酸素を貯蔵しておき、空気の代わりにピーク時に使用するの望ましい。水素と酸素の高圧貯蔵を考えると高圧水電解はエネルギー的に圧縮機よりも優れている。また圧縮機が必要でないため、設備費が削減できる。

### 5.3 HHOGの将来の設備費

HHOGの将来の設備費を第24図に示す。このHHOGは40 MPaの水素を1時間に700 Nm<sup>3</sup>発生させる。電解モジュールのコストが設備費全体に占める割合が高いため、電解電流密度が大きくなると、設備費は減少する。

#### 5.4 将来の水素発生価格

第24図に示す HHOG を深夜の安価な電力により1日に3時間のみ運転した場合の水素の発生単価を第25図に示す。運転時間が1日に3時間のみであり、稼働率が低いいため、固定費分の価格全体にしめる割合が高い。深夜の安価な電力を使用しているため、電力費分の価格全体にしめる割合は低い。3 A/cm<sup>2</sup>で電解すると59 円/Nm<sup>3</sup>の水素価格になる。

### 6. 経済性評価の結果

#### 6.1 分散配置型電力負荷平準化システム

##### (1) 1日の運転スケジュール

夜間の23時から翌朝5時まで水電解を行い、水素と酸素を貯蔵する。そしてこの水素と酸素を用いて、電力需要時の13時から16時まで発電する。

##### (2) 設備費

40 MPa で高圧水電解が行える HHOG を想定した。電解温度を373 K、電解電流密度を3 A/cm<sup>2</sup>とした時の設備費の試算値は第24図に示すように2.4億円である。ガス貯蔵装置については仕様に基づき見積もりを行い、1億円とした。燃料電池は固体高分子電解質型を想定した。この燃料電池は自動車用に現在、開発が進められている。2005年頃に大量生産されると発電能力1 kW あたり、200千円になると予想されている。また米国エネルギー省の Hydrogen Program では発電能力1 kW あたり1 000~1 500ドル（1ドル=120円で120~180千円）と予想されている。<sup>23)</sup> これらのデータを参考にして1 kW あたり150千円とし

第7表 分散配置型電力負荷平準化システムの経済性評価

Table 7 Economical feasibility of distributed load leveling system

|              | Capital cost<br>(×100 million yen) | Cost of system<br>(×1 000 yen/kW) | Cost of electricity<br>(Yen/kWh) |
|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| HHOG         | 2.4                                |                                   |                                  |
| Storage tank | 1                                  | 292                               | 79                               |
| Fuel cell    | 3.6                                |                                   |                                  |
| Total        | 7                                  |                                   |                                  |

第8表 電力負荷平準化機能、発電機能と水素供給機能を合わせ持つ分散配置型水素供給ステーションの経済性評価（電力負荷平準化運転用）

Table 8 Economical feasibility of distributed hydrogen fueling station having the functions of load leveling and generation of electricity (for load leveling)

|              | Proportional division rate<br>to operation hours | Capital cost<br>(×100 million yen) | Cost of system<br>(×1 000 yen/kW) | Cost of electricity<br>(Yen/kWh) |
|--------------|--|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| HHOG         | 6/21   | 0.69                               |                                   |                                  |
| Storage tank | 9/24   | 0.38                               | 63                                | 22                               |
| Fuel cell    | 3/24   | 0.45                               |                                   |                                  |
| Total        | —  | 1.52                               |                                   |                                  |

第9表 電力負荷平準化機能、発電機能と水素供給機能を合わせ持つ分散配置型水素供給ステーションの経済性評価（水素供給運転用）

Table 9 Economical feasibility of distributed hydrogen fueling station having the functions of load leveling and generation of electricity (for hydrogen fueling)

|              | Proportional division rate<br>to operation hours | Capital cost<br>(×100 million yen) | Cost of hydrogen<br>(Yen/Nm <sup>3</sup> ) |
|--------------|--|------------------------------------|--|
| HHOG         | 15/21  | 1.71                               |  |
| Storage tank | 15/24  | 0.63                               | 62   |
| Fuel cell    | —  | —                                  |  |
| Total        | —  | —                                  |  |

た。これらの値をまとめると第7表のようになる。

(3) 建設単価

総設備を燃料電池の発電能力で割り、建設単価292千円/kWとなった。この値は現在最も高効率で大容量のコンバインドサイクルLNG火力発電設備の設備単価200千円/kWよりも高い。本システムが分散配置型で使用されること、短い建設期間、高効率であること等を考慮すると、この建設単価は充分競争力のある値と考えられる。

(4) 電力需要ピーク時の発電原価

既にのべた計算式と経済性評価係数を用いて計算すると、79円/kWhとなった。このように高い値になったのは、電力需要ピークの3時間のみ発電しているためである。

6.2 電力負荷平準化機能、発電機能と水素供給機能を合わせ持つ分散配置型水素供給ステーション

(1) 1日の運転スケジュール

電力負荷平準化機能のみでは稼働時間が短いため、電力需要ピーク時の発電原価が高くなる。次のように稼働時間を長くすることによって、電力需要ピーク時の発電原価を下げた。

夜間の23時から翌朝5時まで水電解を行い、水素と酸素を貯蔵する。そしてこの水素と酸素を用いて、電力需要時の13時から16時まで発電する。電力需要ピーク時以外の時間帯では都市ガスを改質した水素を固体高分子電解質型燃料電池に供給して、発電する。また5時から13時までと、16時から23時にはHHOGにより水素を発生させて、燃料電池自動車に供給する。

(2) 建設費

運転時間を考慮して第7表に示す建設費を案分すると建設費は第8、9表のようになる。

(3) 建設単価

電力負荷平準化機能に関しての建設単価は63千円/kWhになる。

(4) 発電原価

第8表に示す建設費を用いて計算すると22円/kWhになる。電力需要ピーク時以外に都市ガスを改質した水素を供給することによって固体高分子電解質型燃料電池の稼働率を高めると、建設単価、発電単価ともに競争力が出る。

(5) 水素発生単価

第9表に示す設備費を用いて計算すると62円/Nm<sup>3</sup>になる。運転時間帯を考慮して、昼間の電力代10円/kWhを用いた。

現在開発が進められている燃料電池自動車の場合、水素2kgを消費して、250km走行する。<sup>23)</sup>1km走行あたりの水素消費量は0.09Nm<sup>3</sup>になる。ガソリン1リットルを100円、ガソリン車の1km走行あたりのガソリン消費量を0.1リットルとする。このガソリン価格と同等の水素価格は111円/Nm<sup>3</sup>となる。この価格と比較して、水素供給ステーションにより製造される水素は競争力がある。

6.3 水素供給ステーション

(1) 運転スケジュール

電力需要ピーク時以外の16時から翌日の13時までの21時間、HHOGにより水素を発生させて、燃料電池自動車に供給する。

(2) 設備費

第10表に示すHHOG、ガス貯蔵装置の設備費と同じである。

(3) 水素発生単価

電力需要ピーク時以外、HHOGを運転するため、運転時間の長さにより重み付けした深夜電力代と昼間電力代の平均電力代8円/kWhを計算に用いた。そして60円/Nm<sup>3</sup>の水素発生価格が得られた。この水素価格も前述と同じように競争力がある。

む す び

HHOGと固体高分子電解質型燃料電池を組み合

第10表 分散配置型水素供給ステーションの経済性評価  
Table10 Economical feasibility of distributed hydrogen fueling station

|              | Capital cost<br>(×100 million yen) | Cost of hydrogen<br>(Yen/Nm <sup>3</sup> ) |
|--------------|------------------------------------|--|
| HHOG         | 2.4                                | 60   |
| Storage tank | 1                                  |  |
| Fuel cell    | —                                  |  |
| Total        | 3.4                                |  |

わせた分散配置型電力・水素供給システムの経済性を評価した。HHOGの設備費の内、電解モジュールのしめる割合が高いため、 $3\text{ A/cm}^2$ の電流密度で設備費を試算した。また電解温度を固体高分子電解質膜の耐熱性、チタンの水素脆化、および市販周辺機器の耐熱性等を考慮して373 Kとした。そして1時間に40 MPaの水素を700 Nm<sup>3</sup>、発生させる固体高分子電解質型水電解装置の設備費を2.4億円とした。また固体高分子電解質型燃料電池の価格を発電能力1 kWあたり150千円として経済性を評価した。電力需要ピークの3時間のみ発電するため、電力負荷平準化のみでは発電原価は競争力がない。電力需要ピーク以外は都市ガスを改質した水素による発電と燃料電池自動車への水電解水素の供給を行うと稼働時間が長くなり、競争力が得られる。また水素供給のみでも競争力がある。

現状の化石燃料システムには地球温暖化問題、化石燃料枯渇問題等がある。これらの問題を解決するためには無尽蔵に存在し、地球環境の保全性に優れた再生エネルギーの利用技術を開発する必要がある。再生エネルギーには化石燃料に比較して種々の欠点がある。この欠点を補うのが水素エネルギーである。再生エネルギーを使った水素発生技術では水電解装置が重要な役割を担う。当社では固体高分子電解質膜を使った水電解によるオンサイト型水素発生装置(HHOG)を半導体工業、化学工業、発電所向けに製品化してきた。この技術をベースに大型化、高圧化等の技術開発を行うことによって、電力負荷平準化システム、水素エネルギーシステムに適したHHOGとするように努めていく所存である。

#### [参考文献]

- 1) 省エネルギーセンター発行、省エネルギー便覧(平成8年版)
- 2) 電気事業連合会編、「電気事業の現状 1998-1999」(1998)
- 3) 電気事業連合会編、「環境とエネルギー」(1998)
- 4) 森田ほか、自動車研究, Vol.21, No.1 (1999)
- 5) <http://www.uscar.org/>
- 6) 多井勉ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1998), p.2.
- 7) K.E.Johnson et al., Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 15th, 3, 2015-2018 (1980)
- 8) S.Stucki, *Int. J.Hydrogen Energy*, Vol.16 (1991), p.461.
- 9) S.P.Cicconardi et al.,: *Int. J.Hydrogen Energy*, Vol.18 (1993), p.993.
- 10) 清水三郎: 日本原子力学会誌, Vol.36 (1993), p.335.
- 11) J.J.Iannucci et al., *Proceeding of the 1998 U.S.Hydrogen Program Review*, Verginia, April (1998), p.281.
- 12) 金子史彦: 省エネルギー, Vol.50, No.3 (1998), p.77.
- 13) 鈴木, 伊東弘一編著: エネルギー貯蔵システム, エネルギー・資源学会 (1992)
- 14) 電気学会燃料電池運転性調査専門委員会編, 燃料電池発電, コロナ社発行 (1994)
- 15) L.J.Nuttall: *Int. J.Hydrogen Energy*, Vol.2 (1977), p.395.
- 16) H.Takenaka et al.: *Int. J.Hydrogen Energy*, Vol.7 (1982), p.397.
- 17) 第18回新エネルギー・産業技術総合開発機構事業報告会, 水素・アルコール・バイオマス技術分科会資料, (1998)
- 18) 廣瀬潤ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.40, No.2 (1996), p.48.
- 19) 三宅明子ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.41, No.1 (1997), p.55.
- 20) 平井清司ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.1 (1998), p.61.
- 21) 田村英雄監修: 水素吸蔵合金 NTS社発行 (1998)
- 22) Strategic Plan For DOE HYDROGEN PROGRAM: DOE/GO-10098-532, January 1998
- 23) トヨタ自動車カタログ

#### 連絡先

|      |                                |  |      |                          |  |      |               |  |
|------|--------------------------------|--|------|--------------------------|--|------|---------------|--|
| 多井 勉 | 技術開発本部<br>研究開発部<br>第1研究室<br>室長 | TEL 078-992-6525<br>FAX 078-992-6504<br>E-mail t.oi@pantec.co.jp | 中井 寛 | 技術開発本部<br>研究開発部<br>第2研究室 | TEL 078-992-6525<br>FAX 078-992-6504<br>E-mail hr.nakai@pantec.co.jp | 廣瀬 潤 | UC事業室<br>担当課長 | TEL 078-232-8100<br>FAX 078-232-8110<br>E-mail j.hirose@pantec.co.jp |
|------|--------------------------------|--|------|--------------------------|--|------|---------------|--|

# 振動型膜分離装置の膜の阻止特性に及ぼす振動の影響

## Effect of vibration on rejection characteristic of membrane in Vibratory Shear Enhanced Processing



(技)研究開発部第3研究室  
谷 田 克 義  
Katsuyoshi Tanida  
高 田 一 貴  
Kazutaka Takata

振動型膜分離装置の振動が膜の阻止性能へ及ぼす影響を NaCl 水溶液をサンプルとして調査した。その結果、膜を振動させると阻止率が上昇することが分かった。そのメカニズムは、膜表面の濃度が低下し、濃度境界層が薄くなることによる。この特性を実際問題に適用するために飽和 CaSO<sub>4</sub> 溶液を用いて振動による膜表面へのスケーリング防止効果について検討を行った。その結果、振動なしでは透過流束が急激に低下するのに対して、膜を振動させた透過流束はほとんど低下せず、約3倍濃縮まで濃縮を行うことができた。これは振動により NaCl の阻止率と同様に膜表面の濃度が低下するため、CaSO<sub>4</sub> の析出限界濃度以下で操作できることによる。

Effect of vibration generated by Vibratory Shear Enhanced Processing on rejection characteristic of membrane was investigated using NaCl solution as a sample. The result shows that NaCl rejection was increased with vibration. The mechanism of increase of NaCl rejection is that concentration at membrane surface decreases and thickness of concentration boundary layer becomes thin by vibration of membrane. In order to apply this characteristics to an actual industrial application, effect of vibration on prevention of scaling to the surface of a membrane was investigated using saturated CaSO<sub>4</sub> solution. The result shows that permeate flux decreased rapidly by a cross-flow filtration without vibration. Compared with cross-flow filtration, permeate flux keeps high value and the solution could be concentrated to about 3 times concentration with vibration. This result is caused by a possibility of operation under limit deposited concentration of CaSO<sub>4</sub> because concentration at membrane surface decreases in the same mechanism as NaCl rejection by vibration.

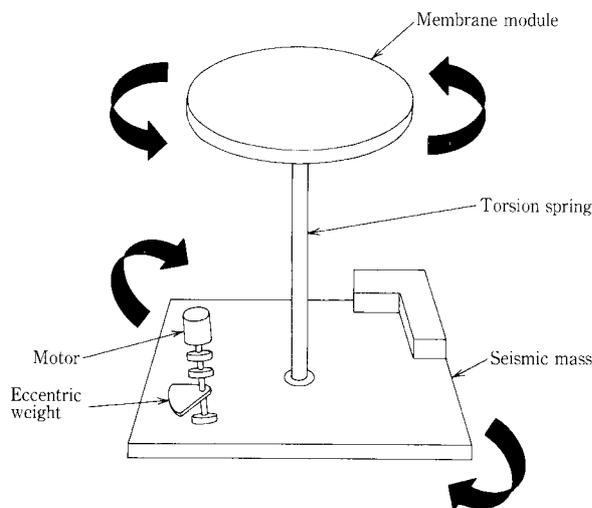
### Key Words :

|       |                          |
|-------|--------------------------|
| 膜 分 離 | Membrane separation      |
| 振 動   | Vibration                |
| せん断速度 | Shear rate               |
| 阻止特性  | Rejection characteristic |

## まえがき

膜分離法は相変化がないため省エネルギー、熱、薬品不安定物質の変性、失活がほとんど起こらない、装置、設備がシンプル、省スペース等の多くの利点のため、近年急速に発展しさまざまな分野への適用が行われている。膜分離法の利点は、ふるい分け効果により他の方法では困難な精密な分離が可能であること、膜の選択により固形物、溶解性の有機物、イオン等を用途に合わせて分離することが可能であること等が挙げられる。膜の阻止性能は膜の構造と操作圧力、溶液濃度等の操作条件によって変化するが、一般的に膜の構造が緻密になると膜の阻止性能は向上するが透過流束は減少する。しかし振動型膜分離装置ではラテックス<sup>1)</sup>やパン酵母培養廃液<sup>2)</sup>に対して、クロスフロー方式と同一の膜でも振動を与えることにより透過流束が増加する傾向が見られた。

振動型膜分離装置は独自の振動機構により、膜を水平方向に約50 Hzという高周波数で振動させ、従来の膜分離法に比べて遥かに大きなせん断速度を膜表面の流体に与えることができる。この大きなせん断速度により、膜へのファウリングを防止し、従来の膜分離法と比較して大きな透過流束を得ることができる。また、多くの固形物を含む液体はチキソトロピー性を有するため、膜表面では見かけの粘度が低下し流動性が向上する。これにより処理対象液を高速で流すことにより膜表面にせん断速度を発生させ膜モジュールの閉塞を防止している従来のクロスフロー方式の膜分離装置と比較して、非常に低流速で処理液を流すことができ、さらに従来法では困難な高濃縮が可能である。



第1図 振動システムの模式図  
Fig. 1 Schematic diagram of vibration system

膜の阻止性能は膜構造、操作圧力、溶液濃度により変化することはすでに述べたが、膜表面の流速、つまり膜表面のせん断速度の大きな影響も受ける。これまでの振動型膜分離装置の研究では振動が透過流束に及ぼす影響についてのみ評価を行ってきたため、振動が膜の阻止性能に与える影響については不明であった。そこで本報告では振動により発生するせん断速度が膜の阻止性能に及ぼす影響について検討を行った。

## 1. 理 論

### 1.1 せん断速度<sup>1),3),4)</sup>

振動型膜分離装置は第1図に示したような構造をしており、膜モジュール、サイズミックマス、トーションスプリング、偏心荷重、モーターにより構成されている。モーターにより偏心荷重を約50 Hzで回転させるとサイズミックマスが水平方向に往復振動を起こす。この往復振動がトーションスプリングのねじれにより膜モジュールに伝わり、膜モジュールがサイズミックマスと逆位相に振動する。

この独自の振動機構により発生する振動の膜分離への影響を評価する際は、膜表面に発生するせん断速度を定量的に求める必要がある。せん断速度は式(1)で表され、 $[s^{-1}]$ の次元を持つ。

$$(\text{せん断速度}) = (\text{代表速度}) / (\text{代表長さ}) \quad (1)$$

膜表面での流体の代表速度は振動速度と一致すると仮定すると、式(2)で表される。

$$\text{代表速度} = 2\omega P = 4\pi f P \quad (2)$$

代表長さは速度境界層の厚さとして与えられ、速度境界層での運動方程式を代表値で表すことにより式(3)で表される。

$$\delta = (\mu / \rho f)^{0.5} \quad (3)$$

式(2)を式(3)で除すことにより、膜表面の半径方向の任意の点のせん断速度が式(4)で与えられる。

$$\dot{\gamma} = \frac{4\pi f^{1.5} \rho^{0.5}}{\mu^{0.5}} P \quad (4)$$

振動型膜分離装置の膜は円形をしており、水平方向に振動する。式(4)より膜表面のせん断速度は振幅に比例するが、振幅は膜の外周部から中心部に向かって小さくなるため、膜表面の半径方向の任意の点で

第1表 せん断速度計算結果

Table 1 Results of calculation of shear rate

| Amplitude at the rim of the membrane module [mm] | Frequency [Hz] | Average shear rate [s <sup>-1</sup> ] | Maximum shear rate [s <sup>-1</sup> ] | Minimum shear rate [s <sup>-1</sup> ] |
|--|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 6.35   | 57.71          | 21 200                                | 28 600                                | 11 200                                |
| 12.70  | 58.43          | 42 800                                | 57 800                                | 22 700                                |
| 19.05  | 58.69          | 64 800                                | 87 600                                | 34 300                                |
| 25.4   | 58.84          | 86 800                                | 117 400                               | 46 000                                |
| Cross flow                                       | 0.1 m/s        | 210                                   | —                                     | —                                     |

せん断速度が異なる。よって膜表面のせん断速度は、膜面全体のせん断速度を半径方向に積分し、膜面積で除した平均値で評価を行う必要がある。平均せん断速度は式(5)で表される。

$$\dot{\gamma}_{Ave} = \frac{8\pi^2 f^{1.5} \rho^{0.5}}{\mu^{0.5}} \frac{P_2}{r_2} \frac{r_2^3 - r_1^3}{3A} \quad (5)$$

せん断速度の計算結果を第1表に示す。第1表の値は20℃の水の粘度と密度を使用して計算を行った。振動型膜分離装置の振動は装置の共振で発生するため、振幅が変わっても周波数はほとんど変化しない。そのため、せん断速度はほとんど振幅に比例すると考えてよい。

### 1.2 膜の阻止率

膜の阻止性能は通常、溶質の阻止率で評価する。阻止率とは原液中に含まれる着目成分の膜による阻止を示す指標であり、見かけの阻止率と真の阻止率がある。それぞれの阻止率は式(6)、式(7)で表される。

$$R = 1 - C_P / C_F \quad (6)$$

$$R_i = 1 - C_P / C_M \quad (7)$$

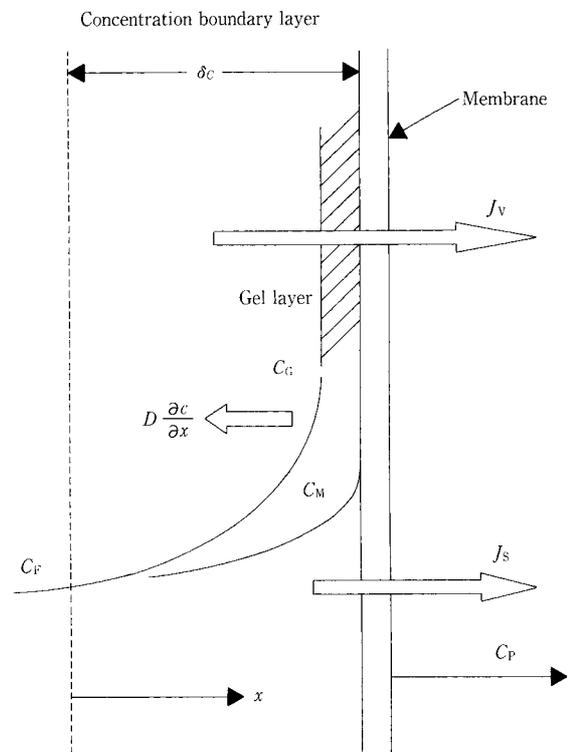
ここで、 $C_F$ 、 $C_P$ は原液と透過液中の着目成分の濃度であり、 $C_M$ は膜表面の濃度である。膜分離においては濃度分極が生じるため、 $C_F$ と $C_M$ は一致せず、よって見かけの阻止率と真の阻止率も一致しない。膜表面の濃度は測定できないため、通常、膜の阻止性能は見かけの阻止率で評価する。また見かけの阻止率は操作条件により変化するが、真の阻止率は膜固有のものであるので変化しない。

### 1.3 濃度境界層と速度境界層

1.2で述べたように膜分離では濃度分極が生じる。濃度分極とは、第2図に示すように膜表面近傍に存

在する流体中の着目成分の濃度が、膜表面とバルクで異なっている状態を意味する。濃度分極が生じたときに膜表面の濃度が高くなる部分を濃度境界層と呼ぶ。濃度境界層の厚さは速度境界層の影響を受け、速度境界層が薄くなると濃度境界層も薄くなる。振動型膜分離装置の速度境界層の厚さは式(3)で表され、振動周波数の0.5乗に比例する。クロスフローの速度境界層の厚さは式(8)で表される。

$$\delta = \frac{\mu}{\rho u} \frac{\sqrt{Re}}{5} = \frac{1}{5} \left( \frac{\mu l}{\rho u} \right)^{0.5} \quad (8)$$



第2図 濃度分極の概念図

Fig. 2 Schematic diagram of concentration polarization

式(8)からクロスフローの速度境界層厚さは速度の0.5乗に反比例することが分かる。

膜表面の濃度と濃度境界層厚さは測定が不可能であるが、実験で得られる濃度と透過流束の関係から求めることができる。濃度境界層の物質収支式を解くことにより、濃度と透過流束の関係は式(9)で表される。

$$J_v = k \ln \left( \frac{C_M - C_P}{C_F - C_P} \right) \quad (9)$$

また式(9)を阻止率で表すと式(10)となる。

$$\ln \{(1-R)/R\} = \ln \{(1-R_1)/R_1\} + J_v/k \quad (10)$$

$J_v$  に対して  $\ln(C_F - C_P) \ln \{(1-R)/R\}$  をプロットすると直線が得られる。この直線の傾きから  $k$ 、切片から  $C_M(R_1)$  を得ることができる。

ここで、物質移動係数  $k$  は式(11)で表される。

$$k = D/\delta_c = a \cdot u^b \quad (11)$$

式(11)に示したように溶質の濃度境界層内での拡散係数が分かると濃度境界層厚さを求めることができる。また、物質移動係数は膜面流速に比例するので、膜面流束を変化させて見かけの阻止率と透過流束を実

験で求めることにより真の阻止率を求めることができる。

## 2. テスト方法

### 2.1 使用膜

膜の阻止率の評価が容易な NaCl を使用してテストを行ったため、NaCl が阻止可能な膜を選択した。NaCl を阻止可能な膜としては、NF 膜あるいは RO 膜が考えられるが、RO 膜は NaCl 阻止率が高く NaCl 阻止率の変化が分かりにくいいため、NaCl 阻止率の比較的低い NF 膜を使用した。第 2 表に使用した NF 膜の仕様を示す。

### 2.2 テスト条件

種々の操作条件での NaCl 阻止率の変化を測定するため、膜モジュールの振幅(せん断速度)、圧力、NaCl 濃度を変えてテストを行った。また操作温度は 20℃ 一定とした。第 3 表にテスト条件を示す。

### 2.3 テスト方法

テストには VSEP Series L を使用した。VSEP Series L は室内テスト用の振動型膜分離装置であり、膜面積は 0.045 m<sup>2</sup> である。また振動用モーターは 2.2 kW であり、インバーターで周波数を調整することにより膜モジュールの振幅を自由に設定可能である。装置は VSEP、ポンプ、原液タンクからなり、透過液、濃縮液ともに循環させる全循環方式でテストを行った。第 3 図にテストフローを示す。

第 2 表 NF 膜の仕様

Table 2 Specifications of NF membrane

| Material | Backing | Membrane Class         | Temperature [°C] | Pressure [MPa] | pH   |
|----------|---------|------------------------|------------------|----------------|------|
| SPS*     | PS/PE** | 50 % NaCl rejection*** | 40 (60)          | 3 (5)          | 2~11 |

SPS: Sulfonated Polysulfone    \*\*PS/PE: Polysulfone/Polyester    \*\*\*Catalogue Specifications

第 3 表 テスト条件

Table 3 Test conditions

| Amplitude at the rim of the membrane module [mm] | Pressure [MPa] | NaCl Concentration [%] | Temperature [°C] | Flow rate [L/min] |
|--|----------------|------------------------|------------------|-------------------|
| 0  | 0.35           | 0.2                    | 20               | 3.5               |
| 6.35   | 0.69           | 0.4                    |                  |                   |
| 12.70  | 1.03           | 0.6                    |                  |                   |
| 19.05  | 1.38           | 0.8                    |                  |                   |
| 25.40  |                | 1.0                    |                  |                   |

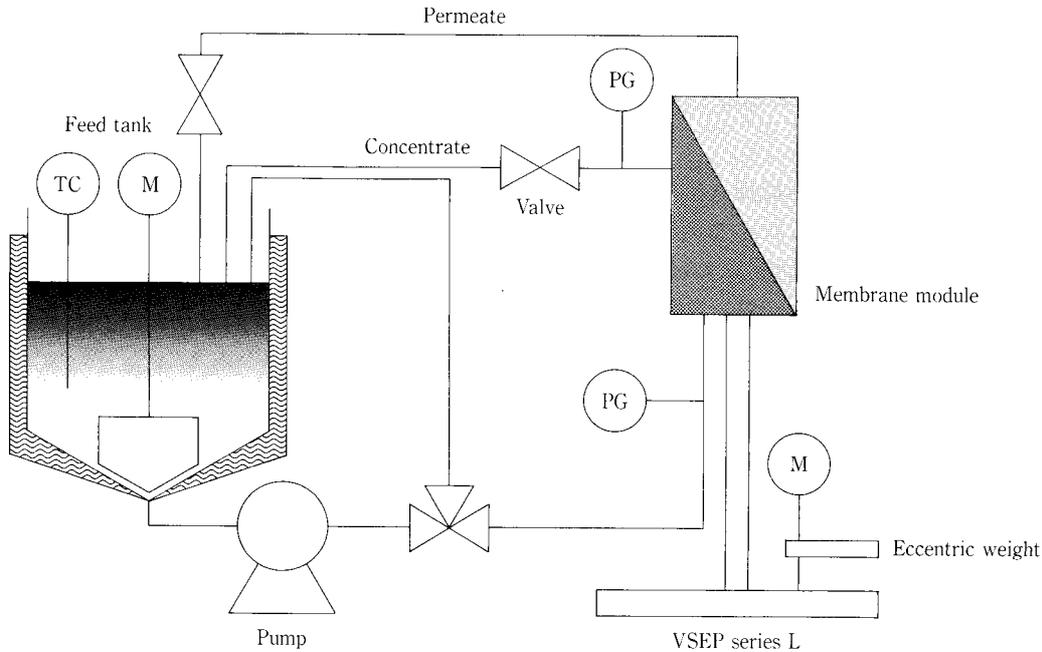
膜モジュール入口圧力はポンプ出口に設置した圧力調整弁で調整し、出口圧力は膜モジュール出口に設置したボールバルブで調整を行った。操作圧力は膜モジュール入口と出口の平均値とした。また原液タンク内の原液はジャケットで保温されており、原液タンク内の温度を測定し操作温度とした。原液は40 Lの純水に所定の濃度となるようにNaClを添

加して作成した。

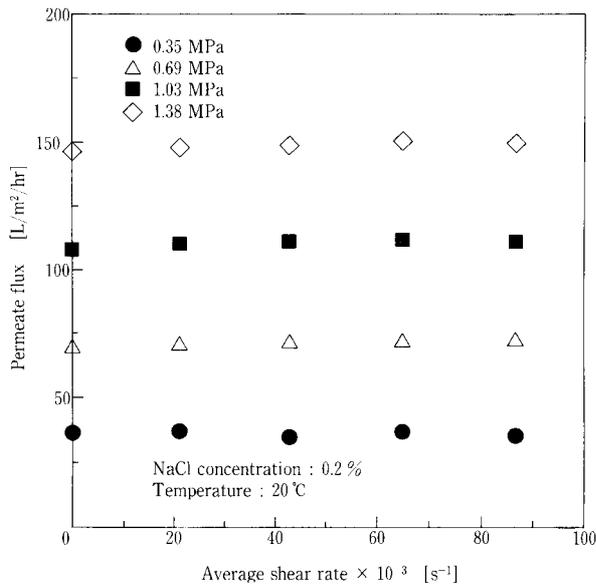
NaClの濃度は電気伝導度と比例関係にあるため、NaClの阻止率は原液と透過液の電気伝導度を測定し、式(6)にて算出した。

### 3. テスト結果

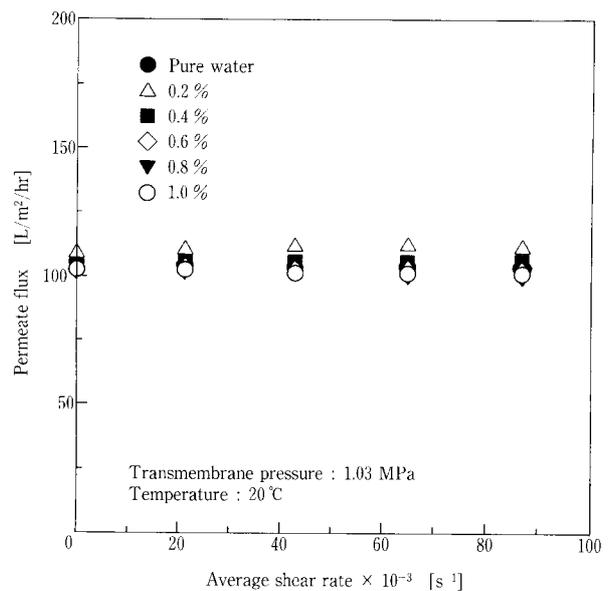
第4, 5図に透過流束の測定結果を示す。第4図はNaCl濃度一定での平均せん断速度に対する透過



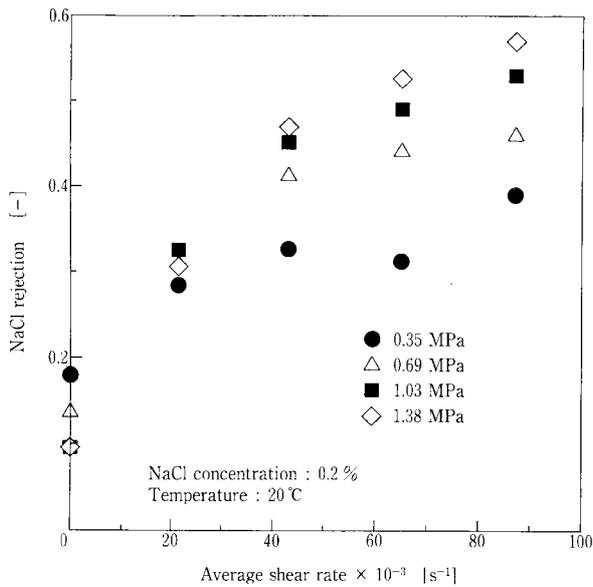
第3図 テストフロー  
Fig. 3 Block flow diagrams of test



第4図 透過流束測定結果(NaCl濃度一定)  
Fig. 4 Result of measurement of permeate flux (NaCl concentration constant)



第5図 透過流束測定結果(膜間差圧一定)  
Fig. 5 Result of measurement of permeate flux (Transmembrane pressure constant)



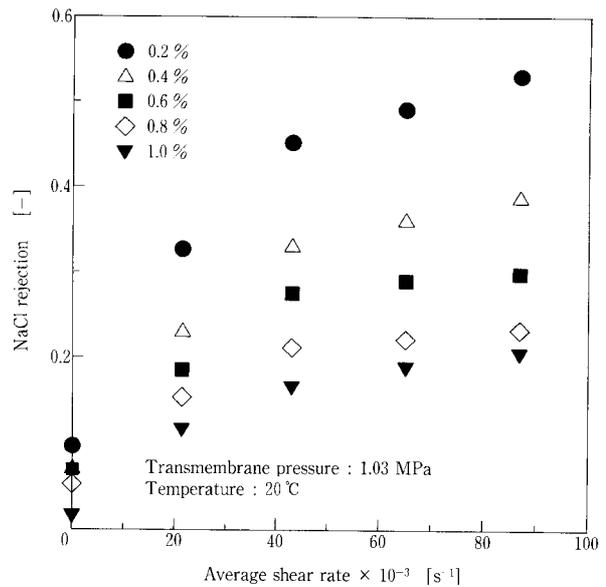
第6図 NaCl 阻止率測定結果(NaCl 濃度一定)  
Fig. 6 Result of measurement of NaCl rejection  
(NaCl concentration constant)

流速の変化であり、第5図は膜間差圧一定での平均せん断速度に対する透過流速の変化である。透過流速はせん断速度が上昇してもほとんど変化していない。これはNaClの濃度が低いため、振動による浸透圧の低減効果が小さいためと考えられる。また透過流速は膜間差圧の増加とともに増加し、濃度の上昇によりわずかに減少している。濃度の上昇により透過流速が減少するのは、濃度の上昇により浸透圧が上昇するためと考えられる。

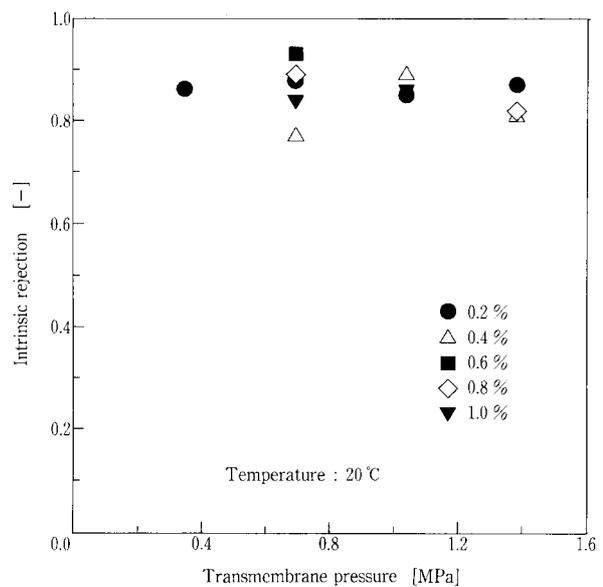
第6, 7図にNaClの阻止率の測定結果を示す。第6図はNaCl濃度一定での平均せん断速度に対するNaCl阻止率の変化であり、第7図は膜間差圧一定での平均せん断速度に対するNaCl阻止率の変化である。NaCl阻止率はせん断速度の上昇とともに増加する。またNaCl阻止率は圧力の上昇とともに増加し、濃度の上昇とともに減少する。次に操作条件の変化によるNaCl阻止率の変化について考察した結果を述べる。

#### 4. 阻止率向上のメカニズム

操作条件の変化によりNaCl阻止率が変化するのは膜表面の濃度と濃度境界層の厚さが関係すると考えられる。そこで式(10)、式(11)を用いてNaCl阻止率の測定結果から膜面の濃度と濃度境界層の厚さを求めた。式(11)を式(10)に代入し、 $J_v/u^b$  対  $\ln\{(1-R)/R\}$  のプロットが直線関係になるように $b$ を決定する。この直線の切片から真の阻止率、傾きから $1/a$ を求めることができる。得られた真の阻止率と透過

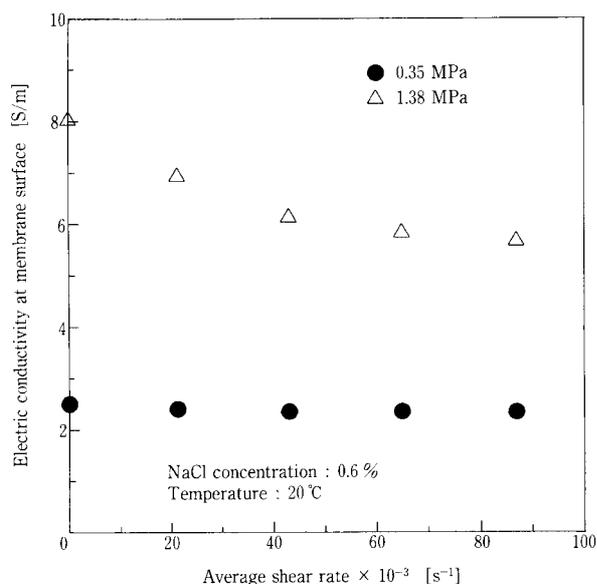


第7図 NaCl 阻止率測定結果(膜間差圧一定)  
Fig. 7 Result of measurement of NaCl rejection  
(Transmembrane pressure constant)

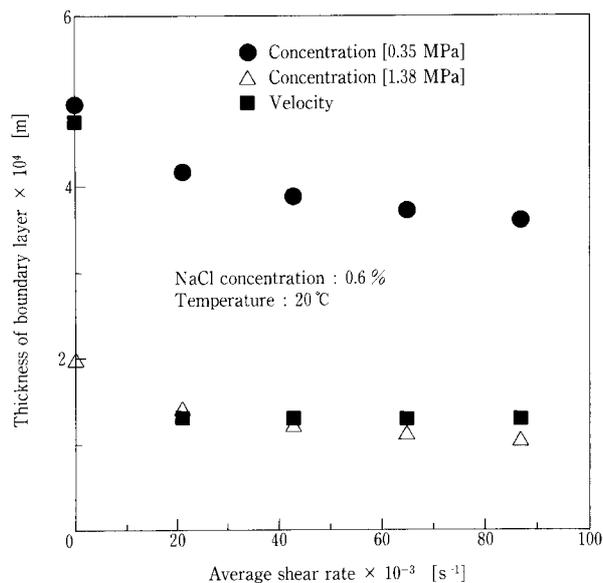


第8図 真の阻止率計算結果  
Fig. 8 Result of calculation of intrinsic rejection

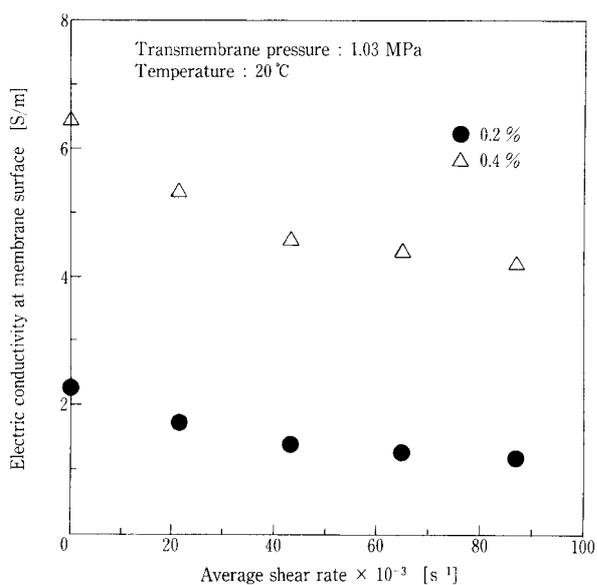
液濃度を式(7)に代入することにより膜面濃度 $C_M$ を求めることができる。また式(11)に得られた $a, b$ を代入することにより物質移動係数 $k$ を求めることができ、NaClの拡散係数( $D = 1.60 \times 10^{-9}$  m/s)を物質移動係数で除すことにより濃度境界層厚さ $\delta_c$ を求めることができる。ここで、式(11)を使用する際、振動による効果を考慮するため、膜面流速の代わりに平均せん断速度を使用した。



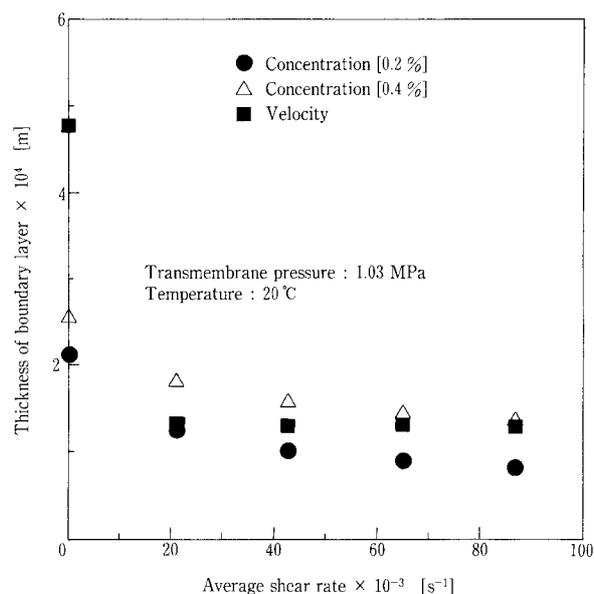
第9図 膜面濃度計算結果(NaCl濃度一定)  
Fig. 9 Result of calculation of concentration at membrane surface (NaCl concentration constant)



第11図 境界層厚さ計算結果(NaCl濃度一定)  
Fig.11 Result of calculation of thickness of boundary layer (NaCl concentration constant)



第10図 膜面濃度計算結果(膜間差圧一定)  
Fig.10 Result of calculation of concentration at membrane surface (Transmembrane pressure constant)



第12図 境界層厚さ計算結果(膜間差圧一定)  
Fig.12 Result of calculation of thickness of boundary layer (Transmembrane pressure constant)

第8図に真の阻止率の計算結果を示す。多少のばらつきはあるものの、各圧力、濃度で真の阻止率はほぼ0.8~0.9程度の値となっており、膜の真の阻止率は膜間差圧、溶質濃度といった操作条件の変化に影響されず一定であることが分かる。

第9、10図に膜面濃度の計算結果を、第11、12図に濃度境界層厚さの計算結果を示す。第9、11図は

濃度一定、第10、12図は圧力一定の場合である。ここで、膜面濃度は電気伝導度で示した。また濃度境界層厚さの計算結果との比較のため、第11、12図には速度境界層の計算結果も示した。

図からせん断速度が上昇すると速度境界層が薄くなり、このため膜面濃度が低下し、濃度境界層厚さも薄くなる。この効果によりせん断速度が上昇する

と NaCl 阻止率が上昇すると考えられる。

圧力が上昇すると膜面濃度は上昇するが、濃度境界層厚さは薄くなる。また透過流束も上昇するため、結果として透過液濃度が減少し NaCl 阻止率も上昇すると考えられる。

濃度が上昇すると膜面濃度が上昇し濃度境界層厚さも厚くなる。また透過流束も低下するため、結果として透過液濃度が増加し NaCl 阻止率も低下すると考えられる。

## 5. 適用事例

ここまでは振動が膜の阻止性能に及ぼす影響について述べてきた。膜の阻止性能の向上は振動により膜表面の濃度が減少し、濃度境界層の厚さが薄くなることに起因することが分かった。この膜表面の濃度を低減させる振動の効果により、飽和濃度のイオンを溶解した原液に対してスケーリングを低減することができると考えられる。次にスケーリング低減効果についての一例を示す。

第13図にスケーリング低減効果についてのテスト結果を示す。テストはサンプルとして純水に飽和濃度の硫酸カルシウムを溶解させたものを用い、濃縮液を循環することにより濃縮を行った。

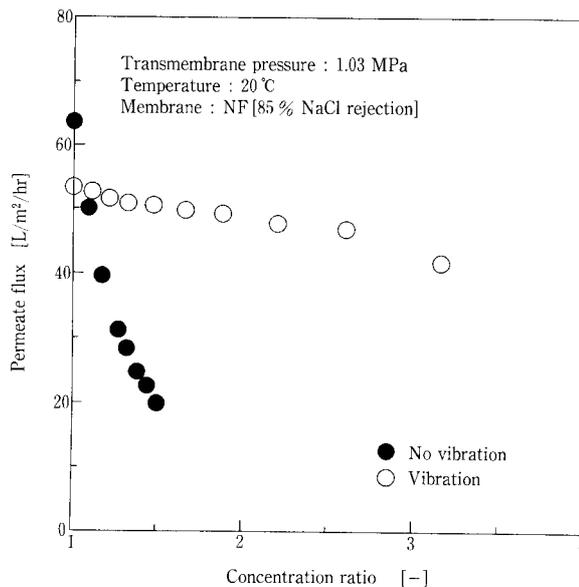
図から膜の振動なしでは濃縮初期から透過流束が急激に低下しているのに対して、膜を振動させると約3倍濃縮まではほとんど透過流束低下が起こっていないことが分かる。これは振動により膜表面の硫酸カルシウム濃度が低下し膜表面での硫酸カルシウムの析出が抑制されたため、透過流束の低下が抑制されたと考えられる。

このように膜を振動させることにより飽和濃度のイオンを析出させずにろ過を行うことができるため、カルシウムを飽和濃度近くまで含む製紙排水からの水回収などクロスフロー方式では膜へのスケーリングのため高濃縮が困難な原水への振動型膜分離装置の適用が考えられる。

## むすび

振動型膜分離装置の膜の阻止性能向上に関して検討を行った結果、次に示す結論を得た。

- 1) 膜を振動させることにより膜表面での NaCl 濃度が低下し、濃度境界層が薄くなることにより NaCl の阻止率が上昇することが分かった。また圧力、濃度といった操作条件が変化しても NaCl 阻止率は変化するが、この変化も圧力、濃度の変化に対する膜面濃度、濃度境界層厚さの変化に起因していることが分かった。
- 2) 振動により膜面濃度を低減することができるこ



第13図 CaSO<sub>4</sub>濃縮テスト結果  
Fig.13 Result of CaSO<sub>4</sub> concentration test

とから、振動によるスケーリング防止効果についても検討を行った。その結果、振動なしでは透過流束が濃縮初期から急激に低下するのに対して、膜を振動させることにより約3倍濃縮までほとんど透過流束の低下を起さず濃縮を行うことができた。これにより、膜を振動させることによるスケーリング防止効果が確認できた。

また得られた結果から、次のような振動型膜分離装置の産業上のメリットが考えられる。

- 1) 従来方式の膜分離装置では NaCl 阻止率が50%の膜を使用しなければならない場合、振動型膜分離装置を使用することにより NaCl 阻止率が低く透過流束の大きい膜を使用することができるので、膜面積を低減することができる。
- 2) 振動によりスケーリングを防止できスケール防止剤を添加する必要がなくなるため、薬品代を低減することができる。

このように振動型膜分離装置には透過流束が大きい、高濃縮が可能といった利点のほかに膜の阻止率を向上させる効果があることから、膜分離プロセスの改良・改善が期待できる。

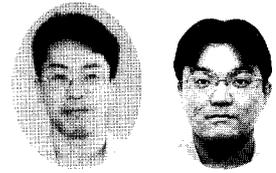
<記号の説明>

|       |         |                   |
|-------|---------|-------------------|
| $a$   | : 係数    | [-]               |
| $A$   | : 膜面積   | [m <sup>2</sup> ] |
| $b$   | : 係数    | [-]               |
| $C_F$ | : 原液濃度  | [%]               |
| $C_M$ | : 膜表面濃度 | [%]               |



# 生物と膜ろ過による井水中の高濃度、 鉄、マンガン処理

Removal Treatment of High Concentration Fe and Mn in  
Well Water by Treatment of Biology and Membrane.



(環)技術部第3技術室  
去来川 辰 彦  
Tatsuhiko Isagawa  
(環)工務部 三重出張所  
山 地 洋 樹  
Hiroki Yamaji

生物処理および膜ろ過法を用いて、井戸水に含まれる高濃度の鉄、マンガンの除去を行った。その結果、高濃度の鉄は生物処理によって安定して除去されることが確認できた。また、高濃度マンガンは、低流速とし接触時間を長くすることによって除去が可能であった。

生物処理を利用した、高濃度の鉄およびマンガンの除去処理は、酸化剤を使用しないため、自然に優しい処理であるため、飲料水としての処理に適している。なお、膜ろ過については種々の検討・試験を実施中であり、その成果は次回報告する。

High concentration Fe and Mn included in well water were removed by using the biological treatment and the membrane filtration method. As a result, it was confirmed that high concentration Fe was stably removed by the biological treatment. And, high concentration Mn could be removed under low flow velocity and long contact time.

The method of removing high concentration Fe and Mn which the biological treatment was used is gentle to the earth and suitable as the drinking water. Various examinations are being executed about the membrane filtration now, and the result will be reported to the next time.

## Key Words :

生 物 処 理  
鉄 バ ク テ リ ア  
除 鉄  
除 マ ン ガ ン  
膜

Biological treatment  
Iron bacteria  
Removal of iron  
Removal of manganese  
Membrane filter

## まえがき

近年、工業化が急激に進み、その結果工業用水使用量も増加し井戸水も生活用水や工業用水として利用されるようになってきた。

一般に井戸水に含まれる鉄、マンガンはイオン状として存在しており、これらの物質は各用水として地上で使用する際に酸化物となり、使用目的により

種々の障害を引き起こす事が分かっている。このため、鉄、マンガンの除去技術は重要性が増しており、これまでその処理に多量の薬品や大規模な設備を必要とし、また操作も煩雑であった。本稿では、操作性と装置のコンパクト化および飲料水として強く要求されている“おいしい水”を念頭に生物による自然的な処理と、膜による高度処理を組み合わせ

たプロセスの検討と実証確認結果を次に報告する。なお、生物処理による鉄、マンガン除去に関する報告を行い、膜による高度処理に関しては成果がまとまり次第報告する。

## 1. 井戸水の用水化処理

第1図に水中の鉄、マンガンの除去技術を示す。井戸水を含む地下水の用水化処理において、溶存している鉄、マンガンを除去する技術は、物理化学的処理方法と生物学的処理方法に大別される。また、一般に除去対象物として問題となってくる項目として、鉄、マンガン以外に、SS、生菌などが挙げられる。

### 1.1 井戸水の除鉄除マンガン処理<sup>1)</sup>

#### 1) 物理化学的処理法

物理化学的処理方法は、鉄の場合、塩素などの酸化剤を利用し酸化反応によって固形物として析出させた後、凝集剤を添加し粗大フロック化させ、ろ過によって除去する方法である。また、一般にマンガンは容易には酸化されないため、触媒作用のあるマンガン砂などのろ材と酸化剤を併用した接触酸化による効率的な除去を行う。原水中の鉄、マンガンが多量にある場合または酸化反応が遅くコロイダル状である場合には、凝集槽や沈殿槽を必要とする場合もある。本手法の最大の問題点は、酸化剤・凝集剤などの薬品を大量に使用する事と

高濃度の場合、設備が大型化する事である。

#### 2) 生物学的処理方法

生物学的処理方法は、鉄バクテリアによって水中に溶存する鉄、マンガンを除去する方法で、古くから緩速ろ過法においてなされたメカニズムである。この自然界に生息する鉄バクテリアを利用した除鉄除マンガンのメカニズムの詳細は、水中の鉄、マンガンが菌体中に取り込まれ、固定されることによって除去が可能と考えられている。

本手法は、薬品を使用しないため、環境に優しい処理方法として近年注目されている。

### 1.2 除濁・除菌処理

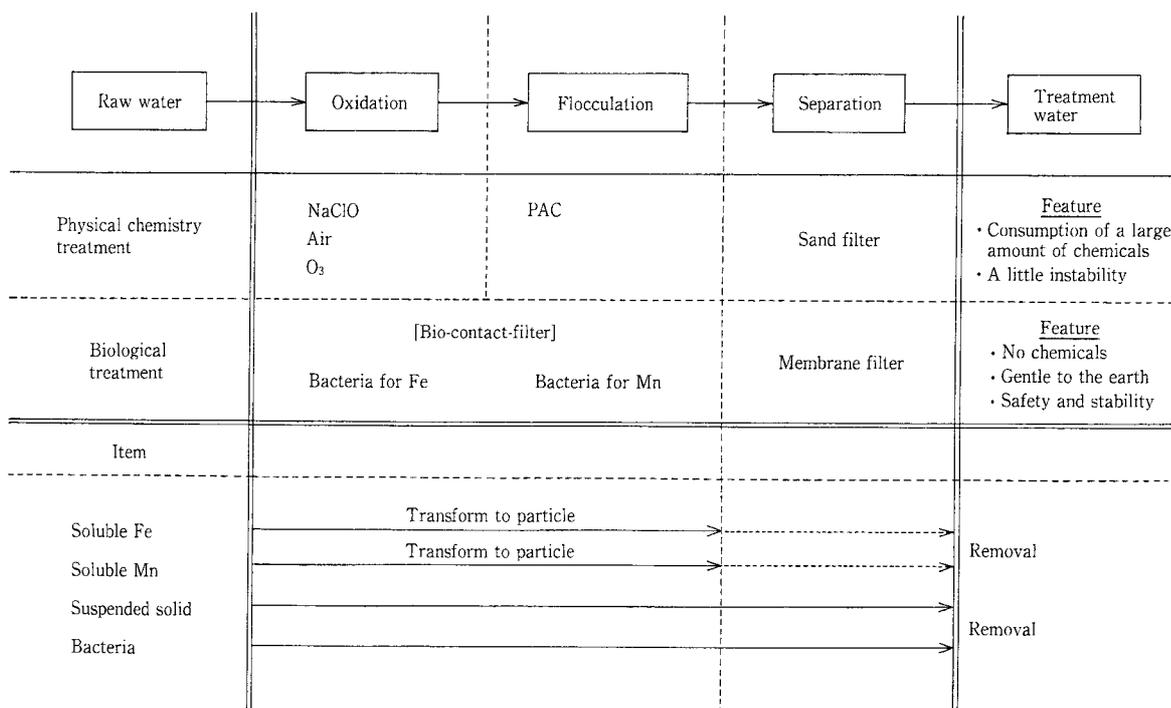
精密ろ過膜、限外ろ過膜などによる膜ろ過法は、わが国において小規模水道における高度浄水処理の新浄水技術として、厚生省によって認可され、最近では浄水設備の新設のみならず、更新の場合でも膜ろ過法を採用するケースが、簡易水道施設として急速に増加してきている<sup>2)</sup>。

精密ろ過や限外ろ過法の特徴は、溶解性有機物などは除去できないが、濁度で表されるような生菌を含む懸濁物質を確実にかつ安定して除去することが出来ることである。

## 2. 実験

### 1) 実験目的

除鉄、除マンガン処理方法として、生物を利用



第1図 水中の鉄、マンガン除去技術

Fig. 1 Removal technique of Fe and Mn from water

する方法は既報<sup>3)</sup>により報告されている。既報では、原水中の鉄、マンガンが共に低い濃度状態において鉄バクテリアによって安定して除去出来たことを確認している。

本報では、原水中の鉄、マンガン濃度が高濃度の場合において、薬品を使用しない生物処理による除鉄除マンガンが可能かの検討を行った。

## 2) 予備実験方法

高濃度鉄、マンガンを含む井水の処理では、従来法の凝集沈殿ろ過法を用いた場合大量の酸化剤が必要となってくる。そこで、今回の原水における酸化剤の必要量を予備実験として確認した。酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用い、ピーカーテストにより行った。塩素酸化法による除鉄除マンガンテストでの塩素注入量は次の式より算出し設定した。

$$\text{理論塩素要求量} = 10.0 \times \text{NH}_3\text{N} + 0.64 \times \text{Fe} + 1.3 \times \text{Mn}$$

次亜塩素酸の添加量は、

- ① 60 ppm (鉄の理論塩素要求量+マンガンの理論塩素要求量×0)
- ② 80 ppm (鉄の理論塩素要求量+マンガンの理論塩素要求量)
- ③ 100 ppm (鉄の理論塩素要求量+マンガンの理論塩素要求量×2.6) とした。

## 3) BCF 実験フロー

第2図に実験フローを示す。今回の実験では、原水中の鉄、マンガン濃度が高いため2段階による除鉄・除マンガン処理を試みた。井水原水は原水槽で鉄バクテリアの生息のため曝気をし、水中への酸素供給を行い、原水ポンプを経由して鉄除去目的のBCF-1カラムへ給水する。BCF-1の処理水は、マンガン除去目的のBCF-2、BCF-3へ

並行して供給され、各々のカラムで処理される。ここで、BCF-2、BCF-3は充填材を変更し、除マンガン能力を比較した。BCF処理水は、膜装置でろ過実験を行うため水槽に一旦受け、一定量保有した後にバッチ処理にて膜ろ過を行う。なお、BCFは当社登録商標名で、ろ材に球状・多孔質の無機質焼成品を用いた生物膜ろ過装置であり、このBCFは微生物保持能力が高く、空隙率が大きいことから高効率の処理が可能な装置である。

## 4) テスト装置

第3図に使用したBCFカラムの概要を示す。今回の実験では、BCF-1ろ材として多孔質セラミック(粒径7~8mm)、BCF-2ろ材として同じく多孔質セラミック(粒径5~6mm)、BCF-3ろ材として、アンスラサイト(1.5mm)+砂(0.6mm)を使用した。また、膜装置は、自動空気逆洗が可能な、0.2μm孔径のPP製膜のMF膜ユニット<sup>4)</sup>を使用した。

## 5) 実験条件

原水水質の分析結果を第1表に示す。今回の処理対象水には高濃度の鉄、マンガンを溶存している。また、シリカ濃度も高いことから、酸化反応が進むには不利な条件であることが分かる。

一方、BCFを用い原水を処理した時の処理水質は、次に示すように水道水質基準に合致するものとした。

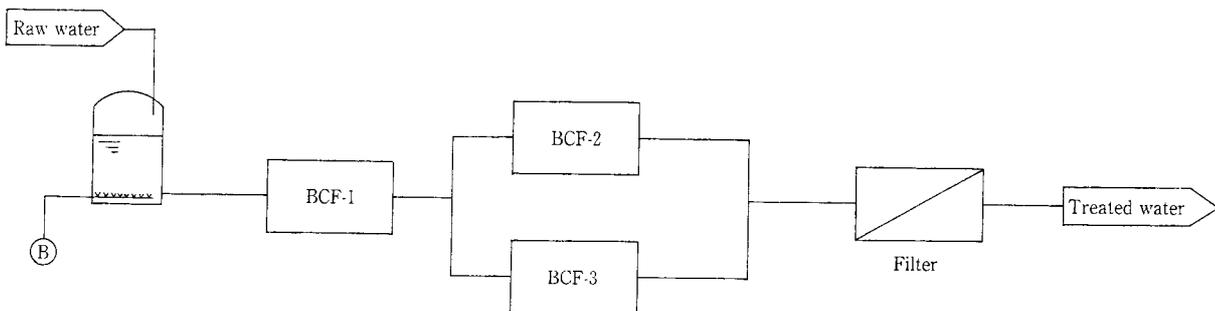
水質 全鉄 < 0.3 ppm  
全マンガン < 0.05 ppm

また、処理流量は、通水LV=150 m/日を目標としたが、鉄、マンガンの除去能力に応じ随時変更した。

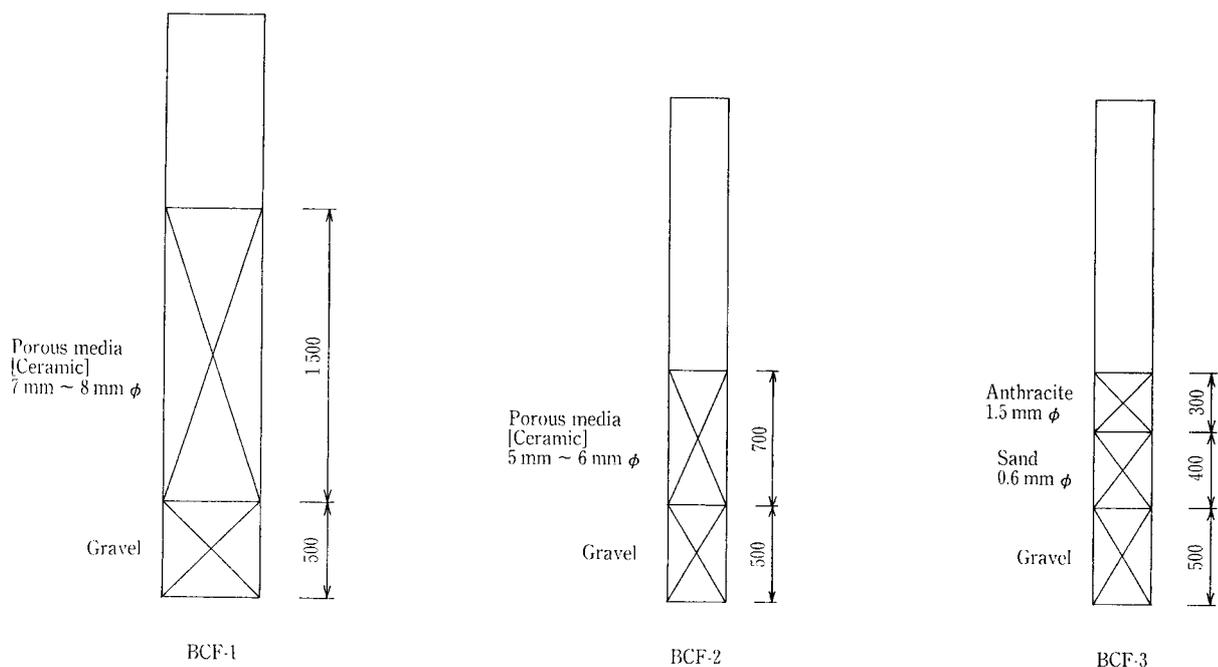
## 3. 実験結果

### 3.1 塩素酸化法による除鉄、除マンガン処理 (予備実験)

結果を第4図に示す。次亜塩素酸の添加量が理論



第2図 テスト装置のブロックフロー  
Fig. 2 Block flow of test unit



第3図 テストカラムの概略図  
Fig. 3 Schematic diagram of test columns

第1表 原水水質  
Table 1 Quality of raw water

| Sample name        | Unit                      | Sample-1 | Sample-2 | Average |
|--------------------|---------------------------|----------|----------|---------|
| Temperature        | ℃                         | 22.5     | 22.4     | 22.5    |
| Turbidity          | ppm                       | 33.8     | 14.7     | 24.3    |
| Color              | —                         | 150      | 60       | 105.0   |
| pH                 | —                         | 6.8      | 6.6      | 6.7     |
| Conductivity       | μS/cm                     | 183      | 200      | 191.5   |
| M-Alkalinity       | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 60.6     | 59.5     | 60.1    |
| P-Alkalinity       | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 0        | 0        | 0       |
| Total hardness     | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 61.6     | 61.4     | 61.5    |
| Ca hardness        | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 27.8     | 29.8     | 28.8    |
| Ma hardness        | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 33.8     | 31.6     | 32.7    |
| COD Mn             | mg/l                      | 0.5      | 1.0      | 0.8     |
| Free carbonic acid | mg/l                      | 18.9     | 29.7     | 24.3    |
| Chloride ion       | mg/l                      | 3.02     | 3.52     | 3.3     |
| Sulfuric acid ion  | mg/l                      | 22.9     | 23.5     | 23.2    |
| Nitrate ion        | mg/l                      | <0.1     | <0.1     | <0.1    |
| Phosphate ion      | mg/l                      | <0.1     | <0.1     | <0.1    |
| Silica             | mg/l                      | 63       | 66.1     | 64.6    |
| Ammonium ion       | mg/l                      | 0.02     | 0.16     | 0.09    |
| Iron               | mg/l                      | 8.2      | 6.56     | 7.4     |
| Manganese          | mg/l                      | 1.13     | 1.04     | 1.1     |
| TOC                | mg/l                      | <0.5     | <0.5     | <0.5    |

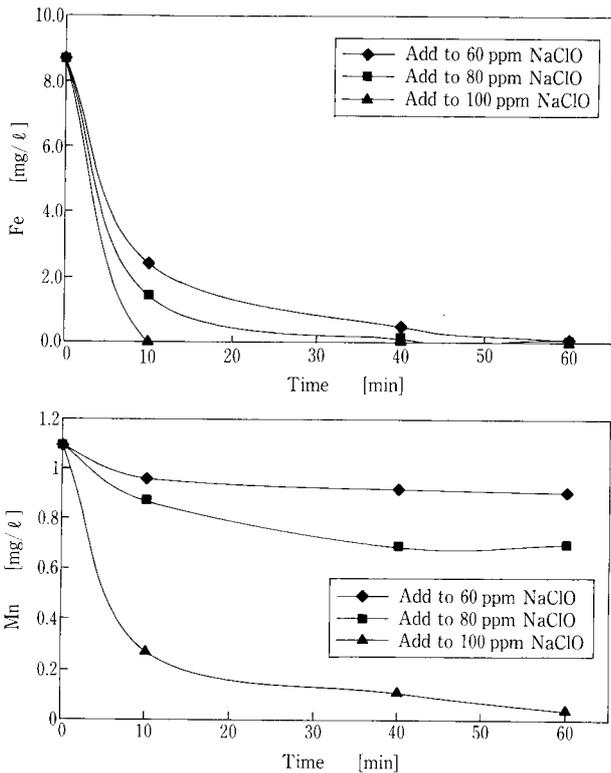
等量以下の場合、鉄の酸化が時間経過と共に進んでいくのに対し、マンガンは酸化はほとんど進行していない。鉄の酸化はマンガンに対して優先的に行われている。また、鉄を完全に除去するための塩素要求量は、鉄濃度に対して等量以上であれば、60分以内に除去が可能であった。一方、鉄と同時にマンガンを完全除去するためには、マンガンの理論塩素要

求量に対し2.6倍の塩素量を注入し60分の反応時間が必要である事が分かった。

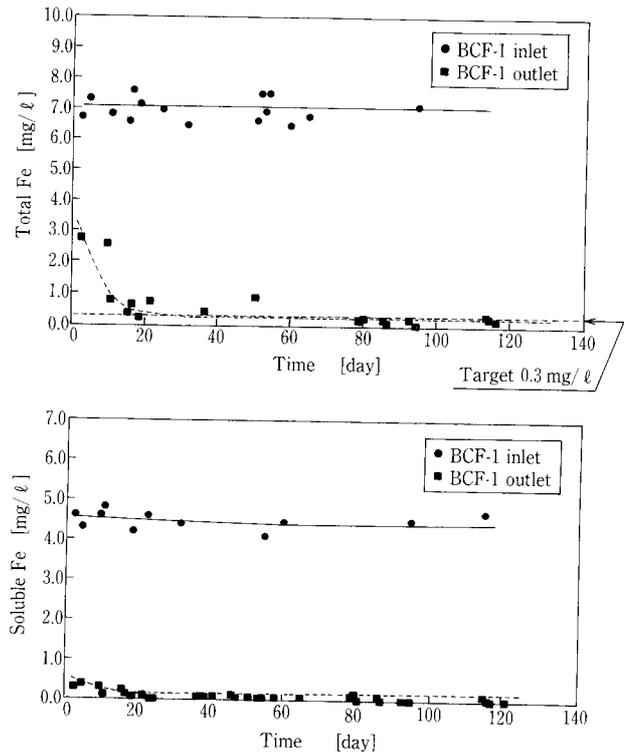
この結果より、塩素酸化法による、高濃度の鉄、マンガン除去処理は、過剰な薬品の使用と長い反応時間が必要である事が確認された。

### 3.2 BCFによる除鉄、除マンガン処理

予備実験で明らかかなように、酸化剤による除鉄除



第4図 次亜塩素酸添加による鉄，マンガン除去能力  
Fig. 4 Removal ability of Fe and Mn by NaClO addition



第5図 BCF-1 カラムの除鉄性能  
Fig. 5 Removal efficiency of Fe by BCF-1

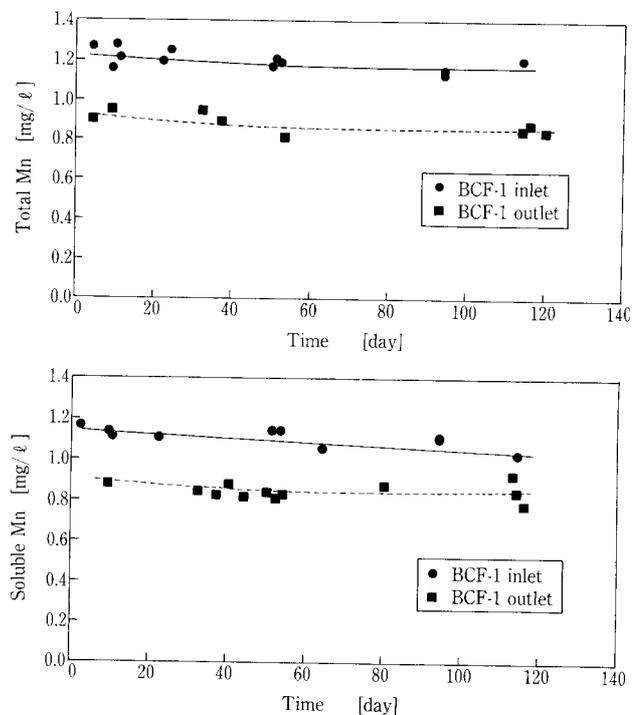
マンガン処理は，過剰の酸化剤と長い反応時間が必要であるのに対し，次に示す生物処理では，薬品を全く使用しないため自然に優しい処理方法である。

1) 1段処理 (除鉄)

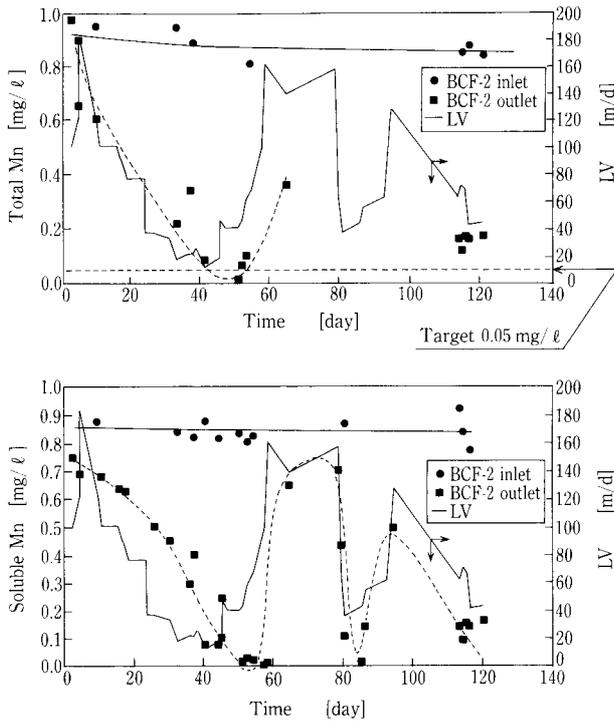
第5図にBCF-1の鉄除去性能を示す。濃度測定は，鉄，マンガン共，溶存鉄濃度と全鉄濃度(固形物鉄+溶存物鉄)を測定した。なお，今回の実験の鉄バクテリアは，他の処理設備より植菌を行なった。

BCF-1入口の鉄濃度は，原水槽での曝気の影響で幾分低下し，全鉄が6.5~7.5 ppm，溶存鉄が4~5 ppmであった。また，通水流量はLV=150 m/dで開始した。その結果，処理水中の溶存鉄濃度は，実験開始初期から優れ，実験開始後20日経過時点で低濃度領域で安定した。一方，全鉄の除去能力は，実験開始から性能が悪く，暫く継続して高い値が見られ，安定した処理が可能となるまでに50日程度必要であった。

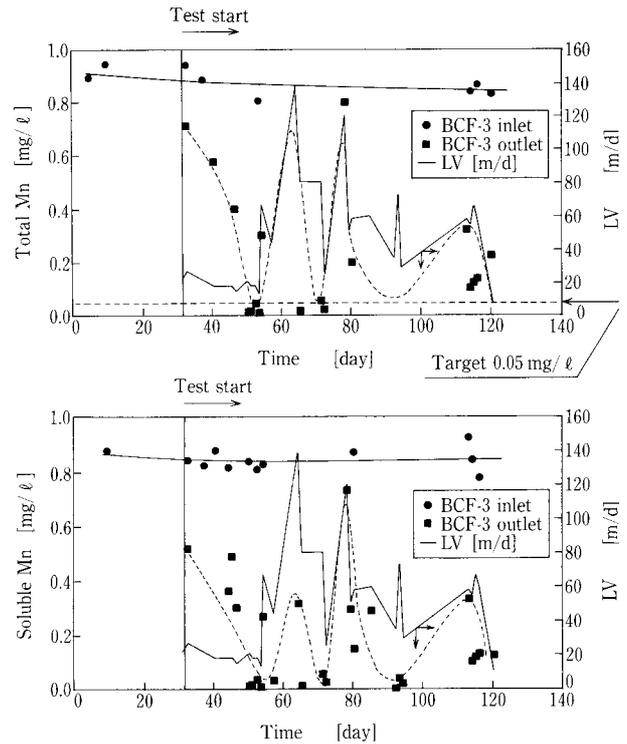
これらの現象は，鉄バクテリアの特性である水中の第1鉄を水酸化第2鉄として菌体内部あるいは外部に沈積する性質が最初に現れたため，まず溶存鉄が除去されたと判断できる。また，全鉄のリークは，その大部分が酸化物状態であり，実験



第6図 BCF-1 カラムの除マンガン性能  
Fig. 6 Removal efficiency of Mn by BCF-1



第7図 BCF-2 カラムの除マンガン性能  
Fig. 7 Removal efficiency of Mn by BCF-2



第8図 BCF-3 カラムの除マンガン性能  
Fig. 8 Removal efficiency of Mn by BCF-3

開始から BCF ろ材のろ過能力が機能するまでの間、安定処理が出来なかったと考えられる。

## 2) 2段処理 (除マンガン)

第6図に BCF-1 のマンガンの除去性能を示す。図からも分かるように、BCF 1 段ではマンガンは僅かしか除去されずに、BCF-1 処理水中にリークしてくる。全マンガン、溶存マンガンともにリーク濃度が同等であることから、マンガンは BCF-1 では酸化されずイオン状のままリークしていることが分かった。

次に BCF 2 段による除マンガンの検討を行った。BCF-2 の充填ろ材は、BCF-1 と同種とし粒径を小さくし接触効率を向上させた。また、並列設置の BCF-3 はさらに接触効率向上のために充填ろ材をアンスサイト・砂の組合せとした。

その結果を第7, 8 図に示す。BCF-2 は運転開始直後は LV=150 m/日としたが、処理性能が良くないため、LV を低くした。また BCF-3 は運転開始直後から通水 LV ≒ 20 m/日程度で馴養期間を設けた。

通水 LV を低下させる事で、マンガンの除去性能は向上している。特に接触効率を向上させた BCF-3 では、実験開始後50日を経過し、通水

LV ≒ 20 m/日の条件で、全マンガン濃度 < 0.05 ppm を達成する事が可能であった。

## 3.3 逆洗後の影響

### 1) 水逆洗

第9図の A に BCF-1 カラムの水逆洗後の差圧の上昇および鉄の除去性能を示す。図では、洗浄直後の差圧を「0 cm」として表記した。また逆洗は LV=30 m/h で10分間行った。逆洗終了直後から差圧の上昇が始まり、短時間で差圧が上昇し5~6時間後に40 cm を越えその後も急激に上昇している。また、洗浄後の鉄の除去性能は、処理目標値の < 0.3 ppm を達成するまでに、4 時間程度必要であった。

逆洗後の差圧の上昇が早いことから、逆洗間隔が短くなる事が予想される。水逆洗 LV=30 m/h では洗浄が不十分であると考えられる。一方、逆洗後の鉄の除去性能は、約4時間後に < 0.3 ppm を達成した。

### 2) 気水逆洗

第9図の B に BCF-1 カラムの逆洗法として、前記、水逆洗方法に対して洗浄効果向上のために気水洗浄法を採用した時の差圧上昇および鉄の除去性能を示す。図の表記は、前記と同様に逆洗直

後の差圧を「0 cm」とした。洗浄方法は、逆洗 LV=30 m/h で通水し、同時に短時間で大量のエアを送り込み数回繰り返す洗浄方法を採用した。その結果、逆洗後6時間を経過した時点での差圧の上昇は5 cm 以下と非常に小さい。これは、間欠曝気逆洗方法によって、充填材の内部まで洗浄が行き届き、生物によって補足された鉄成分が十分に洗浄されたためと考えられる。また、逆洗によって心配された処理性能の低下も、水逆洗と同等以下で洗浄後3時間程度で処理目標値の<0.3 ppm を達成し、回復能力として違いがない事を確認した。

#### 4. まとめ

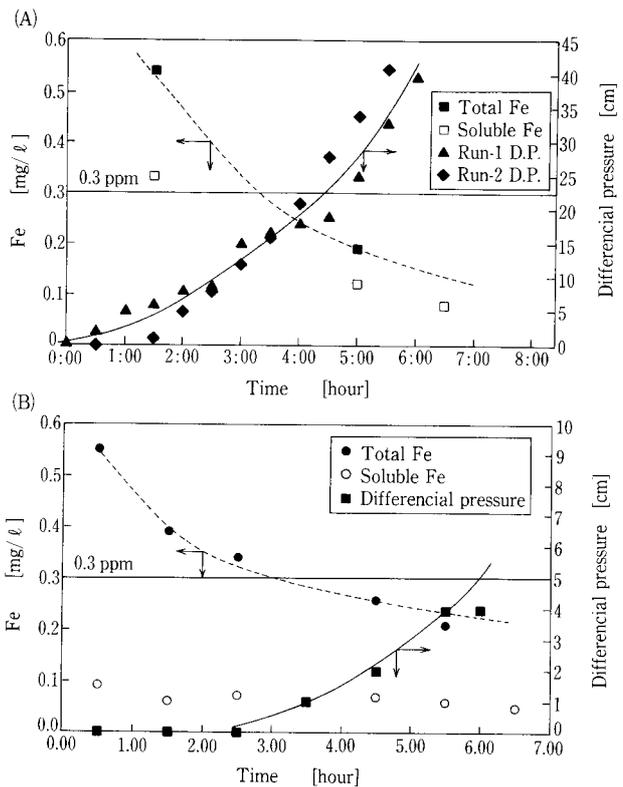
井水中の高濃度鉄、マンガン除去処理において、生物処理の適用を検討した。その結果次の事が明らかとなった。

- 1) BCF 1 段処理において LV=150 m/d の条件で、高濃度鉄は、処理水質<0.3 mg/l の処理が可能であった。
- 2) BCF 2 段処理において LV=20 m/d の条件で、高濃度マンガンは、処理水質<0.05 mg/l の処理が可能であった。しかし、設備化にあたっての経済性能など問題もあるため今後の検討課題とする。
- 3) 逆洗方法としては、充填材内を十分に洗浄するための、気水洗浄が必要であった。逆洗後の、鉄の除去能力の回復は、約3時間程度であった。

#### むすび

生物処理を利用した BCF による除鉄除マンガン装置は、現在既に実用化されており順調に運転を行っている<sup>5)</sup>。このプロセスの特長として、

- ① ランニングコストの低減（薬品使用量の低減）が可能。
  - ② 薬品を使用しないため、天然水であり、トリハロメタンなどの副生成物がなく自然に優しい処理方法である。
  - ③ メンテナンスが容易。
- などがある。



第9図 BCF-1 カラムの逆洗後の処理性能

Fig. 9 Treatment performance after backwash of BCF-1

当社では、既報により低濃度の鉄、マンガンを生物処理によって除去が可能であることを確認している。今回の報告で高濃度の鉄、マンガンへの適用を検討した結果、鉄、マンガンの処理能力に差があるものの、水道法基準を満足する水質を得ることが出来た。今後、高濃度マンガンの処理能力の向上、及びその運転条件を確立することが必要である。

#### 【参考文献】

- 1) 高井雄ほか：用水の除鉄・除マンガン処理，産業用水調査会
- 2) 土屋悦輝ほか：水のリスクマネジメント実務指針
- 3) 松下滋ほか：神鋼パンテック技報 Vol.37, No.3 (1993), p.24.
- 4) SP メムコア
- 5) 自然ろ過施設：京都府城陽市上下水道部

#### 連絡先

去来川 辰彦 環境装置事業部  
技術部  
第3技術室  
TEL 078-232-8098  
FAX 078-232-8056  
E-mail t.isagawa@pantec.co.jp

# 膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去

## Removal of Humic Substances by Membrane Filtration Process



(環)製品開発室  
藤 井 匡  
Tadashi Fujii  
北海道大学 研究員  
卜 如 林  
Rulin Bian

千歳川表流水の膜ろ過実験の結果に基づき、膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去特性についての検討を行い、膜面の濃度分極現象がフミン質の除去に大きな影響を及ぼすことが分かった。中空糸 UF 膜のクロスフローろ過では、膜細孔径よりはるかに大きな分子サイズをもつフミン質しか除去できず、そのほとんどは逆輸送されずに膜面に堆積する。振動を伴う MF, UF, NF 膜ろ過では、膜面からのフミン質分子の逆輸送速度が大きく、除去されたフミン質が濃縮水に逆輸送されるため、膜面の濃度分極が抑制され、フミン質の除去性が高められる。また、振動によるフミン質の除去性の向上効果は、脱塩率30%以上のNF膜ろ過で最も大きいことが明らかとなった。

This paper dealt with the experimental results concerning the removal of humic substances in Chitose River water by membrane filtration processes. The phenomenon of concentration polarization influences the removal of humic substances. Ultrafiltration (UF) operated under the cross-flow mode can remove only humic substances with a molecular size larger than the membrane pore size. In the cross-flow UF process, the removed humic substances were accumulated on the membrane surface. The vibration action increased the removal efficiency of humic substances in the microfiltration, UF and nanofiltration process. Strong shear produced by the vibration diffused away the humic substances from the membrane surface to the bulk water, therefore the accumulation of humic substances on/ near the membrane surface, i.e. formation of concentration polarization boundary layer, is prohibited.

### Key Words :

|        |                            |
|--------|----------------------------|
| 膜ろ過    | Membrane filtration        |
| 濃度分極   | Concentration polarization |
| フミン質   | Humic substances           |
| クロスフロー | Cross-flow                 |
| 振動     | Vibration                  |

## まえがき

水道水質基準では、トリハロメタンを代表とする消毒副生成物に関する規制が厳格になりつつある。塩素消毒に変わる生物学的安定化技術が開発されていない現段階では、消毒副生成物を削減するため、水道原水中の消毒副生成物の前駆物質であるフミン質を如何に除去するかが重要である。

汚濁河川水中のフミン質には、植物成分などが土壤中で分解、縮合して生じる陸成フミン質、及び水中の有機物や水生生物成分から生成する水成フミン質の他に、処理または未処理のし尿水、下水、工場排水などの放流水からのフミン質も含まれている。また、フミン質は特定の化学構造をもつ単一化学物質ではなく、様々なサイズと物理化学的性質を有する混合系である。

従来の凝集・沈殿・砂ろ過にオゾン酸化・活性炭吸着を組み合わせた高度浄水処理システムでは、フミン質が有効に除去される一方で、敷地面積の増大等のデメリットが挙げられている。次世代の水処理技術として注目されている膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去特性、膜ファウリングとのかかわりなどについては、現在のところ、まだ十分に検討されていないのが現状である。

本報では、膜ろ過における濃度分極現象、粒子の輸送と逆輸送を考察した上、中空糸クロスフローUF膜ろ過、及び振動型膜分離装置VSEP™ (VSEP = Vibratory Shear Enhanced Processing, 製造元: 米国 NEW LOGIC INTERNATIONAL INC.) を用いたMF, UF, NF 膜ろ過におけるフミン質の除去特性についてまとめた結果を報告する。

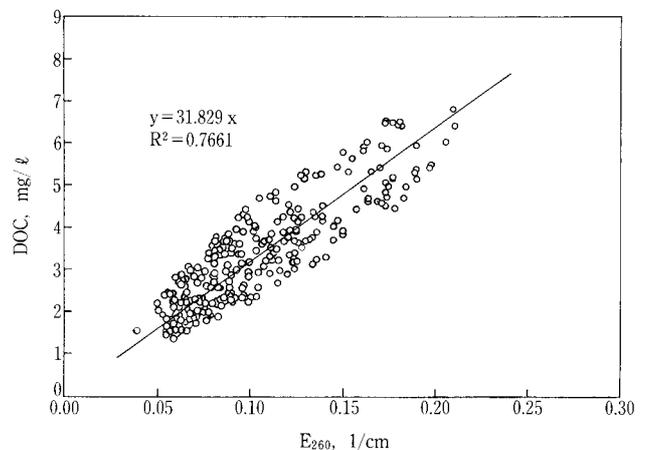
### 1. 千歳川表流水中のフミン質

フミン質は天然河川水中の有機物の大部分を占める<sup>1)</sup>。河川水に含まれているフミン質の濃度と粒径分布は、その流域特性によって支配される。千歳川流域の中・下流部は泥炭地帯特有のフミン酸とフルボ酸がフミン質の主体となっている。第1図に千歳川原水におけるフミン質の濃度指標である260 nm 紫外部吸光度( $E_{260}$ )と溶解性有機炭素濃度(DOC)の関係を示す。DOC/ $E_{260}$  が約32と低いことから、原水中の溶解性有機物はフミン質が主体であることが分かる<sup>1)</sup>。このような天然水中の有機成分は、DOCを測定せず、簡単に測定できる  $E_{260}$  を用いて評価することが可能である。

第2図に実験原水である千歳川表流水中のフミン質を分子篩膜により分画した結果を示す。千歳川原水中のフミン質は、主に見かけ分子量10万 Da 以上

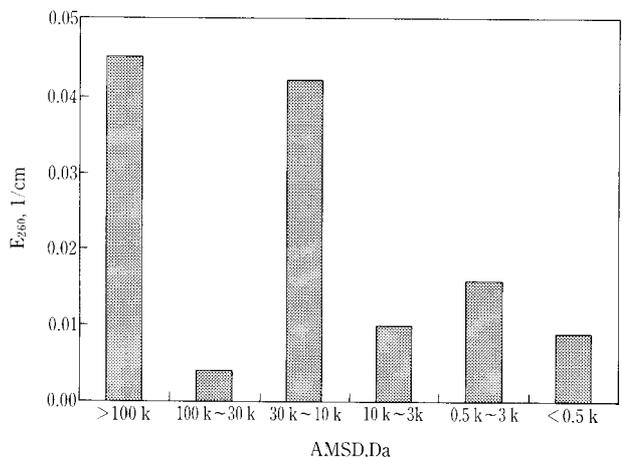
(35%)の高分子領域と3万 Da 以下(60%)の低分子領域に分布していることが分かる。

フミン質の見かけ分子量の測定には、ゲルろ過法、分子篩膜ろ過法などの方法がある。ゲルろ過法は、有機成分とゲルの親和性の影響を受けやすいが、短時間、少量のサンプルで見かけ分子量の結果が得られる。一方、分子篩膜法は、無荷電の親水性膜を用いることにより、有機成分と膜の親和性の影響を小さくすることができるが、長時間、多量のサンプルが必要となり、また、濃度分極の影響を受ける可能性がある。本報では、この二つの方法を併用して、膜ろ過におけるフミン質の除去特性を検討した。



第1図 千歳川原水のDOCと $E_{260}$ の関係(1994/10~1998/12)

Fig. 1 Correlation between DOC and  $E_{260}$  of Chitose river water during the period of Oct. 1994 to Dec. 1998



第2図 分子篩膜による千歳川原水中のフミン質の分画  
Fig. 2 AMSD of humic substances in Chitose river water by ultrafiltration fractionation

## 2. 濃度分極と物質輸送

### 2.1 濃度分極

膜ろ過では、除去された物質が膜面付近に濃縮され、濃度分極現象が生じる。濃度分極は膜ろ過の分離性能に大きな影響を及ぼす。

第3図は濃度分極の概念を示す。第1式は濃度分極を表す木村—Sourirajan式である。

$$\ln[(C_M - C_P)/(C_F - C_P)] = J_V/k \quad (1)$$

ここで、 $C_P$ 、 $C_F$ 、 $C_M$ はそれぞれ透過水、供給水および膜面の分離物質濃度(mol/m<sup>3</sup>)、 $J_V$ は膜透過水流束(m/s)、 $k$ は物質移動係数(m/s)である。物質移動係数 $k$ は拡散係数( $D$ , m<sup>2</sup>/s)と濃度分極境界層の厚み( $\delta$ , m)の比である。通常、クロスフローの線速度を上げると、境界層厚み $\delta$ が小さくなり、物質移動係数 $k$ は大きくなる。それに伴って膜面濃度が下がり、透過水濃度が低くなり、除去性能が高められる。

### 2.2 粒子輸送と逆輸送

膜ろ過では、阻止された分離粒子は濃度分極により、膜面から濃縮水に逆輸送される。分子サイズがマイクロメートルオーダー以下の粒子の逆輸送速度は、ブラウン拡散(Brownian diffusion)とせん断拡散(Shear-induced diffusion)により支配される。希薄溶液における粒子のブラウン拡散<sup>2)</sup>速度 $V_B$ (m

/s)とせん断拡散速度<sup>3)</sup> $V_S$ (m/s)はそれぞれ第2式と第3式で求められる。

$$V_B = 1.31(\gamma D_B \phi_w / \phi_b L)^{1/3} \quad (2)$$

$$V_S = 0.072\gamma(a^4 \phi_w / \phi_b L)^{1/3} \quad (3)$$

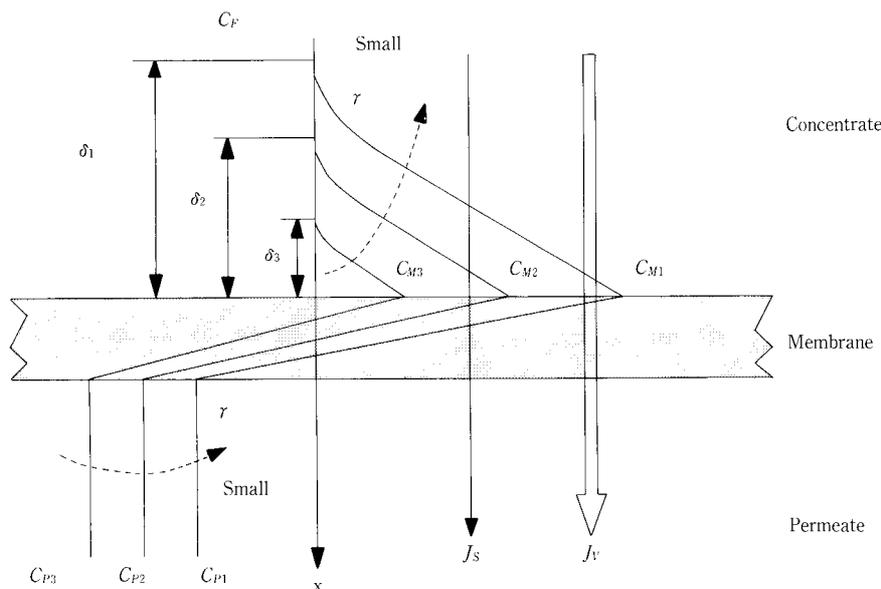
ここで、 $\gamma$ はせん断速度(s<sup>-1</sup>)、 $D_B$ は拡散係数(m<sup>2</sup>/s)、 $\phi_w$ と $\phi_b$ はそれぞれ膜面と濃縮側液本体の粒子濃度(Volume fraction, %)、 $L$ はチャンネルの長さ(m)である。

拡散係数 $D_B$ は第4式のStokes-Einstein方程式により求めた。

$$D_B = \kappa T / (6\pi \eta a) \quad (4)$$

ここで、 $\kappa$ はBoltzmann定数(1.380×10<sup>-23</sup>J/mol/K)、 $T$ は絶対温度(K)、 $\eta$ は粘度(Pas)である。

第2式のブラウン拡散速度と第3式のせん断拡散速度の和が粒子の逆輸送速度となる。粒子の膜面への輸送速度が膜透過水流束と等しいとすれば、その逆輸送速度が膜透過水流束を上回ると、粒子は膜面に堆積せず、濃縮水に逆輸送される。クロスフローの線速度を上げると、膜面のせん断速度が大きくなり、粒子の逆輸送速度が大きくなることがよく知られている。



第3図 濃度分極：膜面せん断速度の影響

Fig. 3 Concentration polarization model: effect of shear rate

VSEP は、フィルターパックを振動させることにより膜面に高いせん断力を与えることを特長とする。振幅を 1 inch に設定した Series L の VSEP では、膜外周部、中心部および平均膜面せん断速度はそれぞれ 40423, 103052, 76215  $s^{-1}$  であることが小西ら<sup>4)</sup>の計算により求められた。

第 4 図に、 $\phi_w/\phi_b$  を 50,  $L$  を 0.3m として、VSEP の振幅を 1 inch, 1/2 inch, 1/4 inch とした場合の平均膜面せん断速度を用いて計算した単一粒子の逆輸送速度を示す。ここで、振動を行わない場合の膜面せん断速度は 0.5 m/s のクロスフロー過に相当すると仮定し、2500  $s^{-1}$  として計算した。これによると、振動で膜面せん断力を与えることにより、単一粒子の逆輸送速度が大きくなると同時に、最も低い逆輸送速度を有する粒子の粒径も小さい方にシフトすることが分かる。

### 2.3 フミン質除去に及ぼす膜面せん断力の影響

前述のように、様々な分子サイズを有するフミン質は、その分子サイズと膜の細孔径との相対関係から、次のように分類できる。

#### ① グループ 1 :

膜細孔径よりはるかに大きく、膜の篩い分け作用により 100 % 除去できる部分。

#### ② グループ 2 :

膜細孔径に近い分子サイズを有し、膜ろ過における除去性が透過水流束や膜面せん断速度などの操作条件により左右され、濃度分極の影響を受ける部分。

#### ③ グループ 3 :

膜細孔径よりはるかに小さく、膜ろ過では除去できない部分。

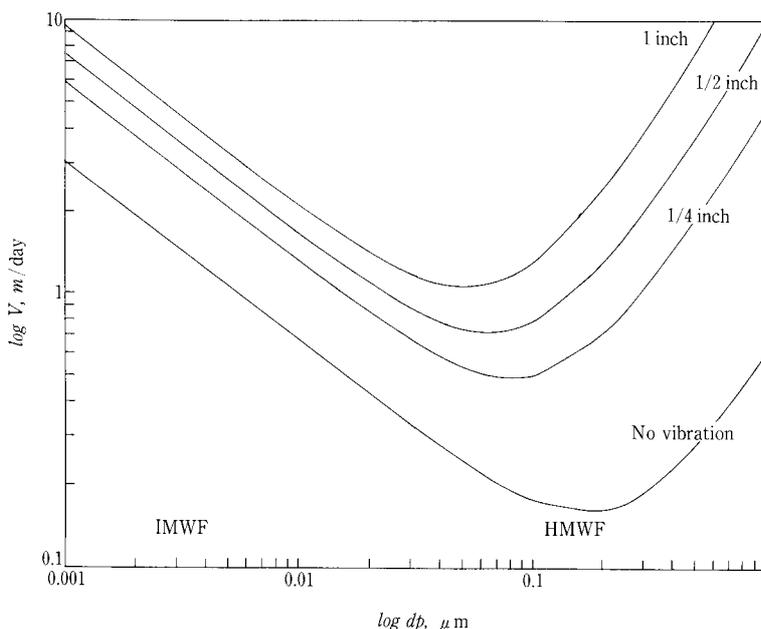
膜の細孔径は幅広い分布を持つため、グループ 1 以外の中・低分子フミン質はほとんどグループ 2 に相当することが考えられる。せん断速度が高いほど、第 4 図に示したように阻止された中・低分子フミン質の膜面からの逆輸送速度が大きく、膜面濃度が低くなる。そのため、第 3 図に示したように濃度分極が抑制され、中・低分子フミン質の除去率が膜面せん断速度の上昇に伴って高くなることが予想される。

### 3. 膜ろ過プロセスにおけるフミン質の除去

循環ライン(膜濃縮水を原水側に循環するライン)を設けた膜ろ過におけるフミン質除去性の評価には、原水  $E_{260}$  を基準にした除去率、濃縮水を基準にした阻止率、及び膜面濃度を基準にした真の阻止率があるが、次のフミン質の除去率はすべて原水を基準にした除去率を用いた。

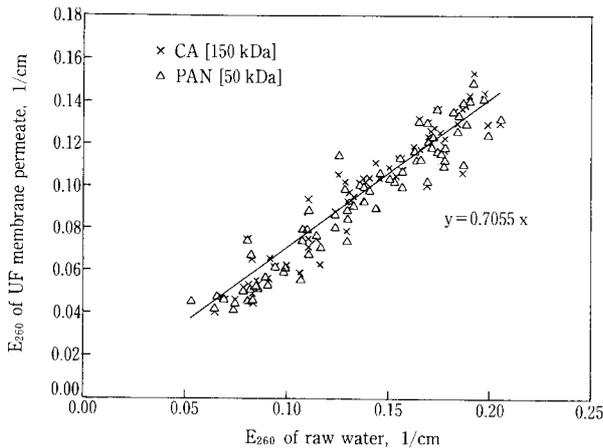
#### 3.1 中空糸クロスフロー UF 膜ろ過

千歳川表流水を実験原水とし、分画分子量 15 万 Da の中空糸の酢酸セルロース膜(CA), 5 万 Da の中空糸のポリアクリロニトリル膜(PAN)を用いて、線速度を 0.5 m/day に設定したクロスフロー UF 膜ろ過の実験を行った。実験期間中の膜透過水  $E_{260}$  と原水  $E_{260}$  の関係を第 5 図に示す。分画分子量の異なる CA 膜と PAN 膜の間には膜透過水  $E_{260}$  の差はほとんど見られず、UF 膜透過水と原水の  $E_{260}$

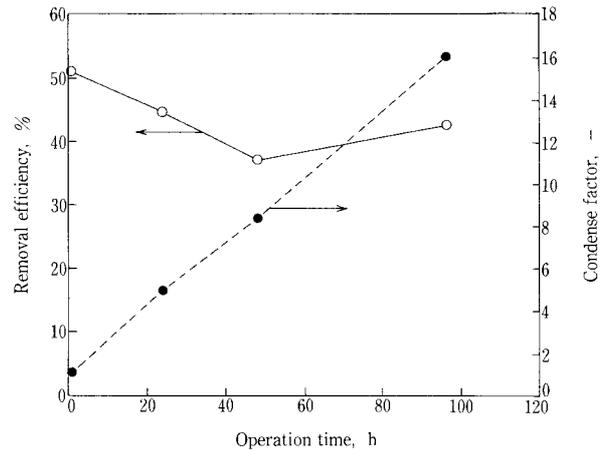


第 4 図 粒子の逆輸送速度に及ぼす VSEP 振幅の影響

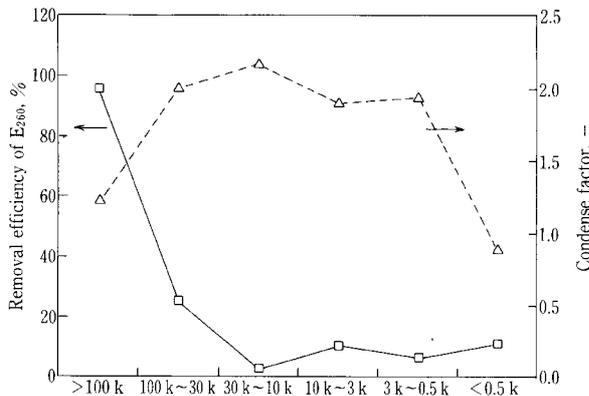
Fig. 4 Influence of amplitude on the particle back transport velocity



第5図 UF膜ろ過における膜透過水  $E_{260}$  と原水  $E_{260}$  の関係  
 Fig. 5 Correlation between  $E_{260}$  in raw water and  $E_{260}$  in permeate of UF membrane filtration



第7図 VSEP-MF膜ろ過における  $E_{260}$  除去率と濃縮倍率の経時変化  
 Fig. 7 Removal efficiency and condense factor of  $E_{260}$  in VSEP-MF filtration



第6図 CA膜ろ過における分子量別のフミン質除去率と濃縮倍率(2000時間経過, ろ過圧力50 kPa)  
 Fig. 6 Removal and concentration of humic substances in CA membrane filtration (operating time=2000 hours, operating pressure=50 kPa)

との間には良好な直線関係が見られた。 $E_{260}$  の平均除去率は約30%であった。

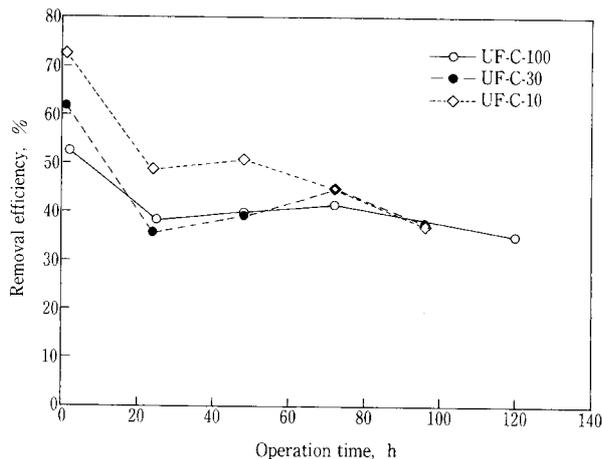
CA膜ろ過で2000時間を経過した時点の分子量別のフミン質除去率と濃縮倍率の関係を第6図に示す。CA膜ろ過では、原水中の見かけ分子量10万Da以上の高分子フミン質はほぼ100%除去されたが、見かけ分子量10万Da以下の低分子フミン質はほとんど除去できなかった。この結果から、クロスフローのUF膜ろ過では、除去されたフミン質のほとんどは、前述の第1グループの高分子フミン質であり、濃度分極の影響を受ける第2グループの中・低分子フミン質はほとんど除去されないことが確認された。

また、第6図によると、循環水中の高分子フミン質の濃縮はほとんど見られず、クロスフローUF膜ろ過で除去された高分子フミン質は、膜面から逆輸送できず、そのほとんどが膜面に堆積することが推察できる。見かけ分子量10万Da以下の低分子フミン質は濃縮側に若干濃縮されていることが確認された。これは、第4図に示したように、低分子のフミン質がブラウン拡散により濃縮側液体本体に逆輸送されていることによるものと考えられる。

### 3.2 VSEP-MF膜ろ過

テフロン製の公称孔径0.1 $\mu$ mのMF膜を用い、振幅1inchでVSEP-MF膜における千歳川原水ろ過実験を行った。 $E_{260}$ の除去率と濃縮水中の濃縮倍率の関係を第7図に示す。 $E_{260}$ 除去率は40%以上となり、前述の中空糸MF、UF膜のクロスフローろ過と比較して高い除去率が得られた。これは、篩い分け作用により除去されるグループ1の高分子フミン質以外に、グループ2の中・低分子フミン質の濃度分極がVSEPの大きな膜面せん断速度により低減されるためと考えられる。

また、VSEP-MF膜ろ過の濃縮水中の $E_{260}$ 濃縮倍率は、ろ過時間の経過と伴って上昇することも第7図から分かる。これは除去されたフミン質は振動による高い膜面せん断速度の下で濃縮水に逆輸送され、膜面に堆積しないことを示唆している。VSEP-MF膜ろ過における $E_{260}$ 除去率がろ過時間の経過に伴って若干低下したのは、除去されたグループ2の中・低分子フミン質が濃縮水に蓄積し、第1式の $C_F$ の値が大きくなったためと考えられる。



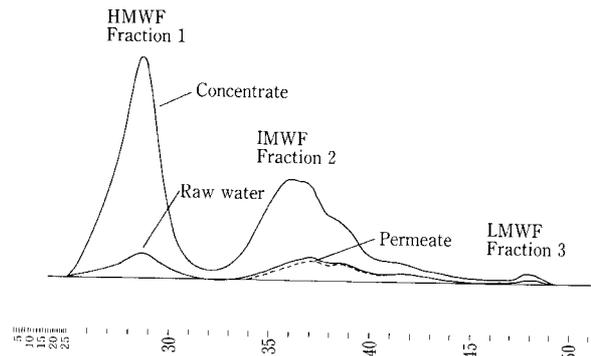
第8図 VSEP-UF 膜ろ過における E<sub>260</sub> 除去率の経時変化  
Fig. 8 Removal efficiency of E<sub>260</sub> in VSEP-UF filtration

### 3.3 VSEP-UF 膜ろ過

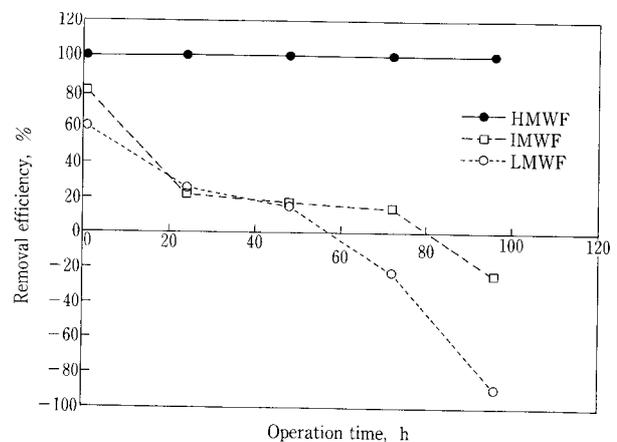
セルロース製の分画分子量 1 万 Da の C-10 膜、3 万 Da の C-30 膜及び 10 万 Da の C-100 膜を用いて、振幅 1 inch で VSEP-UF 膜における千歳川原水ろ過実験を行った。分画分子量のそれぞれ異なる VSEP-UF 膜ろ過における E<sub>260</sub> 除去率の比較を第 8 図に示す。ろ過初期において、分画分子量 1 万 Da、3 万 Da と 10 万 Da の UF 膜の E<sub>260</sub> 除去率はそれぞれ 72 %、63 %、52 % であり、分画分子量が小さいほど、E<sub>260</sub> 除去率が高いことが確認された。しかし、ろ過時間の経過に伴って E<sub>260</sub> の除去率は低下し、分画分子量の差による E<sub>260</sub> 除去率の差が徐々になくなり、約 90 時間を経過した時点でそれぞれの膜における E<sub>260</sub> 除去率はほぼ同程度の約 40 % となることが確認された。VSEP-UF 膜ろ過における E<sub>260</sub> 除去率は VSEP-MF 膜ろ過と同様、クロスフロー UF 膜ろ過と比較して 10 % 程度高くなり、振動の効果は再確認された。

千歳川原水、VSEP-UF 膜透過水および濃縮水中の E<sub>260</sub> 発現物質を高速液体クロマトグラフィーにより分画した一例を第 9 図に示す。千歳川原水の結果では、ピーク 1 の高分子フラクション (HM-WF)、ピーク 2 の中分子フラクション (IMWF) およびピーク 3 の低分子フラクション (LMWF) に分けることができる。各フラクション別の除去率は原水と膜透過水のクロマトグラフィーのピーク面積から計算することができる。

クロマトグラフィーから求めた分画分子量 1 万 Da の VSEP-UF 膜ろ過における各フラクション別の除去率を第 10 図に示す。高分子フラクションはろ



第9図 HPLCによる千歳川原水、膜透過水および濃縮水のクロマトグラフィー  
Fig. 9 Chromatograph of Chitose River water, permeate and concentrate by HPLC

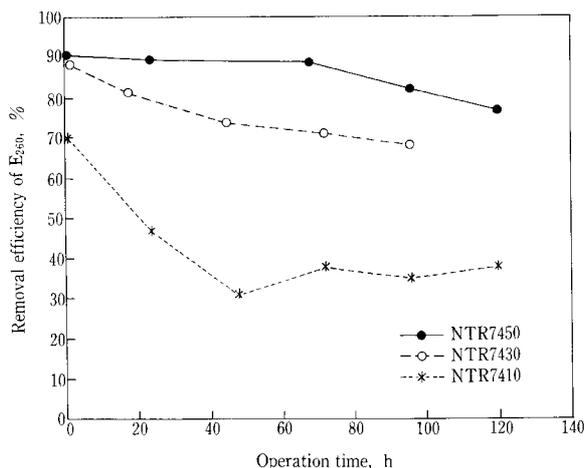


第10図 分画分子量 1 万の VSEP-UF 膜ろ過における分子量別フミン質の除去率  
Fig. 10 Removal efficiency of humic substances in VSEP-UF filtration with MWCO of 10 kDa

過時間に関係なく完全に除去できることから、高分子フラクションのフミン質は膜の細孔径よりはるかに大きく、濃度分極の影響を受けないグループ 1 の高分子フミン質に相当すると考えられる。中・低分子フラクションの除去率はろ過初期ではそれぞれ約 60 %、80 % であったが、ろ過時間の経過に伴って徐々に低下し、マイナスになることが確認された。分画分子量 10 万、3 万 Da の VSEP-UF 膜ろ過においても、第 10 図と同じ傾向が見られた。中・低分子フラクションのフミン質は前述のグループ 2 に相当し、振動により濃度分極が発達していないろ過初期では、高い除去率が得られる。しかし、ろ過時間の経過に伴って、これらのフミン質が徐々に濃縮水中に蓄積され、第 1 式の  $C_F$  が大きくなるため、第 10 図のような除去率の低下を示す。

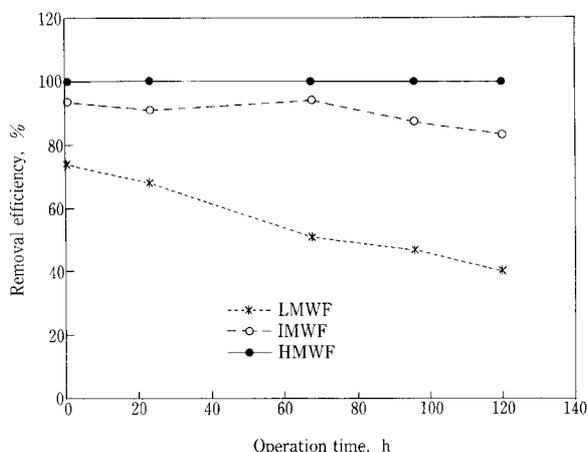
### 3.4 VSEP-NF 膜ろ過

脱塩率がそれぞれ 10 %、30 %、50 % の NTR 7410、



第11図 振幅 1 inch の VSEP-NF 膜ろ過における  $E_{260}$  の除去率

Fig. 11 Removal efficiency of  $E_{260}$  in VSEP-UF filtration with vibratory amplitude of 1 inch

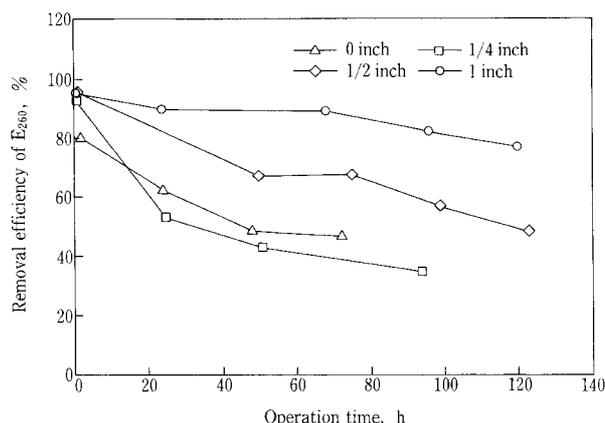


第12図 振幅 1 inch の VSEP-NF 膜ろ過 (脱塩率 50%) におけるフミン質の除去率

Fig. 12 Removal of humic substances in VSEP-NF filtration (NaCl reject=50%) with vibratory amplitude of 1 inch

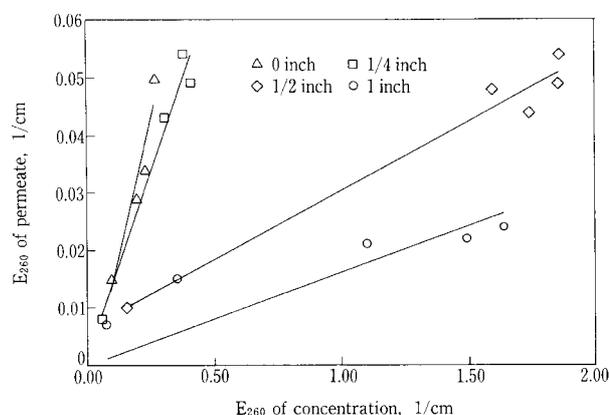
NTR 7430 と NTR 7450 の NF 膜を用い、振幅 1 inch で VSEP-NF 膜における千歳川原水ろ過実験を行った。脱塩率のそれぞれ異なる VSEP-NF 膜ろ過における  $E_{260}$  除去率の比較を第 11 図に示す。脱塩率 10% の VSEP-NF 膜ろ過の  $E_{260}$  除去率はろ過初期において約 70% であったが、ろ過時間の経過に伴って約 40% まで低下し、VSEP-MF、VSEP-UF 膜とほぼ同程度の除去率しか得られなかった。脱塩率 30% 及び 50% の VSEP-NF 膜ろ過の  $E_{260}$  除去率はろ過時間の経過に伴って若干低下したが、それぞれ 70% 及び 80% 以上と高い除去率を維持した。

高速液体クロマトグラフィーのピーク面積から求めた脱塩率 50% の VSEP-NF 膜ろ過における各フラクションのフミン質除去率を第 12 図に示す。ろ過



第13図 VSEP-NF 膜ろ過 (脱塩率 50%) における  $E_{260}$  除去率に及ぼす振幅の影響

Fig. 13 Removal of  $E_{260}$  in VSEP-NF filtration (NaCl reject=50%): Influence of vibratory amplitude



第14図 VSEP-NF 膜ろ過 (脱塩率 50%) における透過水と濃縮水の  $E_{260}$  関係とそれに及ぼす振幅の影響

Fig. 14 Correlation between  $E_{260}$  of concentration and  $E_{260}$  of permeate of VSEP-NF filtration (NaCl reject=50%): Influence of vibratory amplitude

初期の低分子フラクションのフミン質の除去率は、ろ過時間の経過に伴って低下するが、中分子フラクションの除去率は 80% 以上の高除去率を維持できることが確認された。これらの結果から、VSEP-NF 膜ろ過におけるフミン質の除去は VSEP-MF、VSEP-UF 膜と同様、膜面の濃度分極に影響されるが、脱塩率が 30% 以上の膜となると、振動によるフミン質除去性の向上効果 (濃度分極の抑制効果) がはっきりと現れることが確認された。

### 3.5 フミン質除去に及ぼす振動の効果

振動によるフミン質除去性の向上効果を確認するため、脱塩率 50% の NTR 7450 膜を用い、振幅を 1 inch, 1/2 inch, 1/4 inch, 0 inch (振動を行わない) に設定して、千歳川原水の VSEP-NF 膜ろ過実験を行った。それぞれ振幅の異なる VSEP-NF 膜ろ

過における  $E_{260}$  の除去率の比較を第13図に示す。ろ過開始直後の  $E_{260}$  除去率は振幅に関係なく約90%であったが、その後のろ過時間の経過に伴う  $E_{260}$  除去率の低下は、振幅が高いほど、緩やかとなることが確認された。

第4図に示したように、振幅が高いほど、除去されたフミン質の逆輸送速度は大きくなり、濃縮水中のフミン質の濃縮倍率は高くなる。第14図に振幅の異なる VSEP-NF 膜ろ過における濃縮水の  $E_{260}$  と透過水の  $E_{260}$  の関係を示す。膜透過水の  $E_{260}$  が濃縮水の  $E_{260}$  の上昇に伴って高くなることから、濃縮水中のフミン質の濃縮に伴って膜面のフミン質の濃度が高くなり、フミン質の除去性が悪くなることが確認された。また、振幅が高いほど、濃縮水の  $E_{260}$  に伴う透過水  $E_{260}$  の上昇が緩やかとなることが確認された。振幅を大きくすると、その大きさと比例して膜面せん断速度が上昇するため、濃度分極境界層の厚みが小さくなり、グループ2の中・低分子フミン質の移動係数が大きくなる。そのため、振幅が大きいほど、膜面のフミン質濃度が低くなり、フミン質の除去性の向上効果が大きくなると推察できる。

#### む す び

様々なサイズを有するフミン質は、その分子サイズと膜細孔径の相対関係から膜細孔径よりはるかに大きく、完全に除去されるグループ1と、除去性が操作条件に左右され、濃度分極の影響を受けるグループ2に大きく分類される。

線速度を 0.5 m/s に設定した中空糸クロスフロー UF 膜ろ過では、 $E_{260}$  除去率が約30% であり、除去されたフミン質はグループ1の高分子フミン質で

ある。この部分のフミン質は膜面から逆輸送されず、膜面に堆積する。

振幅を 1 inch に設定した VSEP-MF, UF, NF 膜ろ過では、グループ1のフミン質は逆輸送速度が振動により増幅されるため、膜面には堆積せず、循環水に濃縮される。グループ2のフミン質は、ろ過初期において高い除去率が得られる。しかし、ろ過時間の継続に伴ってグループ2のフミン質は、膜面に堆積せず、濃縮水に蓄積するため、その除去率は徐々に低下する。最終的に、VSEP-MF, VSEP-UF および10%の脱塩率を有する VSEP-NF 膜ろ過の  $E_{260}$  除去率は40%程度に安定し、クロスフロー UF 膜ろ過より約10%程度高い除去率が得られる。

脱塩率30%及び50%の VSEP-NF 膜ろ過では、振動によるフミン質の除去性の向上効果ははっきりと現れ、 $E_{260}$  除去率はそれぞれ70%及び80%以上に維持される。VSEPの振幅が大きいほど、膜面の濃度分極境界層厚みが小さくなり、フミン質の移動係数が大きくなる。それに伴って  $E_{260}$  除去率が高くなる。

#### [参考文献]

- 1) 丹保憲仁ら：水道協会雑誌, Vol.62, No.9 (1993), p.28.
- 2) D.R. Trettin et al.: Chem. Eng. Commun., 4 (1980), p.507.
- 3) C.A. Romero et al.: Chem. Eng. Sci., 45 (1990), p.3204.
- 4) 小西嘉雄ほか：神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.33.
- 5) 渡辺義公ほか：用水と廃水, Vol.41, No.4 (1999), p.48.

連絡先

藤 井 匡 環境装置事業部  
製品開発室

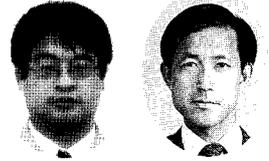
TEL 078 - 992 - 6532

FAX 078 - 992 - 6503

E-mail td.fujii@pantec.co.jp

# Graver 社の復水脱塩装置の紹介

## Graver's Deep Bed Condensate Polisher



(環)製品開発室 山本 平  
Taira Yamamoto  
(環)IPP室 諏訪 健  
Takeshi Suwa

発電所に設備される復水脱塩装置をアンモニア型で運用すると、pH調整剤であるアンモニアの使用量を低減し、再生周期が長期化する長所を得ることが可能となるが、運用における課題としてナトリウムリークを防ぐためのクロスコンタミネーションへの対応が要る。

この度、当社は Graver Water System Inc. の SepraEight® 型復水脱塩装置を国内では初めて納入することになった。本装置はカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の比重差を利用する分離機構と共に、移送樹脂種を判別する検知器を備え、クロスコンタミネーションを0.1%以下に排除し、アンモニア運用に要求される高度な樹脂分離を行うことが可能である。

When operated in ammonia cycle, conventional deep bed condensate polishers for power plants can reduce ammonia consumption, allowing longer regeneration cycle of resins. But they need measures for cross contamination to avoid sodium leakage.

The SepraEight® licensed from Graver Water System Inc., U.S.A., serves the function. The unit can reduce cross contamination to below 0.1% with the separation mechanism of cation and anion exchange resins according to difference of specific gravity, and a resin interface detector installed on a transfer line.

### Key Words :

アンモニア運用  
復水脱塩  
復水脱塩装置  
ナトリウムリーク  
界面検知器

Ammonia cycle  
Condensate polishing  
Deep bed condensate polisher  
Sodium leakage  
Resin interface detector

### まえがき

Graver Water Systems Inc. (以下 Graver 社と記す。)は創立1886年で、混床式の復水脱塩処理装置を全世界で130基以上の納入実績を有する水処理設備メーカーである。

当社ではこの度、700 MW クラスの発電所に Graver 社の SepraEight® 型の復水脱塩装置を納

入することとなり、本報ではその設備内容を紹介します。尚、国内では SepraEight® 型の前身である SEPREX® 型は既に稼動しているが、SepraEight® は今回が初めてとなる。

### 1. 復水脱塩について

#### 1.1 復水脱塩装置の役割

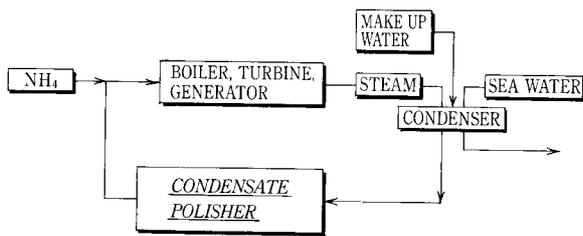
第1図に発電設備の概略のフローを示す。

本発電所のボイラは超臨界圧で運転される貫流ボイラである。復水はボイラへ供給され蒸気となり発電に供された後、復水器で凝縮され、ブローダウンされることなくボイラへ再び供給され系内を循環する。

復水脱塩装置の役割は、①復水器の冷却水として用いられる海水が復水系内に混入した場合に塩分を除去する安全装置、②ボイラ、タービンの部材から復水系内に溶出あるいは混入してくる微量物質の除去、③補給水中に含まれ系内を循環する過程で濃縮される微量物の除去、である。

## 1.2 復水脱塩装置のアンモニア型運用

本ボイラの供給水は腐食防止のため、アンモニアを注入し pH9.4 程度になるように調整される。アンモニアの濃度は 1 mg/ℓ 程度である。復水には注入されたアンモニアと微量物質 (TDS で 250 μg/ℓ を設計基準としている) が存在する。復水中に含まれるこれらの物質が脱塩装置の脱塩塔で除去される対象物となる。本脱塩塔はカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を混合した混床塔としている。脱塩塔



第1図 発電設備の概略フロー図  
Fig. 1 Block Flow Diagram of Power Plant

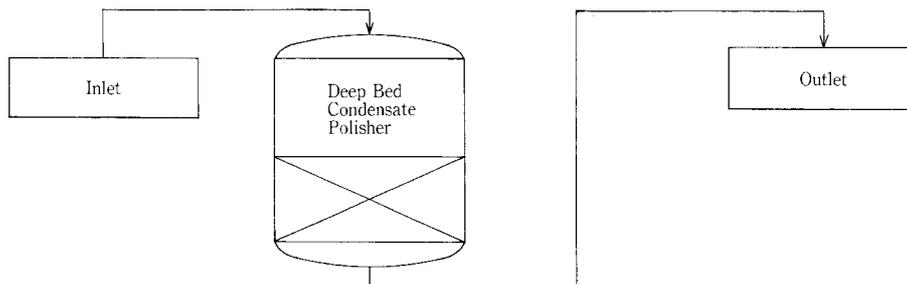
に復水を通水していくと、カチオン交換樹脂がイオン濃度の大きいアンモニアを吸着しブレイク (アンモニアブレイク) する。アンモニアブレイクに至る迄の通水期間は 5 日程度と設定しているが、この間はアンモニアが除去されるので、処理水には除去された分を補う量のアンモニアを添加することが必要となる。

第2図にアンモニア型運用処理状況を示す。

アンモニア型運用とはカチオン交換樹脂がアンモニアブレイクしても通水を続行する運用法である。アンモニアブレイク時、カチオン交換樹脂の大部分は第2図に示すように交換基にアンモニアを吸着したアンモニア型樹脂の状態にある。この状態での脱塩塔の通水状況は、アンモニアはそのまま通過し、アンモニアよりイオン選択性 (イオン交換樹脂に対し吸着の難易性を示す目安で高い程吸着し易いことを示す。陽イオンでは  $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < X^+$ ) の高い陽イオンはアンモニアと置換吸着される。そのため処理水は、原水に含まれていた不純物は除去され、アンモニアを原水と同程度含有する水質となり、アンモニアの注入量は極く少なくなる。

したがって、アンモニア型運用では pH 調整剤のアンモニア使用量が軽減される。更に、不純物の含有量によるが再生頻度を数十日に 1 回とすることが期待される。

このような長所を有するアンモニア型運用であるが、ナトリウム型樹脂が混在している状態でアンモニアブレイクに至ると、ナトリウムのイオン選択性



| Inlet  | Deep Bed Condensate Polisher |   | Outlet          |
|--|------------------------------|---|-----------------|
| $X^+, Y^-$ : approx. 250 μg/ℓ<br>$NH_4^+$ : 1 mg/ℓ | Hydrogen form process        | $CR-H+X^- \rightarrow CR-X+H^+$<br>$CR-H+NH_4^+ \rightarrow CR-NH_4+H^+$<br>$AR-OH+Y^- \rightarrow AR-Y+OH^-$             | Deionized Water |
|  | Ammonium form process        | $CR-NH_4+X^- \rightarrow CR-X+NH_4^+$<br>$CR-NH_4+NH_4^+ \rightarrow CR-NH_4+NH_4^+$<br>$AR-OH+Y^- \rightarrow AR-Y+OH^-$ |                 |

CR : Cation exchange resin     $X^+$  : Other cations    AR : Anion exchange resin     $Y^-$  : Other anions

第2図 アンモニア型運用復水脱塩  
Fig. 2 Process of Ammonium Form Condensate Polisher

がアンモニアより低いいため、処理水中にナトリウムイオンがリークする。ナトリウムはアルカリ腐食の要因となるため管理値は $5\mu\text{g}/\ell$ 以下とされているので、ナトリウム型樹脂を生成させないことがアンモニア型運用では重要となる。

### 1.3 ナトリウム型樹脂の生成と許容値

ナトリウム型樹脂はイオン交換樹脂の再生時に生成される。

一般に混床型で用いられるイオン交換樹脂の再生は逆洗により水理的にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂を分離した後、カチオン交換樹脂層へは酸を、アニオン交換樹脂層へは苛性ソーダを通液して再生する。このとき、アニオン交換樹脂層へ混入したカチオン交換樹脂が苛性ソーダのナトリウムを吸着してナトリウム型樹脂が生成される（クロスコンタミネーション）。

したがって、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を高度に分離することが重要となる。しかし、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を完全に分離することは困難であるため実際にはナトリウムリーク量が $5\mu\text{g}/\ell$ 以下となるような量のナトリウム型樹脂の生成を許容した運転となる。

第3図にカラムテストで確認したナトリウム型樹脂含有率とナトリウムリーク量の関係を示す。横軸は全カチオン交換樹脂中のナトリウム型樹脂の体積%である。縦軸はこの各ナトリウム樹脂体積%時に発生するナトリウムリークのピーク値を示す。

この図より、ナトリウムリーク $5\mu\text{g}/\ell$ 以下となる全カチオン交換樹脂中のナトリウム型樹脂体積%は約0.35%以下となる。

前述よりアンモニア型運用を行う復水脱塩装置で

は、全カチオン交換樹脂中のナトリウム型樹脂含有率を低レベルにコントロールする、高度な樹脂分離状態での再生が必要であることが解る。

## 2. Graver 社の復水脱塩装置

第4図に再生塔の模式図を示す。

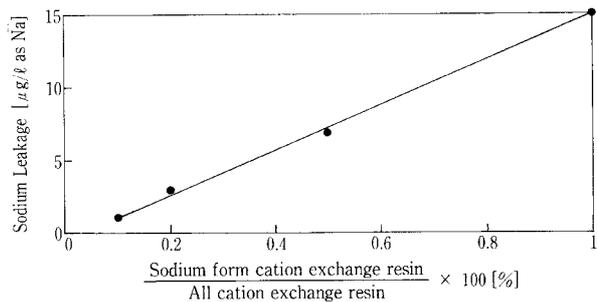
再生塔は分離塔とカチオン再生塔からなり、分離塔では樹脂の分離とアニオン交換樹脂の再生を行い、カチオン再生塔ではカチオン交換樹脂の再生を行う。またカチオン再生塔では再生済みのアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂の混合、樹脂の貯留も行う。

樹脂の再生行程は8段階で行われる。

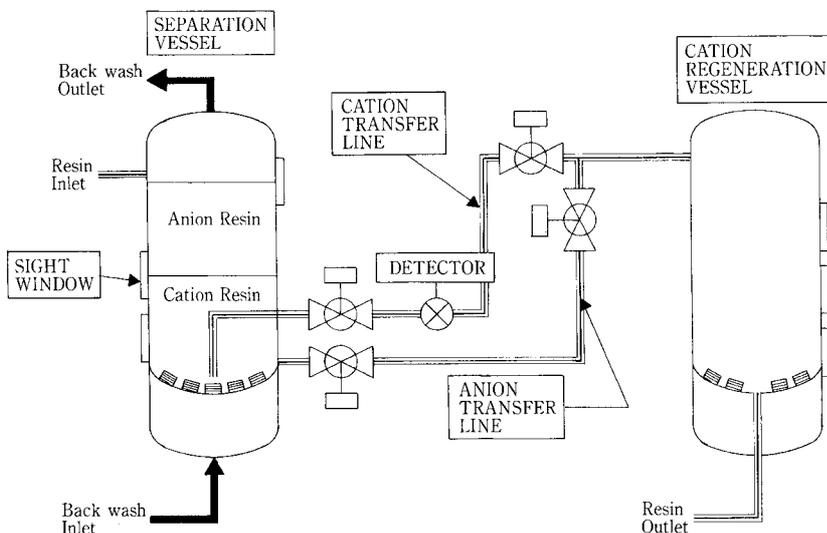
第1段階では再生したい樹脂を有する脱塩塔の通水を停止した後、樹脂を分離塔に送る。

第2段階でカチオン再生塔でスタンバイしていた（カチオン再生塔に貯留している）再生済み樹脂を空になっている脱塩塔に移送し、通水可能状態となる。

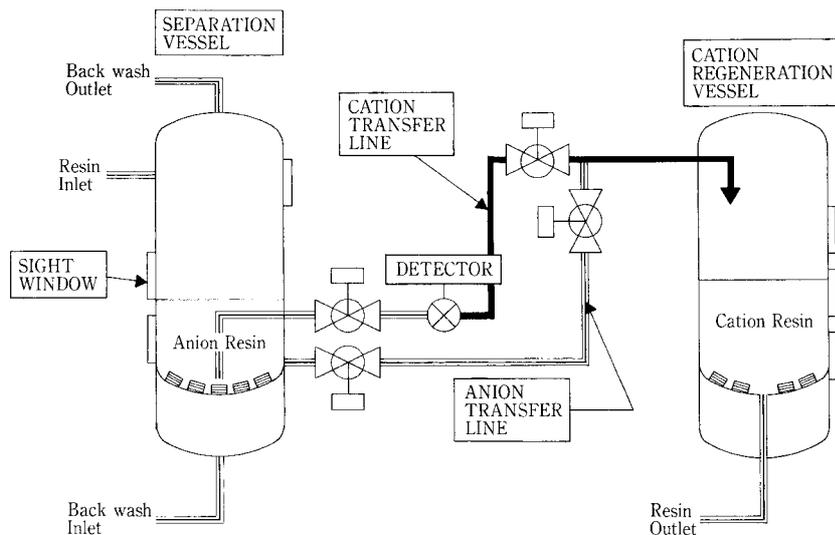
第3段階では分離塔で、第4図のように、樹脂を逆洗してアニオン交換樹脂層とカチオン交換樹脂層に分離する。しかし、この状態ではアンモニア型運



第3図 Na型樹脂とNaリーク量（供給水pH=9.6）  
Fig. 3 Relationship between Sodium Form Cation Exchange Resin and Sodium Leakage (feed water pH=9.6)



第4図 樹脂の逆洗分離  
Fig. 4 Hydraulic Classification of Ion Exchange Resins



第5図 カチオン樹脂移送  
Fig. 5 Cation Exchange Resins Transfer

用に必要な分離精度を得ることが出来ず、逆洗分離界面付近では両樹脂が混合している状態となっている。

第4段階ではカチオン交換樹脂を分離塔最下部に突き入れたノズルより抜き出しカチオン再生塔に送る。第5図にカチオン交換樹脂移送状態を示す。

カチオン交換樹脂はカチオン移送管を經由してカチオン再生塔へ送られる。当移送管中には界面検知器が設置されており、アニオン交換樹脂を検出するとカチオン移送管両端の弁を閉める。このとき、カチオン移送管中には逆洗分離界面付近の混合状態の樹脂が閉じ込められる。

第5段階ではカチオン交換樹脂はカチオン再生塔で、アニオン交換樹脂は分離塔で再生される。この時、分離塔に苛性ソーダを規定レベル迄入れアニオン交換樹脂を浮かしながら再生し、分離塔に残ったカチオン交換樹脂を塔底部に沈める。

第6段階で両樹脂とも純水で洗浄する。

第7段階で分離塔内の再生されたアニオン交換樹脂をアニオン交換樹脂移送管でカチオン再生塔に送る。アニオン交換樹脂移送管は分離塔下部の側面に位置する構造になっており、底部に集積したカチオン交換樹脂は分離塔に残され移送されないような構

造となっている。

第8段階でカチオン再生塔では下部から空気を送り込むことによって樹脂を攪拌混合し、次回用の再生済み樹脂のスタンバイが完了する。カチオン移送管中の樹脂は分離塔内に戻す。最終的に分離塔内には、カチオン交換樹脂移送管中の樹脂、カチオン再生塔に移送されなかったカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂が残る。これらの樹脂は次回に再生する樹脂と共に再生されることになる。

SepraEight® 型復水脱塩装置は以上のような樹脂分離再生操作の行程を有する。全カチオン交換樹脂中のナトリウム型樹脂体積%の値は0.1%以下としており、運転実績では約0.02%以下が得られている。その結果として、ナトリウムリークを $1\mu\text{g}/\ell$ 以下とする（実際の運転値では $0.2\sim 0.5\mu\text{g}/\ell$ ）運転が可能である。

### むすび

当社が納入する Graver 社の復水脱塩装置は

- ①世界的に実績が多い。
- ②アンモニア型運用に求められる高度な樹脂分離が可能。
- ③SepraEight® 型は再生塔2基で操作法もシンプル。

### 連絡先

山本 平 環境装置事業部  
製品開発室

TEL 078 - 992 - 6532

FAX 078 - 992 - 6503

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

諏訪 健 環境装置事業部

IPP室

室長

TEL 078 - 232 - 8106

FAX 078 - 232 - 8071

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

# 浄水場における膜ろ過装置の実績紹介

## Application of the Membrane Filtration to Water-Works



(環)技術部第1技術室  
西川 泰 行  
Yasuyuki Nishikawa

浄水膜ろ過装置は無人化運転による維持管理の容易さ、設備の省スペース化、クリプトスポリジウム対策として有効等の特長を有している。

当社の膜ろ過装置 (SP-MEMCOR) はそれらの特長の他に、全量ろ過方式であり消費電力が低い、原水の濁度変動に強い、独特の逆圧空気洗浄方式と自動膜監視システムにより長期にわたり安定かつ安全に運転することができる等の多くの利点を有している。

このたび群馬県内某浄水場に当社の膜ろ過装置が納入され、1998年5月より稼働を開始後1年間以上にわたって順調に運転を継続し、実装置において安定した運転ができることを確認できた。

Membrane filtration, in general, has effective features such as easy operation and maintenance, compact space for purification facilities compared with conventional methods and as removal measure of Cryptosporidium in raw water.

In addition to these features, our system (SP-MEMCOR) has the significant advantages described below.

1. Dead-end operation saves pump energy
2. Filtrate quality is independent of changing quality in the raw water.
3. Air pulse backwash and automatic membrane monitoring guarantee safe and steady operation for a long period.

The system delivered in May 1998 to purification facility in Gunma has been operating successfully for more than a year.

### Key Words :

|            |                     |
|------------|---------------------|
| 膜ろ過        | membrane filtration |
| 全量ろ過方式     | dead-end operation  |
| クリプトスポリジウム | Cryptosporidium     |

### まえがき

浄水膜ろ過施設は無人運転による維持管理の容易さ、設備の省スペース化等の有用性の他、クリプトスポリジウム対策としても有効であることから、従来の凝集沈殿ろ過法に替わる浄水処理システムとして急速に普及し始めている。

このたび群馬県内某浄水場に当社の膜ろ過装置 (SP-MEMCOR) が採用され、1998年5月より実運転を開始した。膜ろ過装置 (SP-MEMCOR) を写真1に示す。その後1年間以上にわたって順調に運転している。よってその設備概要および運転状況等について報告する。

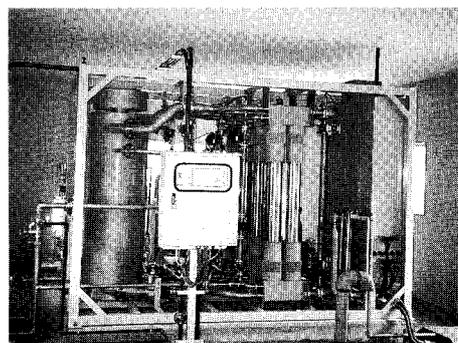
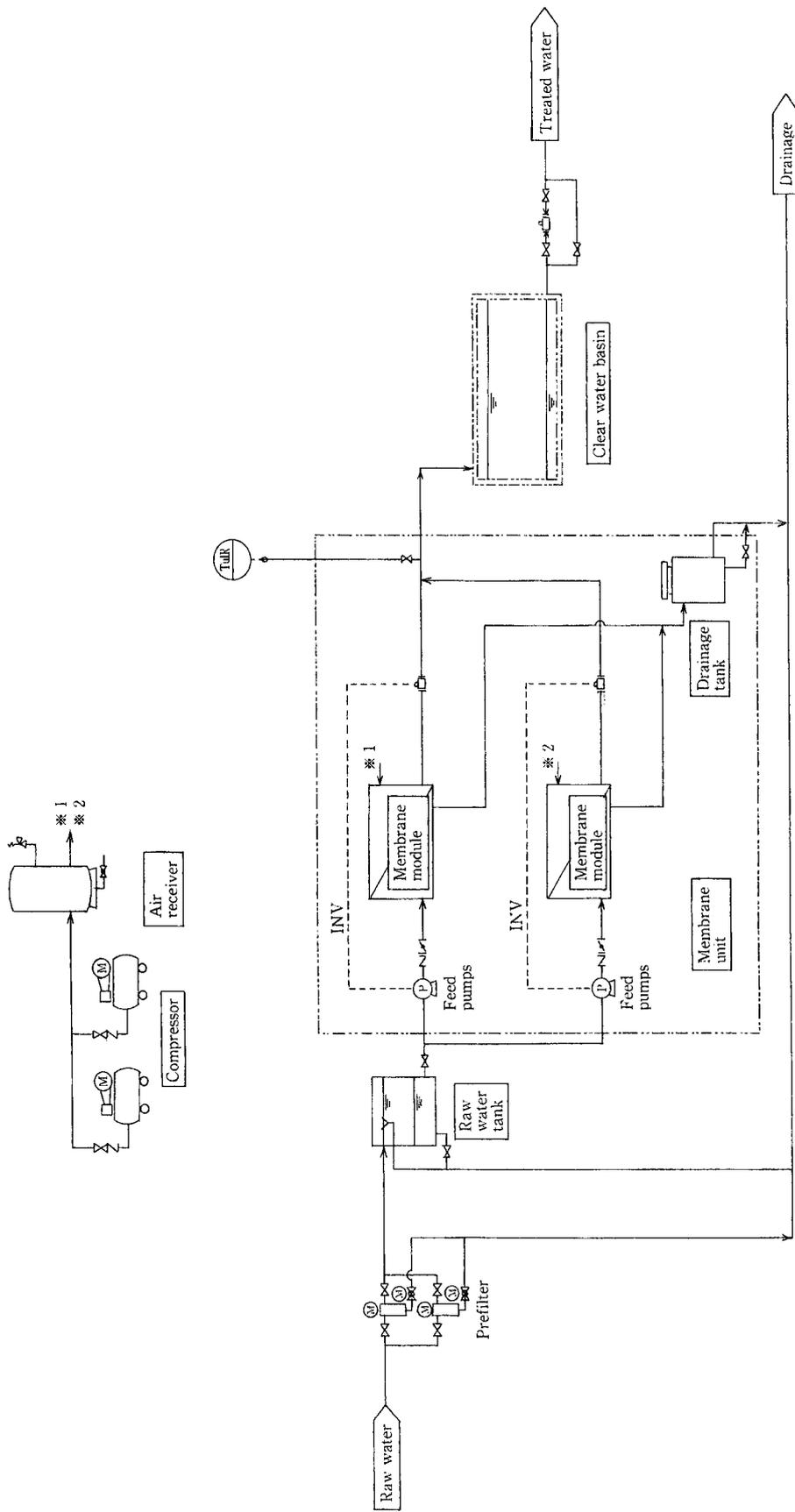
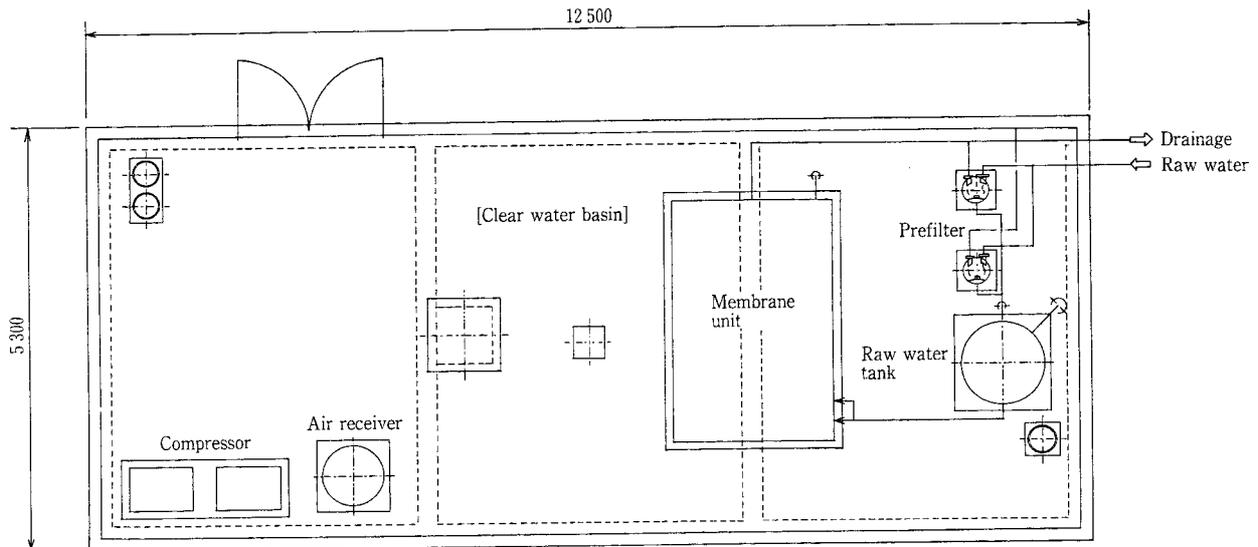


写真1 膜ろ過装置  
Photo.1 Membrane unit (SP-MEMCOR)



第1図 フローシート  
Fig. 1 Flow diagram



第2図 平面配置図  
Fig. 2 Layout

## 1. 設備概要

- 1) 水源 表流水
- 2) 浄水量 100 m<sup>3</sup>/日
- 3) 膜仕様 膜種類：有機系精密ろ過膜 (MF)  
膜材質：ポリプロピレン  
膜孔径：0.2 μm  
膜形状：外圧式中空糸  
膜面積：15 m<sup>2</sup>/モジュール  
ろ過方式：全量ろ過方式  
洗浄方式：逆圧空気洗浄方式

## 4) 構成機器

第1図にフローシート，第2図に平面配置図を示す。

- ① プレフィルタ  
型式 ウェッジワイヤ式  
(目開き：0.2 mm)  
仕様 5 m<sup>3</sup>/Hr×0.1 kW  
数量 2台 (内1台予備)
- ② 膜ろ過原水槽  
型式 ポリエチレン製円筒形  
容量 1.0 m<sup>3</sup>  
数量 1槽
- ③ 膜ろ過装置  
系列数 2系列/ユニット  
総膜面積 120 m<sup>2</sup> (60 m<sup>2</sup>/1系列)  
総膜モジュール数 8本 (4本/1系列)  
実流束 0.83 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/日 (浄水量100 m<sup>3</sup>/日に  
対して)
- ④ 空気圧縮機

- 型式 圧力閉鎖器式 (オイルフリー)
- 仕様 75 l/min×850 kPa×0.75 kW
- 数量 2台 (内1台予備)

## ⑤ 空気槽

- 型式 鋼板製円筒形
- 容量 0.5 m<sup>3</sup>
- 数量 1槽

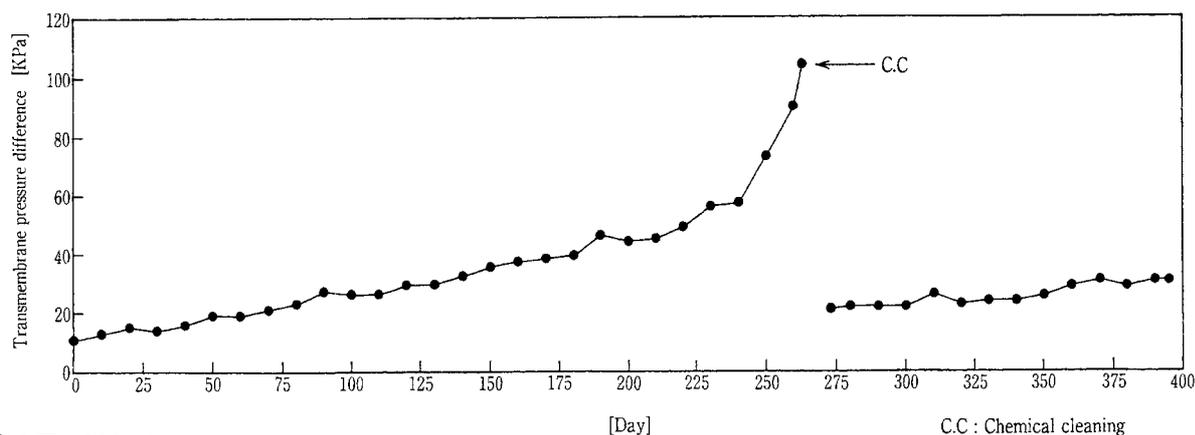
## 2. 装置の特長

当社の膜ろ過装置 (SP-MEMCOR) は維持管理の容易さ，設備の省スペース化，クリプトスポリジウム対策として有効等の膜ろ過装置が一般的に有している特長の他に次の大きな特長がある。

- ① 全量ろ過方式を採用しているため，クロスフロー方式 (原水循環方式) に比べて消費電力が少なく，維持管理費用が安い。
- ② 膜の形状が外圧式中空糸であるので，原水の濁度変動に対して強い。
- ③ 膜の特性 (延伸性) を生かし，物理洗浄に逆圧空気洗浄を採用しているので洗浄回復性に優れ長期にわたって安定した運転が行える。
- ④ 膜の破損に対する検知システムとして，膜ろ過水の濁度常時監視とメンブレンテスト (膜の透過側に空気にて一定の圧力をかけ，単位時間当たりの圧力の低下量によって膜の破損を検知するシステム) の二重の安全対策を施している。

## 3. 運転状況

1998年5月22日より実運転を開始した。8月末には記録的な豪雨にも見舞われたが膜差圧の異常上昇



第3図 膜差圧  
Fig. 3 Transmembrane pressure difference

も見られず順調に稼働した。運転開始後約9ヶ月で膜差圧が薬品洗浄の基準値である100 kPaに達したので2月23日～3月3日にかけて膜の薬品洗浄を実施した。3月4日より運転再開し、現在まで大きな問題もなく、順調に運転している。

### 3.1 設定値

- ① 設定流動 2.5 m<sup>3</sup>/Hr (1系列, 2系列とも)
- ② 逆洗間隔 45 min (1系列, 2系列とも)

### 3.2 運転状況

- ① 膜差圧 第3図参照
- ② 水温 2.4～18.0℃

### むすび

実運転開始後1年以上経過した。この間大きな問題もなくほぼ順調に稼働している。

当社の膜ろ過装置 (SP-MEMCOR) は実装置においても浄水処理設備として安定かつ安全に運転できることが実証できた。

今後クリプトスポリジウム対策や従来の凝集沈殿ろ過に替わる設備として、膜ろ過装置はますます普及するものと考えている。

### [参考文献]

- 1) 松井日出夫ほか：神鋼パンテック技報, Vol.41 No.1 (1997) p.48.

### 連絡先

西川 泰行 環境装置事業部  
技術部  
第1技術室  
TEL 03-3459-5949  
FAX 03-3437-3256  
E-mail y.nishikawa@pantec.co.jp

# DT モジュールシステムによる 浸出水処理実績紹介

Leachate Treatment with DT module system



(環)技術部第1技術室  
植松 一也  
Kazuya Uematsu

近年、一般廃棄物最終処分場の用地不足が深刻となり、ゴミの減容化を図るために、焼却後の焼却灰を埋立てる方法が一般化している。有機物の多かった従来の最終処分場浸出水に比べ、焼却灰主体の最終処分場浸出水は、COD/BOD 比率が高く、無機塩類を多く含み、かつ難分解性物質を含むため、生物処理主体の方式では、処理し難い水質となってきた。

DT モジュールシステムは、浸出水を直接逆浸透膜で処理するもので、有機物と共に無機イオンも除去出来るため、上水並みの処理水を得る事が出来る。

本システムは、ドイツではすでに多くの実績があるが、国内では1996年度よりの長期にわたる実証テストを経て、実用第1号機が下妻地方広域事務組合一般廃棄物最終処分場「クリーンパーク・きぬ」の浸出水処理施設に採用され、1999年4月より運転を開始し順調に運転されている。

With serious shortage of final disposal site, the recent trend is incineration of waste for reduction of volume followed by landfill of the fly ash. The leachate from such landfill site is hardly treated with the system mainly of biological treatment due to the high content of inorganic salts and high refractory matter, having high COD/BOD ratio, compared to the leachate from conventional landfill site, containing high organic matter.

The DT module system, treating leachate direct with RO membrane, can remove organic matters and inorganic ions at the same time to produce high quality water as tap water.

The system developed by a German company has been applied to many places in Germany. After a long demonstration test in Japan from 1996, the first unit was delivered to a final disposal site, Clean Park Kinu, in Shimozuma City in Ibaraki Pref. and has been operating successfully since April 1999.

## Key Words :

|              |                    |
|--------------|--------------------|
| 浸出水処理        | leachate treatment |
| 逆浸透膜処理 (RO)  | reverse osmosis    |
| ナノフィルター (NF) | nanofilter         |
| DT モジュール     | DT module          |

## まえがき

わが国における、一般廃棄物最終処分場残余年数は、非常に短くなってきており、リサイクル・焼却等の減容化対策が進められているものの、用地確保が難しく逼迫した状況が続いている。

ゴミ問題が注目を集め、最終処分場建設による周辺環境への影響を懸念する声が高まって来ていることが、用地難の原因の一つであり、近年の最終処分場に対する要請は、非常に厳しいものとなってきている。特に、水系に関する遮水工と浸出水の処理については、遮水シートの2重化・地下水質監視設備設置、放流水質の見直し・上乘せ基準設定等の要求が課せられてきている。

今回紹介する「クリーンパーク・きぬ」は、このような周辺環境への安全性が十分配慮され、また住民の憩いの場として、1999年4月より供用開始された。

この「クリーンパーク・きぬ」の浸出水処理施設には、当社のDTモジュールシステムが採用され、『水道水並みの処理水』という要望に応えるものとなっている。

ここでは、公園施設を併設した、地域密着型埋立処分場の概要紹介と併せ、DTモジュールシステムの運転状況を報告する。

### 1. 「クリーンパーク・きぬ」の紹介

事業主体である下妻地方広域事務組合は、茨城県西部に位置する、下妻市・八千代町・石下町・千代川村の4市町村で構成されている。

下妻地方広域事務組合は、すでに1997年に建設されたゴミ焼却場を運営しており、このゴミ焼却場から排出される焼却残渣・破碎不燃物を埋立てる施設

として、今回紹介する「クリーンパーク・きぬ」が建設された。

施設は、広さ86700 m<sup>2</sup>の中に埋立処分場、管理事務所と浸出水処理施設が入る管理棟〈写真1〉のほか、バンガロー、バーベキュー広場、ターゲットバードゴルフ場などの公園施設が併設されている。

#### 1.1 埋立処分場概要

- 1) 処分場形式：管理型処分場  
(5層構造遮水シート)
- 2) 埋立面積：18600 m<sup>2</sup>
- 3) 埋立容量：113000 m<sup>3</sup>
- 4) 埋立期間：15年間(1999年4月～2014年3月を予定)
- 5) 埋立工法：サンドイッチセル工法
- 6) 埋立物：焼却残渣 69%  
不燃破碎ゴミ 31%
- 7) 地下水監視設備：シート漏水監視装置3組  
地下水監視井戸 3本

#### 1.2 浸出水処理施設概要

- 1) 計画処理水量：70 m<sup>3</sup>/日
- 2) 計画水質

| 項目                      | 原水   | 処理水     |
|-------------------------|------|---------|
| pH (-)                  | 5~9  | 5.8~8.6 |
| BOD (mg/l)              | 250  | 10以下    |
| COD (mg/l)              | 100  | 10以下    |
| SS (mg/l)               | 300  | 10以下    |
| T-N (mg/l)              | 100  | 10以下    |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l)  | 1600 | 500以下   |
| Ca <sup>2+</sup> (mg/l) | 500  | 100以下   |

#### 3) 処理方式の特徴

第1図に浸出水処理フローを示す。

本施設で採用された逆浸透膜法「DTモジュールシステム」は、生物処理を必要とせず、簡単な前処理のみで、BOD、COD、T-N、SSを直接除去する。また難分解性有機物質、無機塩類に加え、ダイオキシン類も除去できる。

埋立地より集水された浸出水は、調整槽に貯留された後、凝集沈殿処理にて原水中のSSを低減し、pH調整された後DTモジュールシステムに送られる。

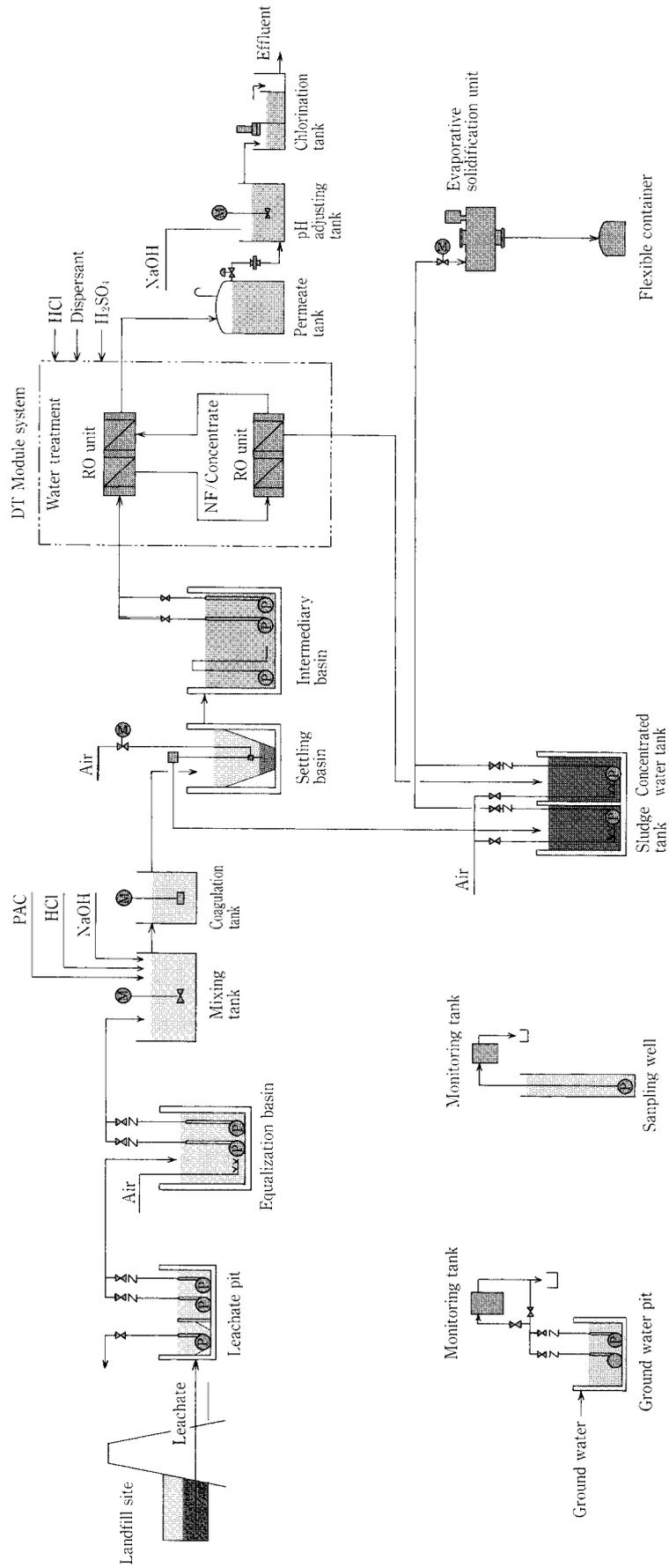
DTモジュールシステムの、水処理ROユニットにより処理された処理水は、中和槽、消毒槽を経て、公園施設内にあるせせらぎ用水として放流される。

水処理ROユニットの濃縮水は、NF/濃縮ROユニットにより、さらに高濃度に濃縮され、システム全体で95%の回収率を得ることができる。

この高濃縮水は凝集沈殿汚泥とともに、蒸発固化装置により、固化物として回収・処分される。



写真1 管理棟  
Photo.1 Control building



第1図 浸出水処理フロー  
Fig. 1 Flow diagram of leachate treatment

### 1.3 設備仕様

#### 1) 前処理設備

##### (1) 浸出水集水ピット (3カ所)

有効容量 : 9.8 m<sup>3</sup>

設置機器 : ポンプ類 1 式

##### (2) 調整槽 (2池)

有効容量 : 1430 m<sup>3</sup>/2池

設置機器 : 調整槽散気装置 2 式

調整槽攪拌ブロワ 2 台

ポンプ類 1 式

#### 2) 凝集沈殿処理設備

##### (1) 混和槽 (1基)

有効容量 : 0.3 m<sup>3</sup>

設置機器 : 混和槽攪拌機 1 台

##### (2) 凝集槽 (1基)

有効容量 : 1.2 m<sup>3</sup>

設置機器 : 凝集槽攪拌機 1 台

##### (3) 凝集沈殿槽 (1槽)

有効容量 : 9.4 m<sup>3</sup>

設置機器 : 越流トラフ 1 基

汚泥引抜ポンプ (エアリフト) 1 台

#### 3) 膜処理設備

##### (1) 膜処理原水槽 (1槽)

有効容量 : 4.0 m<sup>3</sup>

設置機器 : 膜処理原水槽攪拌装置 1 台

膜処理原水ポンプ 2 台

##### (2) 水処理 RO ユニット <写真 2> (2基)

処理水量 : 35 m<sup>3</sup>/日・基

1 段目 RO : 65 DTS モジュール 1 式

2 段目 RO : 65 DTS モジュール 1 式

主要機器 : 砂ろ過器 1 基×2

ミクロンフィルター 2 台×2

洗浄タンク 1 基×2

砂ろ過空洗ブロワ 1 台×2

ポンプ類 1 式

##### (3) NF ユニット <写真 3 左> (1基)

NF モジュール : DTF モジュール 1 式

主要機器 : 濃縮水, 洗浄タンク 各 1 基

ポンプ類 1 式

##### (4) 濃縮 RO ユニット <写真 3 右> (1基)

濃縮用 RO : 120 DTS モジュール 1 式

濃縮用 RO : 200 DTS モジュール 1 式

主要機器 : 洗浄タンク 1 基

ポンプ類 1 式

##### (5) タンクシステム (膜処理補機, 1式)

主要機器 : 濃縮水循環槽 1 式

その他槽類 1 式

ポンプ類 1 式

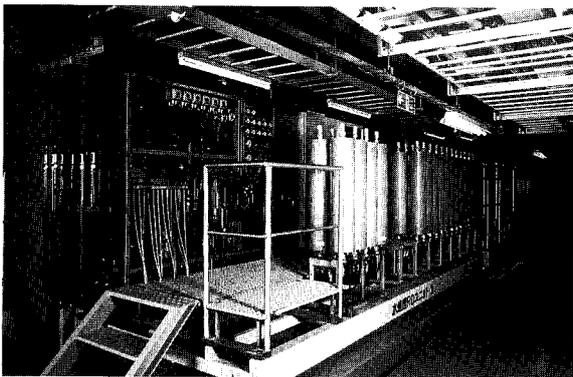


写真 2 水処理 RO ユニット

Photo.2 Water treatment RO unit

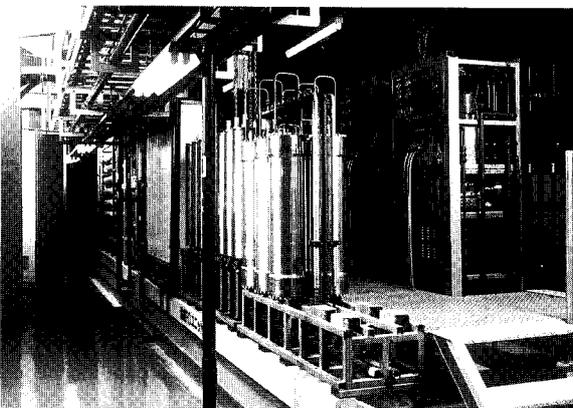


写真 3 NF/濃縮 RO ユニット

Photo.3 NF/Concentrate RO unit

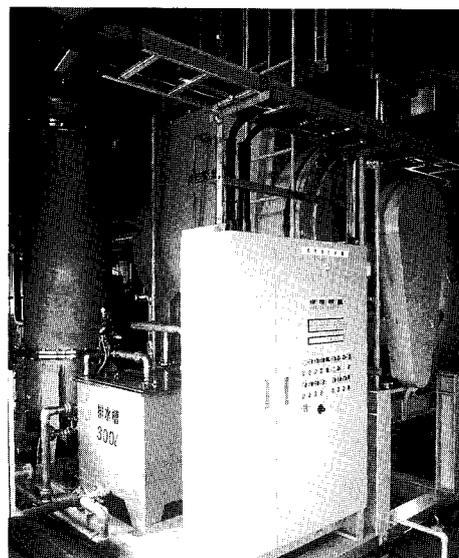


写真 4 蒸発固化装置

Photo.4 Evaporative solidification unit

- |                          |                          |               |
|--------------------------|--------------------------|---------------|
| 4) 滅菌設備                  | 濃縮水供給ポンプ                 | 1台            |
| (1) 処理水槽 (1槽)            | (3) 蒸発固化装置〈写真4〉 (1基)     |               |
| 有効容量: 6.0 m <sup>3</sup> | 有効容量: 2.0 m <sup>3</sup> |               |
| 設置機器: 洗浄水移送ポンプ           | 2台                       | 主要機器: 攪拌翼     |
| (2) 中和槽 (1槽)             |                          | 1基            |
| 有効容量: 0.5 m <sup>3</sup> |                          | ボイラー          |
| 設置機器: 中和槽攪拌機             | 1台                       | 凝縮器 (縦型円筒多管式) |
| (3) 消毒槽 (1槽)             |                          | 1基            |
| 有効容量: 1.0 m <sup>3</sup> |                          | 付属機器類         |
| 設置機器: 滅菌器 (非常時使用)        | 1台                       | 1式            |
- 5) 汚泥処理設備
- |                          |    |  |
|--------------------------|----|--|
| (1) 汚泥貯槽 (1槽)            |    |  |
| 有効容量: 5.4 m <sup>3</sup> |    |  |
| 設置機器: 汚泥貯槽散気装置           | 1基 |  |
| 汚泥供給ポンプ                  | 1台 |  |
| (2) 濃縮水貯槽 (1槽)           |    |  |
| 有効容量: 5.4 m <sup>3</sup> |    |  |
| 設置機器: 濃縮水貯槽散気装置          | 1基 |  |

## 2. 浸出水処理施設運転状況

### 2.1 埋立て状況

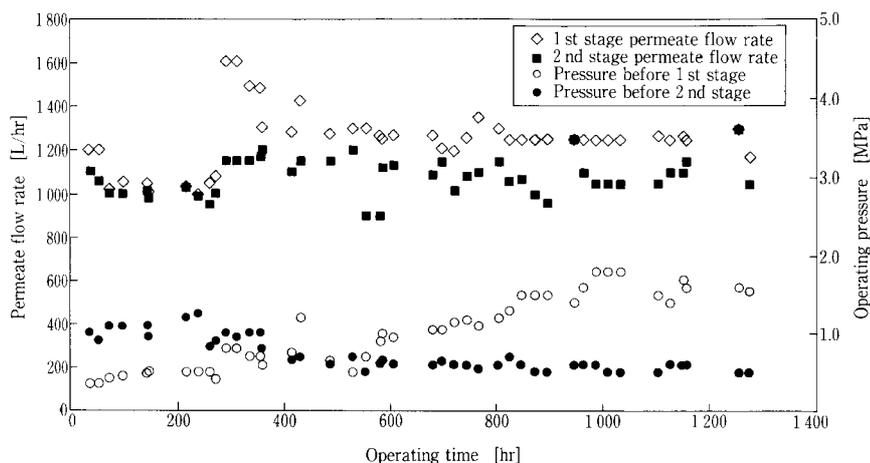
1999年4月8日に埋立を開始し、3ヶ月を経過した6月末現在までの埋立量は、焼却残渣450 ton、不燃破碎ゴミ250 ton、計700 tonとなっている。

また、降雨量は420 mmであり、浸出水量として約2500 m<sup>3</sup>が調整槽に流入した。

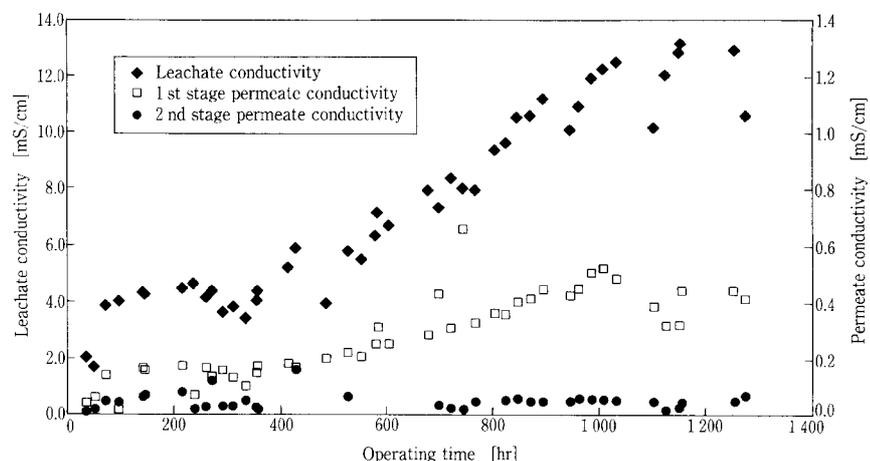
### 2.2 実負荷運転結果

第2, 3図に水処理ROユニット運転状況を示す。

供用開始から3ヶ月の間、埋立量の増加に伴い原



第2図 運転結果  
Fig. 2 Operating data



第3図 運転結果  
Fig. 3 Operating data

水電気伝導度は2~13 mS/cmと徐々に上昇したが、処理水質の目安となる透過水電気伝導度は1段目で0.1~0.4 mS/cmと若干上昇したが、2段目では0.05 mS/cm以下と、ほぼ一定で安定していた。

透過水量は設定値通り変動無く安定した処理が行われ、運転圧力についても、1段目の場合、原水電気伝導度の上昇に伴い、1.0~2.0 MPaと変化した。2段目は1.0 MPa以下でほぼ一定の値を示した。

水処理ROユニットから排出される濃縮水濃度も徐々に上がり、NF/濃縮ROユニットおよび蒸発固化装置も運転を開始し、順調に稼動している。

### 2.3 処理水質

実負荷運転中に行った水質分析結果を第1表に示す。

水質の目安となる電気伝導度は、原水10.1 mS/cmに対し処理水で0.075 mS/cmと99%以上の除去率を示した。

(膜処理2段目透過水より、処理水の電気伝導度が若干高いのは、透過水中和のためNaOHを注入しているため。) Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>などの塩類においても99%以上の除去率を示した。COD、BOD、SS、T-Nについても、計画処理水質を十分クリアし、高い除去率が得られた。

これら水質分析の結果、DTモジュールシステムにより、浸出水を処理した結果、水道水並みの処理水が得られることが実証された。

### むすび

「クリーンパーク・きぬ」が供用開始して3ヶ月

第1表 水質分析結果  
Table 1 Water Analysis

| Parameter                     | Units                     | Leachate | Permeate | Rejection (%) |
|-------------------------------|---------------------------|----------|----------|---------------|
| pH                            | —                         | 7.2      | 7.2      | —             |
| BOD <sub>5</sub>              | mg/l                      | 6.5      | ND       | —             |
| COD Mn                        | mg/l                      | 60.8     | 1.1      | 98.2          |
| SS                            | mg/l                      | 24       | ND       | —             |
| T-N                           | mg/l                      | 9.7      | ND       | —             |
| Cl <sup>-</sup>               | mg/l                      | 3 480    | 13.6     | 99.6          |
| Turbidity                     | Turb. unit                | 11.1     | 0.1      | 99.1          |
| Color                         | Color. unit               | 28       | 1        | 96.4          |
| Conductivity                  | mS/cm                     | 10.1     | 0.075    | 99.3          |
| M-alkalinity                  | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 53.3     | 9.7      | 81.8          |
| Total hardness                | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 2 610    | ND       | —             |
| Ca hardness                   | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 2 530    | ND       | —             |
| Mg hardness                   | mg/l as CaCO <sub>3</sub> | 80.0     | ND       | —             |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | mg/l                      | 6.7      | 1.2      | 82.1          |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | mg/l                      | 148      | ND       | —             |
| SiO <sub>2</sub>              | mg/l                      | 30.5     | 0.014    | 99.9          |
| Mn                            | mg/l                      | 1.30     | ND       | —             |
| Fe                            | mg/l                      | 0.15     | ND       | —             |
| Na <sup>+</sup>               | mg/l                      | 891      | 8.83     | 99.0          |
| K <sup>+</sup>                | mg/l                      | 646      | 8.62     | 98.7          |
| TS                            | mg/l                      | 8 460    | 14       | 99.8          |

が経過した。桜をはじめとした樹木はまだ小さいものの、すでに野鳥が集まり始めており、緑豊かな安らぎのフィールド作りを目指した、本施設の設計概念が着実に実を結びつつある。浸出水処理施設の処理水も『水道水並みの処理水』を達成し、場内のせせらぎ用水として一役買っている。今後も周辺環境への安全性を十分配慮した、このような施設の適用が広く進められるよう期待する。

最後に、本稿執筆に当たりご協力いただいた下妻地方広域事務組合、日本技術開発(株)大成建設(株)の関係各位に、本紙面を借りて感謝の意を表します。

### 連絡先

植松 一也 環境装置事業部  
技術部  
第1技術室  
TEL 03-3459-5940  
FAX 03-3437-3256  
E-mail k.uematsu@pantec.co.jp

# 微粒子洗浄用機能水(アルカリ還元水)

## 製造装置の紹介

### Application of the Active Water (Alkaline Reducing Water) Production System for Particle Cleaning



(環)製品開発室  
杉 澤 政 宣  
Masanori Sugisawa  
(環)技術部第3技術室  
去 来 川 辰 彦  
Tatsuhiko Isagawa

神鋼パンテックは電子部品の洗浄工程に供給する機能水(アルカリ還元水)の製造・供給システムを完成した。このシステムは連続して安定した水質、水量でアルカリ還元水を供給できる。アルカリ還元水とは超純水に水素ガスとアンモニアを溶解させた溶液であり、超音波洗浄等との組合せにより微粒子の除去に効果がある。このアルカリ還元水を使用した洗浄法により廃液、排水の減容化や製造関連設備の簡略化が期待され、本装置は環境負荷の低減にも貢献できるものと考えられる。

The active water (alkaline reducing water) production system has been developed to supply water stable in quality and quantity for rinse processes of the electronics industry. The active water, ultra purewater dissolved with hydrogen gas and alkalinized with ammonia is effective in removal of particle when used with ultrasonic energy etc. This system also offers simplified manufacturing system and reduced consumption of utilities and resultant wastewater. For that reason we believe alkaline reducing water can contribute to reduce environmental impact.

#### Key Words :

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| 機 能 水     | Active (Advanced) water |
| 還 元       | Reduction               |
| 環 境 負 荷   | Environmental impact    |
| 微 粒 子 除 去 | Particle removal        |
| 超 音 波 洗 浄 | Ultrasonic rinsing      |

#### まえがき

従来から電子部品洗浄工程において微粒子や金属、有機成分を除去するために種々の洗浄が行われている。

例えば半導体分野では一般的に第1図に示すRCA洗浄が採用されている。RCA洗浄では%オー

ダーの酸や過酸化水素、アンモニアを用いて洗浄を行っており、これら薬液は洗浄後、廃液となり排出される。また被洗浄物に残留した薬液を洗い流すリンス工程では大量の超純水が使用され、この超純水もリンス排水となる。

このようにして発生した排水は次に示す処理が行

われている。

フッ素，硝酸イオン

アンモニア：逆浸透膜による分離・濃縮  
イオン交換樹脂による吸着

過酸化水素：活性炭による分解

高濃度有機成分：生物処理

低濃度有機成分：紫外線照射による酸化分解  
生物処理

その他高濃度廃液：蒸発（蒸留）濃縮

また、RCA 洗浄では第1図で示すとおり濃度が高い薬品を高温で使用しているため酸やアンモニアなどの蒸気が発生する。このため作業環境を維持するため大がかりな製造設備や排気設備が必要になる。

一方、液晶分野においても近年、画面の大型化や従来のアモーフスシリコン型 TFT 液晶から電子の移動速度の速い低温ポリシリコン型 TFT への移行が進んでいる。このため液晶製造での洗浄の高度

化が進み使用超純水量や排水量が増加している。

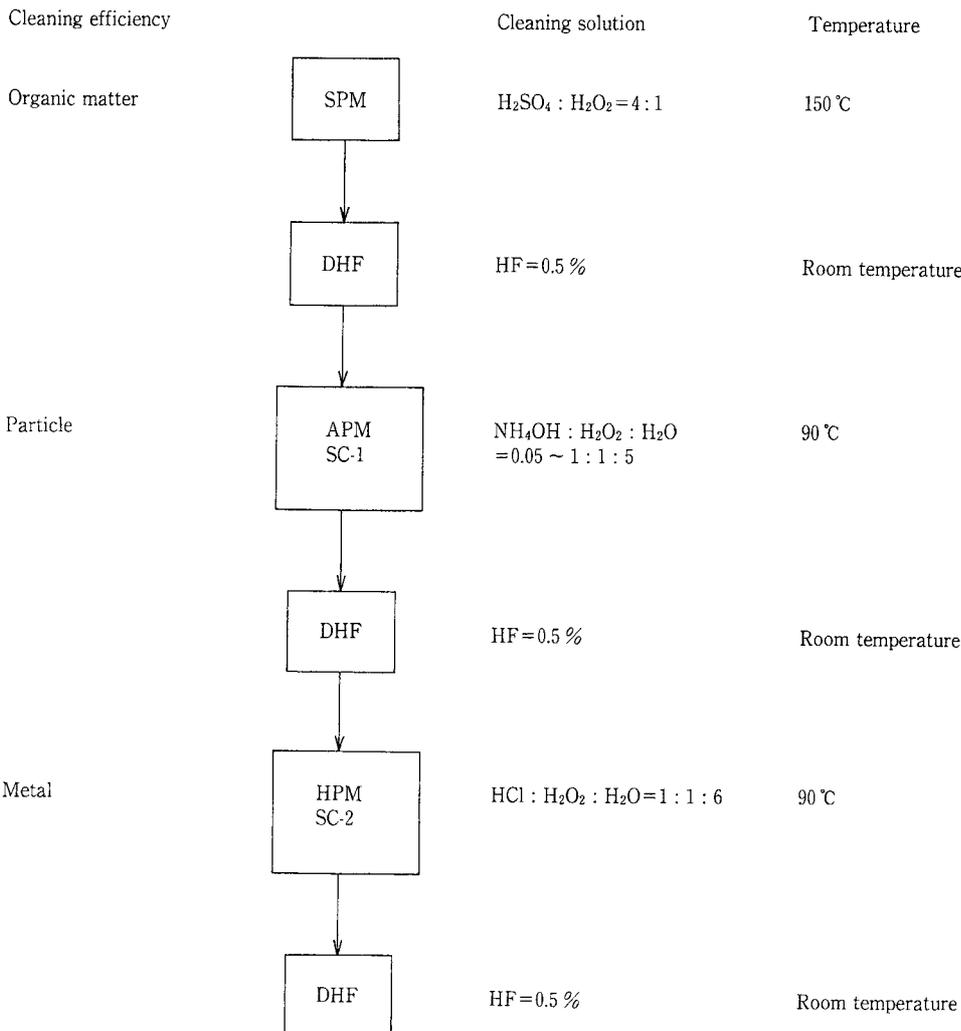
前述のように電子部品の製造においては大量の超純水の供給，大量の廃液や排水の処理，作業環境維持のための設備が必要であり，運転費用の増加とともに環境負荷も増加している。

このような状況において近年では，低濃度の薬品を常温で使用して従来以上の洗浄効率を得ることのできる機能水洗浄が，運転経費の低減や環境負荷低減の観点からも注目されている。

## 1. 機能水洗浄とは

一般的定義はまだ確立されていないが，近年電子部品洗浄において注目されている機能水洗浄とは，水(H<sub>2</sub>O)にガスおよび薬品(いずれも50 mg/L以下)を溶解させた溶液(機能水)を使用して超音波などの物理的エネルギーを作用させた洗浄を意味することが多い。

具体的には微粒子除去に効果のある還元性機能水



第1図 RCA 洗浄  
Fig. 1 RCA Cleaning

(アルカリ還元水等)や金属除去に効果のある酸化性機能水(酸性酸化水等)による洗浄があげられる。次章に微粒子除去機構について説明する。

## 2. 微粒子の除去機構

微粒子の除去を効率的に行うためには被洗浄物と微粒子のゼータ電位が同極であることが必要であるとされている。被洗浄物と微粒子のゼータ電位が異極である場合は洗浄により一旦剥離した微粒子は被洗浄物と電気的に引合い、容易に再付着してしまい洗浄効率が悪くなる。逆にゼータ電位が同極である場合は一旦剥離した微粒子は被洗浄物と電気的に反発し、再付着を起こし難く洗浄効率が良くなる。次章に微粒子除去に効果があるアルカリ還元水について説明する。

## 3. アルカリ還元水とは

アルカリ還元水とは超純水に水素ガスを溶解し、アンモニア等で pH をアルカリに調整した溶液である。

第2図に示す通り溶存酸素濃度が $50 \mu\text{g/L}$ 前後の超純水の酸化還元電位(ORP)は数 $10 \text{ mV}$ である。しかし超純水に水素を溶解させると ORP は急激に低下し水素濃度 $0.5 \text{ mg/L}$ では $-500 \text{ mV}$ になる。その後は ORP は緩やかに低下して水素濃度 $1.2 \text{ mg/L}$ では $-600 \text{ mV}$ になる。また第3図に示すとおり水素濃度 $1.1 \text{ mg/L}$ の水素溶解水は ORP が約 $-600 \text{ mV}$ であるがアンモニアを添加して pH を調整すると pH 7.5 で ORP が約 $-700 \text{ mV}$ 、pH 9.0 で $-750 \text{ mV}$ まで低下する。

このアルカリ還元水が微粒子の除去効率を向上させるのは ORP が負であるアルカリ還元水が、被洗浄物と微粒子のゼータ電位を両方とも負にするためであると推測される。

しかしアルカリ還元水により単にシャワー洗浄を

行うだけでは洗浄効率は向上せず、超音波洗浄等との組合せにより初めて洗浄効率の向上が認められたとの報告がある。これは被洗浄物と微粒子のゼータ電位が同極となっても単なるシャワー洗浄では微粒子が剥離するだけの反発力を得られず洗浄効率は向上しないが、超音波洗浄等を併用することにより微粒子が一旦剥離し、この微粒子と被洗浄物が反発することにより再付着を防止するため洗浄効率が向上すると推測される。

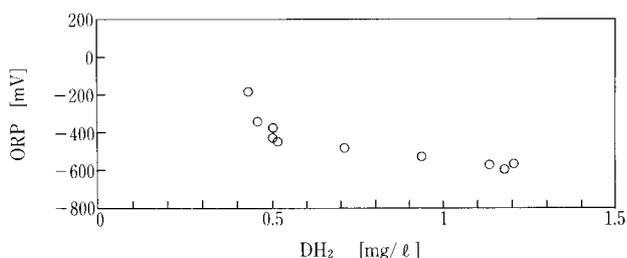
## 4. アルカリ還元水供給装置

### 4.1 装置概要

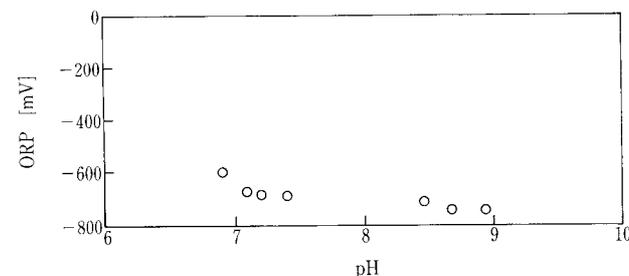
第4図に当社が納入したアルカリ還元水装置の概略フローを、写真1に外観を示す。本装置は固体高分子膜を使用して超純水を電気分解して得た水素ガスを気体透過性を有する膜を介して超純水に溶解させている。超純水を電気分解して得た水素ガスを使用するので高圧水素ガスを取り扱う必要がなく安全であり、さらにオンサイトで必要な量の水素ガスを得ることができ、水素ガスを保管する必要もない。この水素を溶解させた超純水(水素水)に試薬のアンモニア水を超純水で希釈した数%のアンモニア水を添加して pH の調整を行い、アルカリ還元水を製造し、循環槽に一旦貯留する。pH 調整に使用するアンモニア水の希釈と注入は全て自動制御されておりアンモニア水を扱う上での安全性や臭気の漏れ等の問題はない。

アルカリ還元水は一旦循環槽に貯留された後、循環ラインを構成する供給配管を通して複数のユースポイントに安定した圧力で供給され、使用されなかったアルカリ還元水は循環槽に戻る。

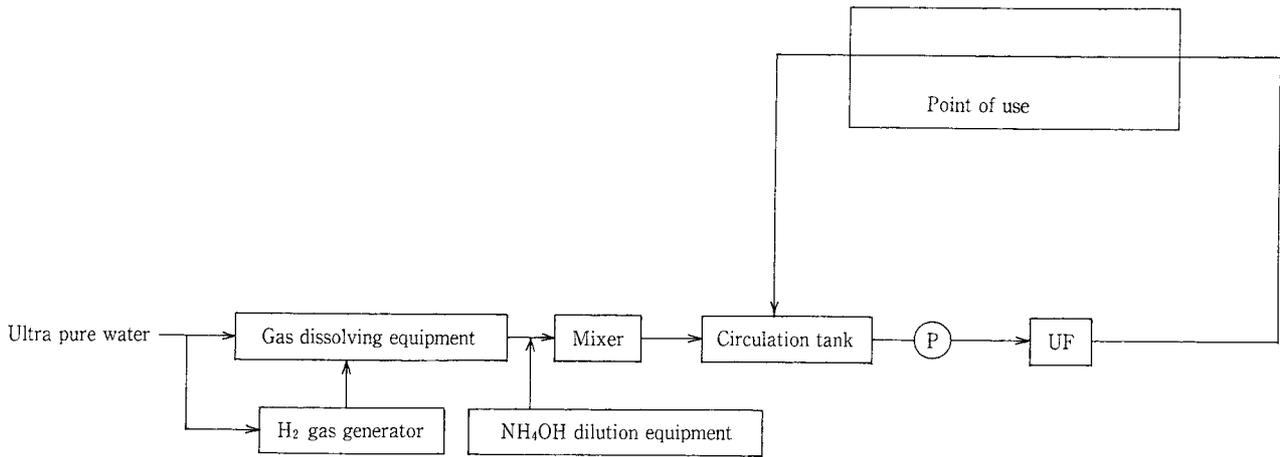
なお本装置でのアルカリ還元水供給能力は $1.8 \text{ m}^3/\text{h}$ であるが、容易に増量出来るように設計製作してある。



第2図 水素濃度と ORP の関係  
Fig. 2 Relationship between DH<sub>2</sub> and ORP (DH<sub>2</sub>: Dissolved H<sub>2</sub> Concentration)

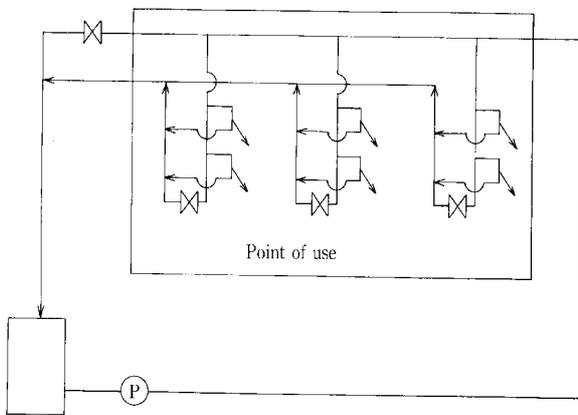


第3図 pH と ORP の関係(DH<sub>2</sub>:1.1mg/L)  
Fig. 3 Relationship between pH and ORP



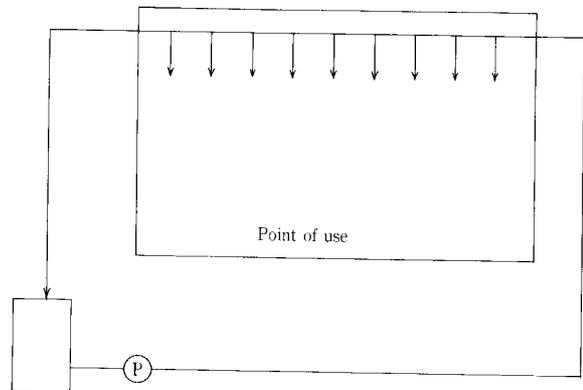
第4図 アルカリ還元水製造装置フロー

Fig. 4 Flow diagram of Alkaline reducing water production system



第5図 Reverse return方式のユースポイント配管

Fig. 5 Piping system of reverse return method at point of use



第6図 One way方式のユースポイント配管

Fig. 6 Piping system of one way method at point of use

#### 4.2 供給配管系

本装置の供給配管系は第5図に示す循環方式の一種であるリバースリターン方式を採用している。本方式ではユースポイントでの使用がなくとも、絶えず配管内をアルカリ還元水が流れており配管からの溶出による汚染や、菌の増殖が防止されている。また多数のユースポイントで同時にアルカリ還元水を使用した場合でも第6図に示す One way 方式と異なり各ユースポイントの圧力は安定しているため同時に多数のユースポイントへ安定した流量での供給が可能である。

#### 4.3 運転状況

本装置ではリバースリターン方式でアルカリ還元水を供給しているため循環槽への補給は保持量が減少した時のみ行なわれる。従って循環槽への補給がない時には、アルカリ還元水が長時間循環することになるが、この際水素の放散による溶解水素濃度

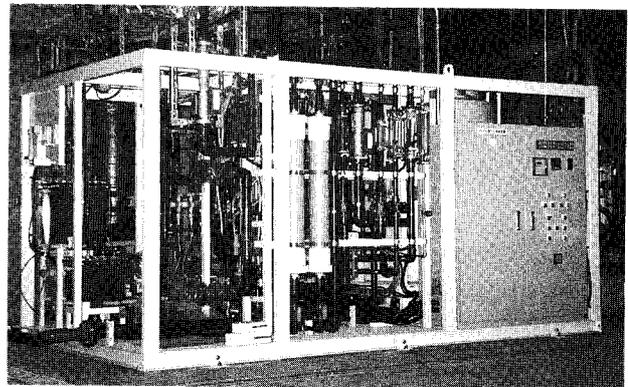


写真1 アルカリ還元水供給装置

Photo.1 Alkaline reducing water production system

の減少が起こらないよう配慮した設計となっている。

ユースポイントで、ほとんどアルカリ還元水が使用されない場合、循環槽への補給は4時間に1回程度となる。この場合が、水素濃度保持にとってもっとも厳しい条件となるが、水素濃度は第7図に示すとおり、0.8~0.88 mg/Lの間で安定した運転が可能である。

また水質は pH 調整のために添加したアンモニアによる変化 (pH, 電気伝導率, NH<sub>3</sub> 濃度) 以外は使用した超純水と同等であり pH についても 8.9~9.0 で安定している。

運転条件は次に示すとおりである。

アルカリ還元水製造量 : 1.8 m<sup>3</sup>/h

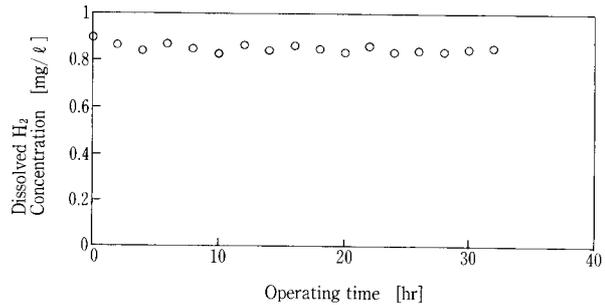
UF でのブロー水量 : 0.3 m<sup>3</sup>/h

注入 NH<sub>3</sub> 濃度 : 4 mg/L

### むすび

当社が納入した電子部品製造工程向のアルカリ還元水製造装置の特徴は下記のとおりである。

- ① 使用する水素ガスはオンサイトで製造するので高圧水素ガスの取り扱いや保管を必要としない。
- ② pH 調整に使用するアンモニア水の希釈は自動化しており取り扱い上の安全性や臭気の拡散の防止が図られている。
- ③ 供給水質は pH 調整のため添加したアンモニア



第7図 経過時間と水素濃度の関係

Fig. 7 Relationship between dissolved H<sub>2</sub> concentration and operating time

による変化 (NH<sub>3</sub> 濃度, 比抵抗, ORP) 以外は超純水と同等である。

- ④ 配管系をリバースリターン方式としたことで多数のユースポイントに同時に安定した水量のアルカリ還元水を供給できる。
- ⑤ 安定した水素濃度と pH のアルカリ還元水をユースポイントに供給することができる。

### [参考文献]

- 1) 大見忠弘・森田博志・西山泰史 クリーンテクノロジー(1996), p.29.
- 2) 桜井直明・早水直哉・小寺雅子・松井嘉孝 UCT Vol.11, No.1, p.19.
- 3) 大見忠弘ほか監修 超純水の科学, (株)リアライズ社

### 連絡先

杉澤政宣 環境装置事業部  
製品開発室

TEL 078-992-6532

FAX 078-992-6503

E-mail m.sugisawa@pantec.co.jp

去来川辰彦 環境装置事業部  
技術部  
第3技術室

TEL 078-232-8098

FAX 078-232-8056

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

# 冷却塔多セル時の既設基礎有効スペース確保の ための一括吊上げ工法の紹介

Introduction of package lifting method for securing effective space  
of existing foundation in multicell construction of cooling tower



(気)生産部工事室  
酒井 保彦  
Yasuhiko Sakai  
酒井 耐治  
Taiji Sakai

近年、冷却塔の更新工事の数が多くなって来ている。1998年に関東地区某社向けに2800 m<sup>3</sup>/h 鋼製冷却塔を更新工事として納入した。

この冷却塔更新工事における一括吊上げ工法の特長は、短期間の定期修理期間中に更新工事が可能なことである。また、既設基礎が再利用出来るなど多くの利点があり、本報はその概要を紹介する。

Renewal works of cooling towers have been increasing in number in recent years, and Shinko Pantec delivered a 2800 m<sup>3</sup>/ h steel cooling tower for a certain company in the Kanto area as renewal works in 1998.

The feature of the package lifting method in these renewal works of the cooling towers is to enable the renewal works during a short period of periodic repairs, and many other advantages such as the reuse of the existing foundations are insured. This paper presents the outline of the above.

## Key Words :

|       |                    |
|-------|--------------------|
| 一括吊上げ | Package lifting    |
| 冷却塔   | Cooling tower      |
| 地上組立  | On-ground assembly |
| 吊り治具  | Lifting device     |

## まえがき

近年、プラント設備の経年劣化に伴い冷却塔などの機器の更新工事が数多く来ている。ユーザーの要望により既設基礎の流用及び工事工程の短縮が強く要望される。本稿では既設基礎を利用して立地条件に適合するような施工方法の一例として、関東

地区某社向け多セル構造の冷却塔更新工事の概要を紹介する。

この冷却塔は一般工業用として多数の業績を有する当社の鋼製冷却塔の一つで、1966年に木製冷却塔を納入されていたものを、当社が1998年8月に鋼製冷却塔更新工事を実施し納入したものである。

## 1. 一括吊上げ工法採用の条件

このように一括吊上げ工法は工期短縮をはかるものであり、既設基礎の周囲等様々な制限があるため工事計画を早めに立案し客先担当者と入念な打合せが必要となる。その主なものについて列記する。

- 1) 既設基礎の周囲に対し、事前地上組立用スペース、部材置場及び組立用重機スペースを一定期間確保すること。
- 2) 事前地上組立位置から設置位置まで大型揚重機のスペースを確保すること。
- 3) 設置場所への吊込みが可能であること。薬注装置等の付帯設備がある場合は、一箇所に吊込み水平移動させるか、客先担当者との調整で設置前に一時的に撤去して頂き、設置後再度据付けすること。
- 4) 大型揚重機を設置する場所までの通路を確保すること。

## 2. 冷却塔仕様と重量

冷却塔仕様と重量を第1表に示す。

### 2.1 塔本体

- (1) 型式 強制送風型ダブルクロスフロー (直交流) 冷却塔
- (2) 型番 4XSA-6F5b3-42G45
- (3) 基数 1基/4セル
- (4) 寸法
  - ・全長 24.630 m
  - ・全幅 10.802 m
  - ・塔高 冷却塔下部冷水槽より 6.384 m
  - ・全高 冷却塔下部冷水槽より 10.384 m

- (5) 冷却水量 2800 m<sup>3</sup>/h
- (6) 入口温度 45.0℃
- (7) 出口温度 30.0℃
- (8) 湿球温度 26.0℃

### 2.2 機器

#### 2.2.1 送風機

- (1) 型式 手動可変ピッチ軸流型
- (2) 定格 4270 mmφ
- (3) 台数 1台/セル 合計4台

#### 2.2.2 送風機用電動機

- (1) 型式 屋外型全閉外扇三相誘導電動機
- (2) 定格 45 kw, 4P, 200 V, 50 Hz
- (3) 台数 1台/セル 合計4台

#### 2.2.3 送風機用減速機

- (1) 型式 スパイラルベベル及びヘリカルギア 2段減速

第1表 冷却塔仕様と重量

Table 1 Specification and weight of cooling tower

|                      |                   |                  |
|----------------------|-------------------|------------------|
| Type                 |                   | 4XSA-6F5B3-42G45 |
| Water flow rate      | m <sup>3</sup> /h | 700×4=2800       |
| Inlet temperature    | ℃                 | 45.0             |
| Outlet temperature   | ℃                 | 30.0             |
| Wet bulb temperature | ℃                 | 26.0             |
| Length               | m                 | 24.630           |
| Width                | m                 | 10.802           |
| Height               | m                 | 10.384           |
| Number of units      |                   | 4                |
| Operating weight     | ton               | 119.33/4units    |
| Dry weight           | ton               | 70.40/4units     |
| Lifted weight        | ton               | 32.10/2units     |
| Load limit for crane | ton               | 36.90/2units     |

- (2) 台数 1台/セル 合計4台

#### 2.2.4 送風機用伝動軸

- (1) 型式 フルフロート・フレキシブルカップリング
- (2) 台数 1台/セル 合計4台

冷却塔全体図及び断面図を、それぞれ第1図に示す。また、冷却塔仕様は次のとおりである。

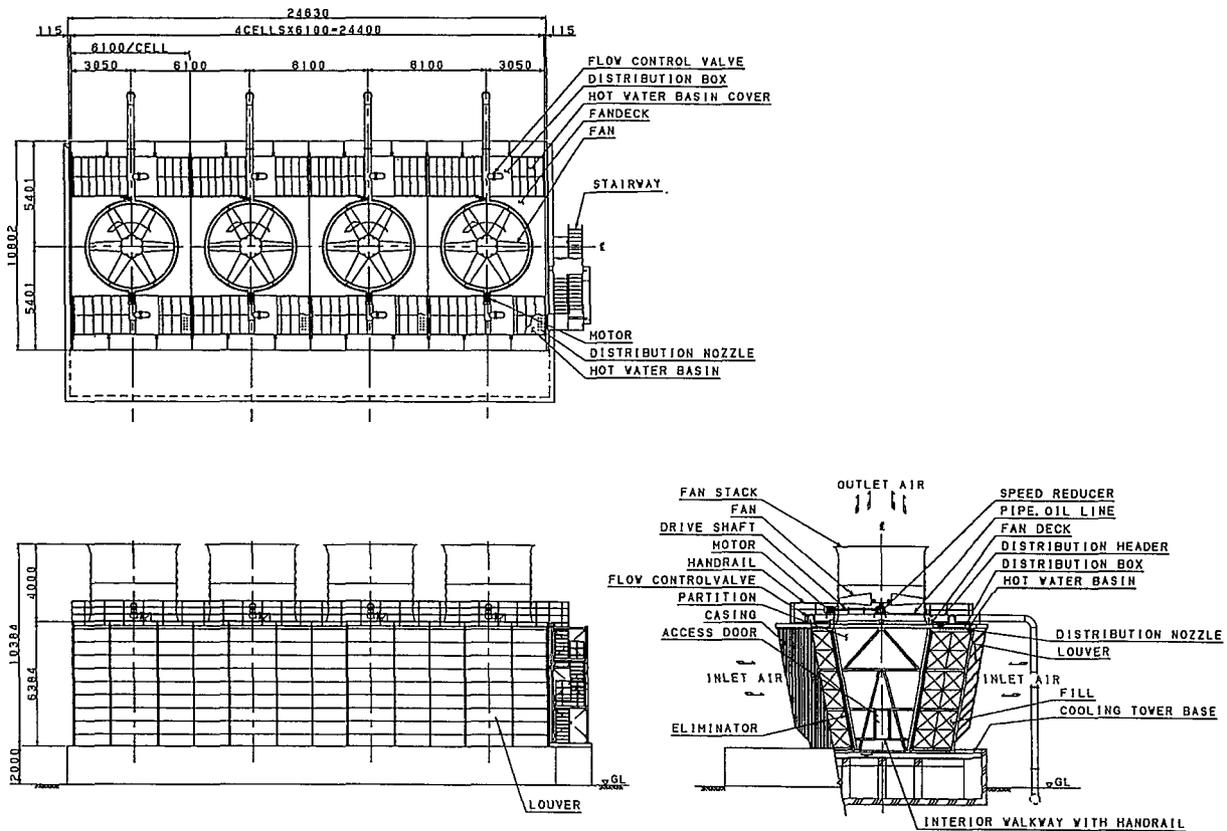
## 3. 冷却塔材質

主な冷却塔鋼製部品の材質は次のとおりである。

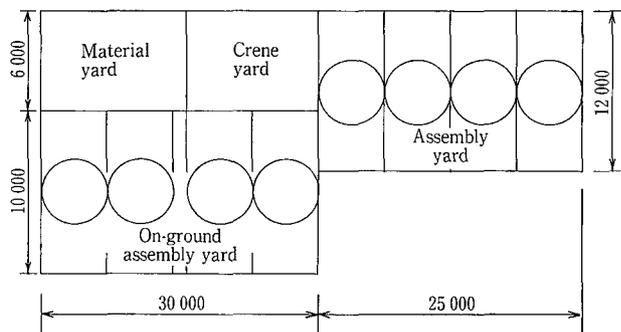
- (1) 塔体骨組 鋼製 (溶融亜鉛鍍金+タールエポキシ塗装)
- (2) ケーシング PVC (塩化ビニール)
- (3) ルーバー FRP (ガラス繊維強化プラスチック)
- (4) 充填材 硬質PVC (硬質塩化ビニール)
- (5) エリミネーター 硬質PVC (硬質塩化ビニール)
- (6) 散水ノズル PP (ポリプロピレン)
- (7) ファンスタック FRP (既設流用品)
- (8) ファンブレード FRP
- (9) 伝動軸 ステンレス鋼

## 4. 地上組立スペースと重機配置

第2図に事前地上組立スペースと事前組立用重機配置を示す。重機は25tラフタークレーン、4セル分の組立スペースと部材置場を併せて800m<sup>2</sup>。組立スペースは吊上げ用クローラクレーンの作業半径内に確保する。



第1図 冷却塔概観図  
Fig. 1 Schematic View of Cooling Tower



第2図 地上組立・重機・資材置場スペース  
Fig. 2 Space for on-ground assembly yard, crane operating yard and material yard.

## 5. 吊り方法

今回は4セル1基構造であるが大型重機や吊上げ重量等の問題もあり2セル一体構造で吊上げ、接合部に対しては直接冷水槽上で結合出来るように考慮した。(第3図参照)

## 6. 地上組立範囲と吊上げ重量

吊上げ大型重機は作業半径で重量が決定するため現地調査による立地条件の把握と入念な打合せが必

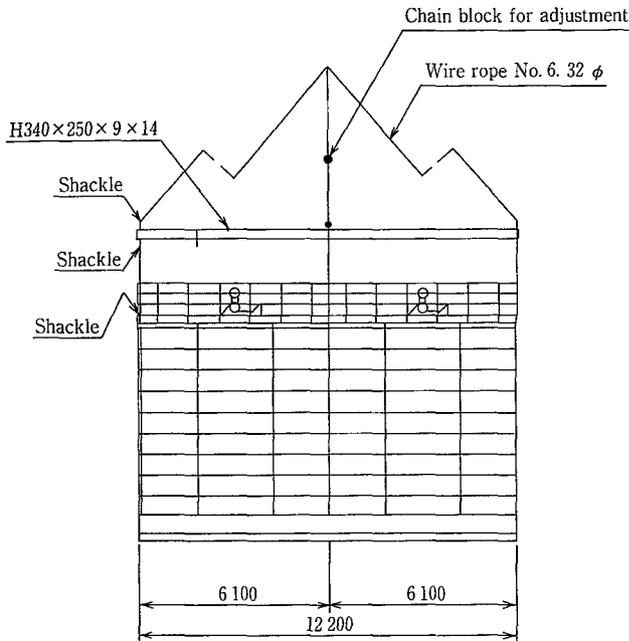
要である。作業半径が25 mのため、最大吊上げ荷重は32.1 tonとした。最大吊上げ荷重を元に第2表に示す組立範囲を決定し、吊り治具を設計する。

## 7. 吊り治具の設計

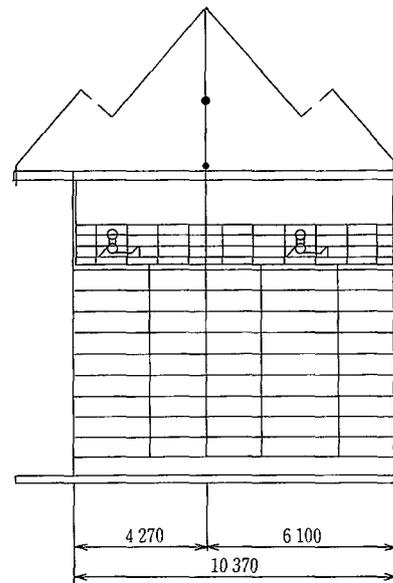
吊り治具は冷却塔の全荷重と風圧等を受けるので設計に充分注意すると共に、4点吊りとし水平に吊上げできる第4図に示す構造の吊治具とした。また、今回の吊治具は標準化された各機種に対応した1セル及び2セルの共有化を考慮した構造とし、次回オーダーにも利用できるようにした。主要吊ビームをH-340×250×9×14、ワイヤーロープをJIS 6号32 mmとし、吊り治具はクレーン構造規格、鋼構造設計基準に準じて設計を行った。

## 8. 冷却塔の構造

多セル構造の冷却塔の場合、一般にはセルの境界は共通骨組構造となっており、事前地上組立の場合は2セル毎に独立した構造にする必要がある。また、アンカー部のズレを考慮して基礎架台には50 mm程度の調整代を設け、全体の長さを吸収させることが大切であり、また既設配管関係の取り合いにも充分注意が必要である。荷重は設置時には最上部の吊

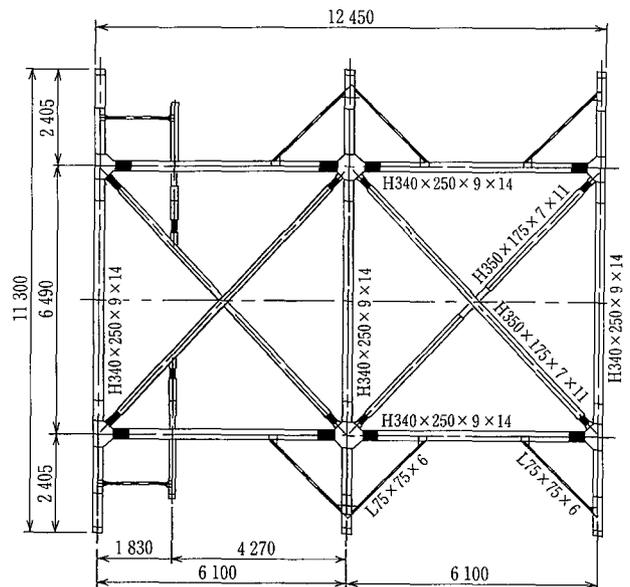


第3図 吊り上げ方法  
Fig. 3 Lifting method



第2表 地上組立範囲と吊り上げ重量  
Table 2 scope of on-ground assembly and lifting weight.

| Scope of assembly (32 100 kg) |       |
|-------------------------------|-------|
| Cooling tower basin           | 3 000 |
| Frame work                    | 9 000 |
| Fan deck                      | 4 500 |
| Handrail                      | 300   |
| Piping                        | 2 000 |
| Casing                        | 500   |
| Louver                        | 1 000 |
| Speed reducer                 | 500   |
| Electric motor                | 800   |
| Lifting device                | 9 000 |
| Lifting hock                  | 1 500 |



第4図 吊り治具  
Fig. 4 Lifting device

りピース部が最大となるため、最上梁に掛かる曲げモーメントとボルト部のせん断力には充分の強度が必要である。また、安全確認のため仮吊りを行い、骨組梁のたわみ測定、接合部の歪み検査を行い万全の配慮を行った。

## 9. 組立手順

- (1) 写真1は事前組立用仮設材のH-300×300を長辺方向に配置し、ライナーで水平レベルを調整後、上下をボルトで結合する架台を示す。
- (2) 写真2は事前地上組立完成時(4セル分)を示す。

- (3) 写真3は吊り治具を示す。
- (4) 写真4はクローラレンによる第1セル及び第2セルの吊上げを示す。
- (5) 写真5はクローラクレーンによる設置場所への移動を示す。
- (6) 写真6はクローラクレーンによる第3セル及び第4セルの吊上げを示す。
- (7) 写真7はクローラクレーンによる設置場所への移動を示す。



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



写真 4 クローラクレーンによる吊り上げ (1回目)  
Photo.4 Lifting by crawler crane (First)



写真 2 地上組立完了時  
Photo.2 On-ground assembly completed

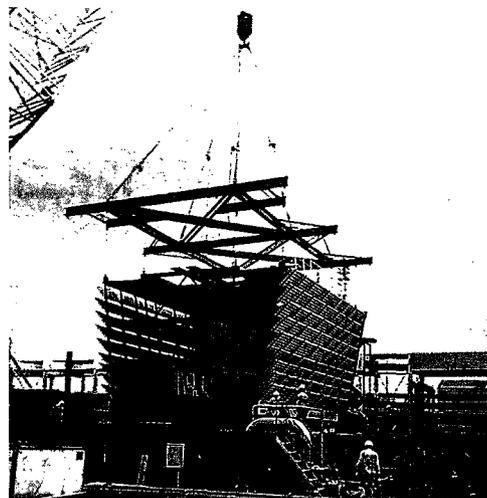


写真 5 クローラクレーンによる吊り上げ (1回目)  
Photo.5 Lifting by crawler crane (First)

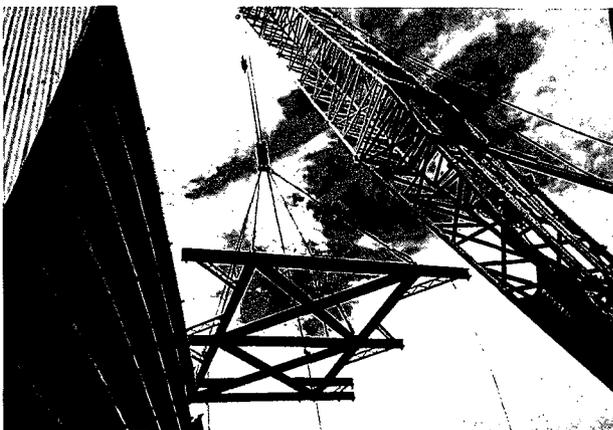


写真 3 吊り治具  
Photo.3 Lifting device

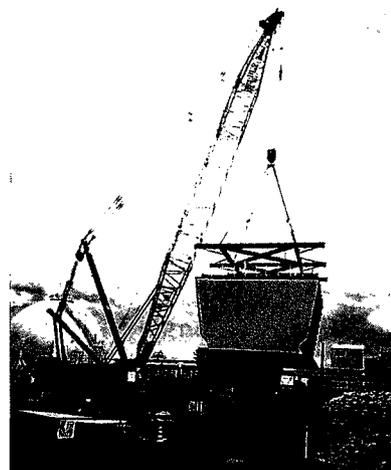


写真 6 クローラクレーンによる吊り上げ (2回目)  
Photo.6 Lifting by crawler crane (Second)

## 0. 吊り治具取付に関する注意事項

吊り治具と冷却塔とは水平な関係を保つことが最も重要である。当初の計画では、ワイヤーロープφ2mm 6点吊りを考えていたが、水平度の調整が出来ないため、チェンブロックで微調整を行い設置した。これは設置段階での吊降しに効果があった。クローラクレーンで直に吊降しながらではアンカー取りのための微調整が出来ない。そこで約20cm程隻手前からはチェンブロックで調整しながらアンカー取りを行った。

## 1. 工事期間の短縮

客先より通常の定期修理期間内での工事完了の依頼があり、この一括吊上げ工法を採用することにより、客先の要望どおり14日間という短期間で工事を完了することができた。

### むすび

本稿では多セル時の一括吊上げ工法についての紹介をしたが、一般的には既存プラント内では現実に也上組立・大型重機等のスペースの確保が困難である。しかしながら、短期間での更新工事が可能であ

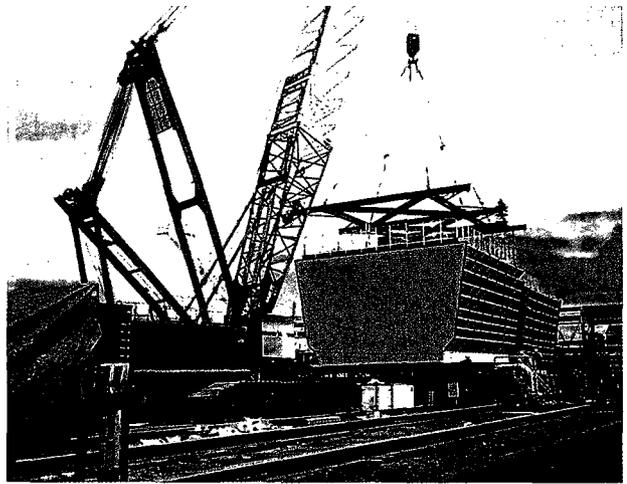


写真 7 クローラクレーンによる吊り上げ(2回目)  
Photo.7 Lifting by crawler crane (Second)

ること、既設基礎が流用できることなど多くの利点があり、今後作業スペースを考慮した遠隔地での冷却塔完成体の輸送検討も併せて取り組んでいきたい。

### 連絡先

酒井保彦 気熱装置事業部  
生産部  
工事室  
担当課長  
TEL 078-232-8130  
FAX 078-232-8067  
E-mail y.sakai@pantec.co.jp

酒井耐治 気熱装置事業部  
生産部  
工事室  
TEL 078-232-8130  
FAX 078-232-8067  
E-mail t.sakai@pantec.co.jp

# 低剪断翼『フルゾーン』を装備した新しいビール酵母タンク

## A New Beer Yeast Tank with a Low-shear Impeller, *FULLZONE*

### 執筆者

川村 公人：アサヒビール(株) 北海道工場醸造部 課長  
若浦 誠：アサヒビール(株) 博多工場醸造部  
神保 英一：アサヒビール(株) 酒類研究所醸造技術部  
岡崎 善三：アサヒビール(株) 博多工場品質管理部 部長

今中 照雄：化工機事業部 エンジニアリング部  
伊藤 久善：環境装置事業部 設計部第3設計室  
岡本 幸道：化工機事業部 エンジニアリング部 部長

ビール酵母は、発酵タンクから回収され、何度もビール発酵に使われる。濃厚なスラリーとして酵母タンクに回収された酵母は、所定の温度に冷やされ、その温度で保管される。十分な温度管理がなされないと、酵母の発酵能力が低下し、さらには酵母菌の自己分解を生じることが知られている。この酵母の管理において直面する問題は、次のとおりである。濃厚な酵母スラリーはビンガム流体であり、均一に混合することが容易ではない。その一方で、酵母菌は通常の機械攪拌で損傷を受けるほどに剪断に対して敏感である。

そこで、ビール酵母の混合を改善するため、神鋼パンテックの攪拌翼であるフルゾーンが取り上げられ、流動シミュレーションと、ベンチテストから実機スケールのテストを通じて、酵母タンク用の攪拌翼として改良された。そして、新たな酵母タンクが設計製作され、現実のビール生産プラントに組み込まれた。15ヶ月に及ぶ運転により、この酵母タンクが十分なサニタリー性を有するとともに、次のような改善効果をもたらすことが確かめられた。酵母の死細胞率測定の結果、酵母タンクでの死細胞の増加は無くなった。酵母タンク内の温度分布が一様になった。酵母タンクから発酵タンクに供給する酵母スラリーの濃度が実質的に一定になった。酵母スラリーの速やかな冷却が可能になり、酵母の菌体温度管理も容易になった。攪拌動力は従来翼の1/4以下になった。

Beer yeast is recovered from fermentation tanks and used more than several times. Recovered yeast is stored as thick slurry in yeast tanks, where it is cooled down to a given control temperature to protect the yeast from any degeneration. Encountered difficulties are as follows. Thick yeast slurry is a Bingham fluid of which uniform mixing is not easy. In addition, the yeast cells are so shear-sensitive as to be damaged by mechanical agitation at ordinary impeller speed.

A wide-bladed impeller, *FULLZONE*, was tested to improve yeast tank mixing, and modified through bench-scale to commercial-scale tests and through numerical simulations by CFD. Finally, new yeast tanks were designed and built into an actual beer production process. Its continuous operation for 15 months has confirmed the

following improvements and the satisfaction of sanitary requirements. Dead cell counts detected no increase in cell damages in the new yeast tanks. Temperature distribution in the new yeast tanks was uniform. No serious variation in the yeast cell concentration was detected of the slurry supplied from the new yeast tanks to fermentation tanks. Slurry cooling became faster and yeast temperature was more controllable. Impeller power was reduced to less than a quarter of existing yeast tanks.

### Key Words

|            |                    |
|------------|--------------------|
| ビール酵母タンク   | Beer yeast tank    |
| 攪拌         | Mixing             |
| ビンガム流体     | Bingham fluid      |
| 流動シミュレーション | CFD                |
| 低剪断翼       | Low-shear impeller |

## Introduction

Recent efforts seeking for stable and favourable beer fermentation have found that yeast handling is an essential factor to control beer fermentation and beer quality. After fermentation, yeast cells are settled in the fermentation tank, removed from it, and collected into a yeast tank as thick slurry. The yeast tank cools down the yeast to a given cold temperature without serious delay, and controls the storage temperature precisely. If not, the yeast degenerates and causes autolysis. Then, the yeast tank hopefully supplies the yeast slurry of a constant cell concentration to fermentation tanks, because it makes control of yeast charge amount precise and makes beer fermentation control stable.

Existing yeast tanks employ ordinary impellers, such as side-entering propellers or top-entering pitched blade turbines, for mechanical agitation. Other existing yeast tanks employ gas lift. However, two observations in this study suggest that these existing tanks might be unsatisfactory. One observation is that thick yeast slurry is a Bingham fluid with a high yield stress, 10 to 30 Pa. This means that the uniform mixing of yeast slurry is not easy for the ordinary impellers

and gas lift. The other observation is that yeast cells are damaged by the shear stress caused by impeller rotation at ordinary speed. Therefore, medium- and high-speed impellers are not suitable. In addition, strict requirements for cleaning and sanitary of yeast tanks do not allow the use of such gas spargers with several nozzles or many holes that gas lift might be able to bring improved mixing to Bingham fluid.

In chemical processes there are several impellers applicable to Bingham fluid mixing such as helical ribbons, their likes, double motion mixers, horizontal-shaft mixers. However, many of them do not meet the cleaning and sanitary requirements. In these years, wide-bladed and large-sized impellers are successfully applied for mixing in the wide range of viscosity, by chemical industries in Japan. One of these impellers *Fullzone* of Shinko Pantec, was taken up to improve the yeast tank mixing by Asahi breweries.

### 1. Requirements of yeast tank

There are five requirements which a new yeast tank system has to fulfil in yeast handling.

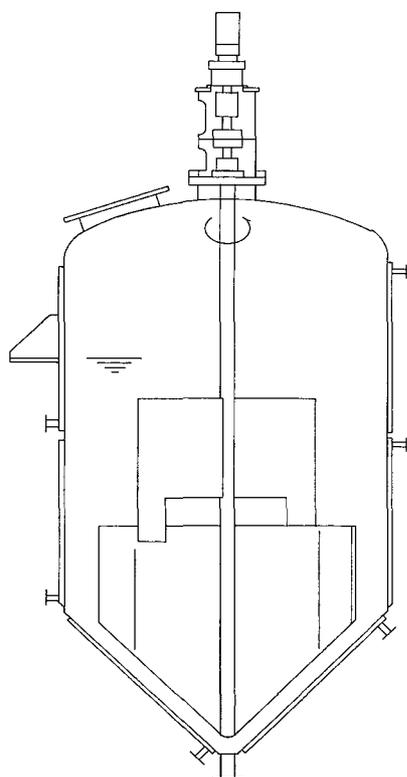
(1) Recovered yeast is cooled down without serious delay. While it is stored, the yeast

slurry temperature is controlled within a given accuracy.

- (2) The shear stress caused by impeller rotation does not damage the yeast cells to increase dead cells or reduce fermentation activity.
- (3) The impeller can mix the yeast slurry so that the discharge from the yeast tank has an almost constant cell concentration from the full level to empty of tank content.
- (4) The impeller and tank inside are thoroughly cleaned by ordinary CIP instruments.
- (5) The new yeast tank system is free from microbial contamination.

The first three put some limits on impeller speed and impeller size, and the last two restrict impeller structure.

Fig.1 shows a design example of a new yeast tank equipped with a modified Fullzone impeller. The tank has a conical bottom and no baffle plates. The conical bottom comes from easy drainage and from fitting of dimple jacket. Viscous non-Newtonian flow char-



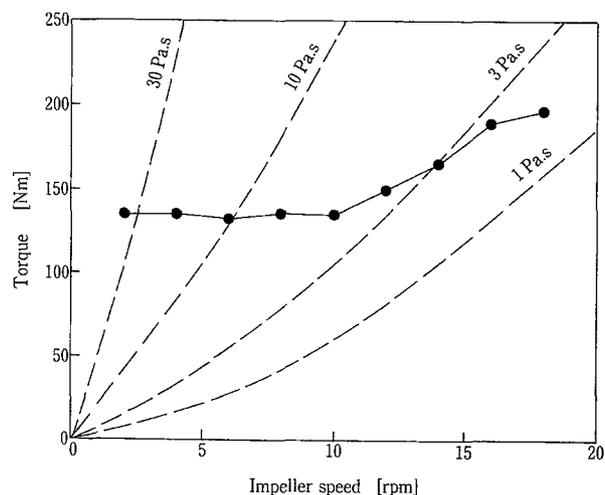
第1図 フルゾーン翼を装備した新しい酵母タンク  
Fig. 1 A new yeast tank with Fullzone impeller.

acteristics of yeast slurry allow good mixing without baffles. Additionally, tank cleaning by CIP becomes much easier without baffles. Larger impeller diameter is effective to lower impeller speed or shorten mixing period on the use for yeast slurry of higher concentration.

## 2. Flow characteristics and numerical simulations

Fig.2 shows the data of impeller torque vs. impeller speed, measured in a 5.0m<sup>3</sup> yeast tank with a Fullzone impeller. The measured torque is almost constant in the lower speed range under 10rpm. This is a typical feature of Bingham fluid. The yield stress of this yeast slurry is estimated about 20Pa from the constant torque value. Over 10rpm the impeller torque increases with the increase in impeller speed. This means that the flow condition changes from laminar flow to transition flow. When an enough size of impeller is applied, the transition of flow brings the fluidization of all the yeast slurry in the tank.

In Fig.2 there are several torque curves for Newtonian fluids different from each other in viscosity. The points where the torque curve of yeast slurry crosses with these curves tell that the apparent viscosity of yeast slurry changes from 2 to 40 Pa.s, depending on



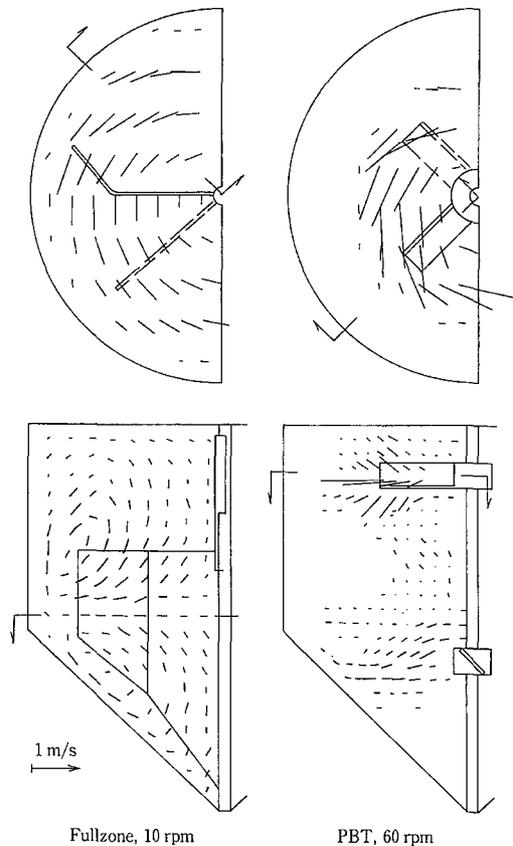
第2図 酵母スラリーでの実測トルク  
Fig. 2 Torque measured of yeast slurry.

impeller speed, i.e. shear rate. Thus a relation between shear stress and shear rate for the yeast slurry was derived from the torque data. This relation characterises the viscosity of yeast slurry and makes it possible to simulate the flow in yeast tanks numerically by computational fluid dynamics. It should be noted here that it is difficult to measure the same relation by rotational viscometers. The present authors tried it, but results were erroneously low viscosity values.

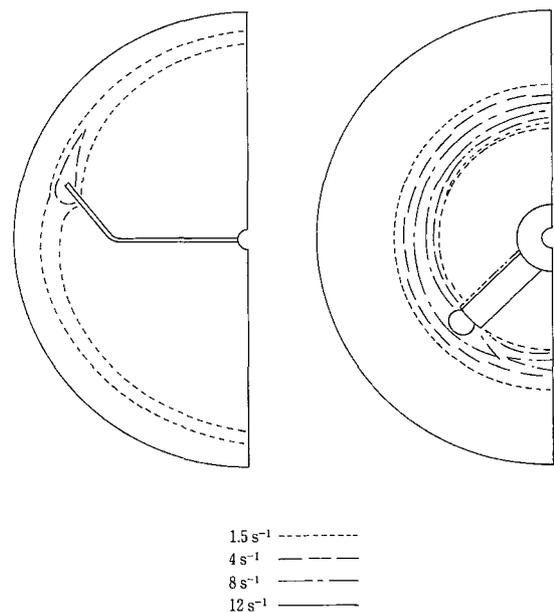
Numerical simulations were done by using a general CFD code and an engineering workstation, to solve the flow in two yeast tanks, one for a new tank design utilising a modified Fullzone impeller, and the other for an existing tank design using 2-bladed pitched-blade turbines at two stages. The simulation results are shown in Figs.3 and 4. Fig.3 indicates flow patterns by velocity vector

plots in vertical and horizontal sections. Fullzone can move all the slurry in the tank at 10rpm, by vertically and horizontally circulating flow. The pitched blade turbine can hardly move the whole slurry, even at 60rpm. Stagnant regions exist by the tank wall, between the two impellers, and near the bottom. Fig.4 shows contour maps of shear rate distribution in horizontal sections, under the same conditions as in Fig.3. The pitched blade turbines give the maximum shear rate of  $15\text{s}^{-1}$  near the impeller tips. Fullzone reduces the maximum shear rate to 1/3 of the pitched blade turbines. The shear rate distributions together with the velocity vector plot suggest that something like a slipping surface is formed around the impeller, its diameter is almost same as the impeller diameter. Probably, this phenomenon makes yeast tank mixing difficult and requires large impeller for good mixing.

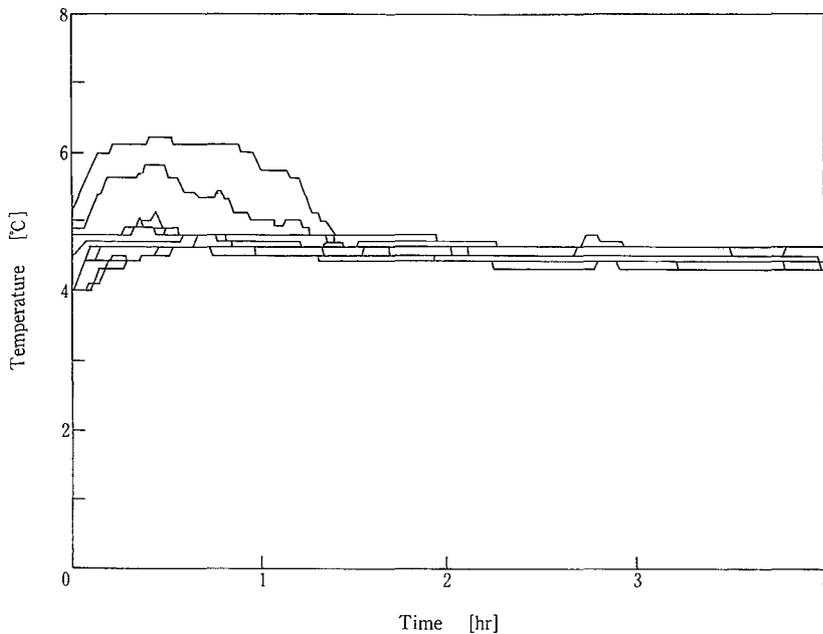
Thus, the numerical simulations of yeast tanks have predicted the followings: existing yeast tanks would not have enough mixing functions to handle the yeast slurry properly. Fullzone could improve mixing of yeast slurry as well as decrease the shear stress cause



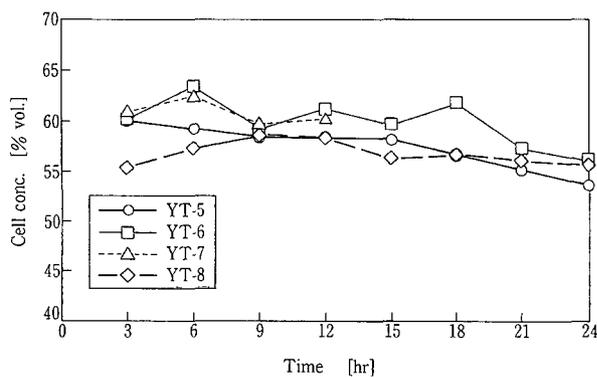
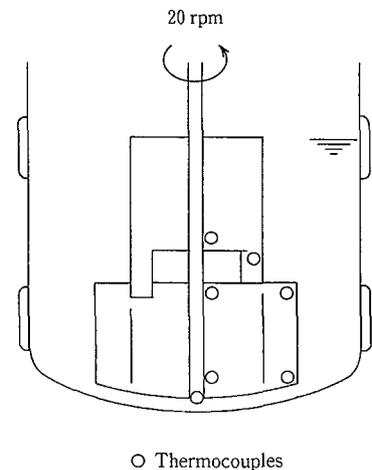
第3図 5m<sup>3</sup>酵母タンクの流動シミュレーションで得られたフローパターン  
Fig. 3 Flow patterns given by numerical simulations of 5m<sup>3</sup> yeast tanks.



第4図 前図と同一条件の下での剪断速度分布  
Fig. 4 Shear rate contours under the same conditions as Fig.3.



第5図 4m<sup>3</sup>酵母タンクの温度変化  
Fig. 5 Temperature differences in a 4m<sup>3</sup> yeast tank.



第6図 5m<sup>3</sup>酵母タンクからの排出液中の酵母濃度  
Fig. 6 Cell concentration in 5m<sup>3</sup> yeast tank discharge.

by impeller rotation.

### 3. Operation results

#### 3.1 Uniformity of Tank Content

Fig.5 shows a mixing test result. The yeast slurry was settled for 24 hours in a 4.0m<sup>3</sup> yeast tank without cooling. This caused temperature differences in the tank. Then it was mixed by a Fullzone impeller with its diameter, 60% of tank diameter, and rotated at 20rpm. The upper and lower jackets shown in Fig.5 were cooled while the impeller was rotated. The temperature differences decreased within 0.4°C in 1.5 hours. A similar test was tried at 1rpm. Temperature difference

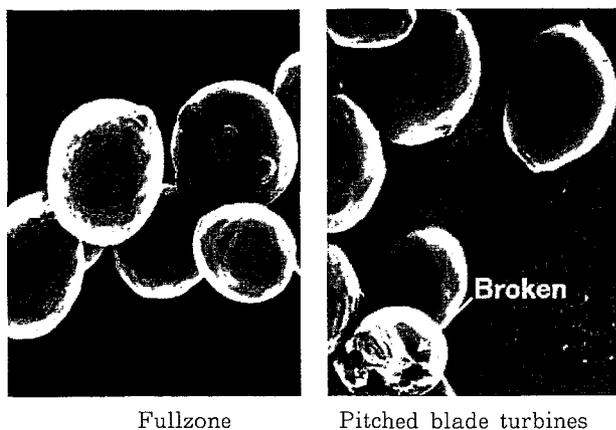
about 1°C remained after 16 hours.

Fig.6 shows another mixing tests by using 5.0m<sup>3</sup> yeast tanks with Fullzone impellers. The tanks were filled with yeast slurry and mixed for a while. Then, the tank content was discharged at every three hours so as to make the tanks empty for 24 hours. Meanwhile the impellers were rotated intermittently for temperature control and mixing, and stopped to prevent yeast cell damage. The changes in yeast cell concentration were monitored of the discharged slurries. Fig.6 indicates that the concentration fluctuation for each tank is from 1.7 to 3.5%. The concentration fluctuations measured for the yeast tanks with pitched blade turbines were 8 to 15%, not shown in Fig.6.

Thus the new design can improve the uniformity of temperature in yeast tanks as well as it decreases cell concentration fluctuation on yeast supply.

#### 3.2 Effects of Shear Stress on Yeast

After 12 hours of mixing, damages to yeast cells were inspected by an electron microscope. Typical results are shown in Fig.7 by photos. A yeast cell is broken and two cells have their surfaces cracked by the impeller

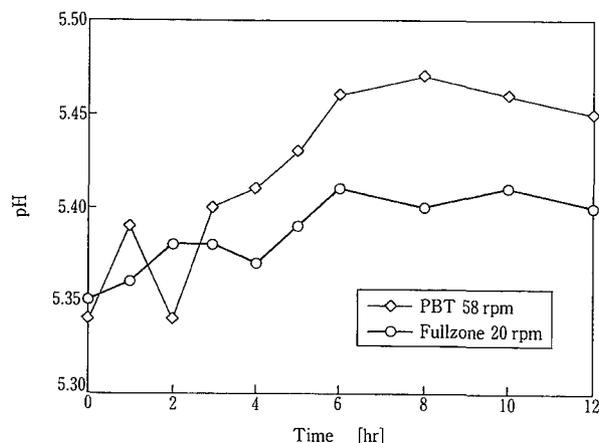


第7図 12時間攪拌された酵母菌の写真(5000倍)  
Fig. 7 Yeast cell photos after 12 hour mixing  
( $\times 5000$ )

shear of the pitched blade turbines. No damage is observed in the photo of yeast cells agitated by Fullzone.

Effects of shear stress on yeast can be evaluated by leakage of substance from yeast cells, i.e. comparing the rate of pH change or of protein concentration change in centrifuged supernatant of yeast slurry agitated by those impellers. Fig.8 shows an example of these comparisons. The rate of pH change is decreased to a half by Fullzone as compared with the pitched blade turbines. The similar tendency was observed about the rate of protein concentration change. These results together with the shear rate distributions in Fig.4 suggest that even Fullzone impellers might give the yeast cells some damage at the impeller tips unless impeller speed and mixing period are carefully restricted. This thought led to an idea that Fullzone should be modified to lower impeller speed and shorten mixing period, i.e. to lessen yeast cell damages, by larger impeller diameter such as shown in Figs.1 and 3. Added tests have shown that the rate of pH change can be still decreased by this modification.

Another test to quantify yeast cell damages in yeast tanks is dead cell count. The test results are shown in Fig.9, which compares the viable yeast cell percentage on the yeast slurry arrival to yeast tanks, with that after



第8図 攪拌による酵母スラリーのpHの変化  
Fig. 8 Change in slurry pH by mixing.

two days storage in yeast tanks. All the tanks used were equipped with Fullzone impellers, different from each other in diameter. The decrease in the yeast cell viability is negligibly small or not observed. The larger impeller tends to bring less decrease in the yeast cell viability. The tank YT-7, having its impeller diameter such as shown in Fig.3 resulted in no decrease in the yeast cell viability.

### 3. 3 Cooling

Yeast tanks are cooled by a cooling medium flowing in jackets. Fig.3 suggests that it might be difficult for the existing tank design to cool the yeast slurry uniformly. If the yeast slurry is stagnant by the tank wall cooling must be very slow at tank core although it might be faster near the jacket surface. There are no data available to confirm this suggestion. However, it was experienced that the temperature increase of the cooling medium between jacket inlet and outlet was so small in cooling operation by pitched blade turbines that moisture in the air was widely frozen on the outside surfaces of jacket. When Fullzone was tested, there was almost no frost on the jacket outside surfaces, i.e. jacket heat transfer became much faster. Some estimations show that heat transfer coefficient increases more than twice.

### 3. 4 Impeller power

Fullzone's impeller power is easily calculated from the torque data in Fig.2. It is as follows; 0.07kW at 5rpm, 0.14kW at 10rpm, and 0.37kW at 18rpm, for 5kL yeast slurry. The pitched blade turbines shown in Fig.3 require 2.3kW at 60rpm for the same amount of yeast slurry.

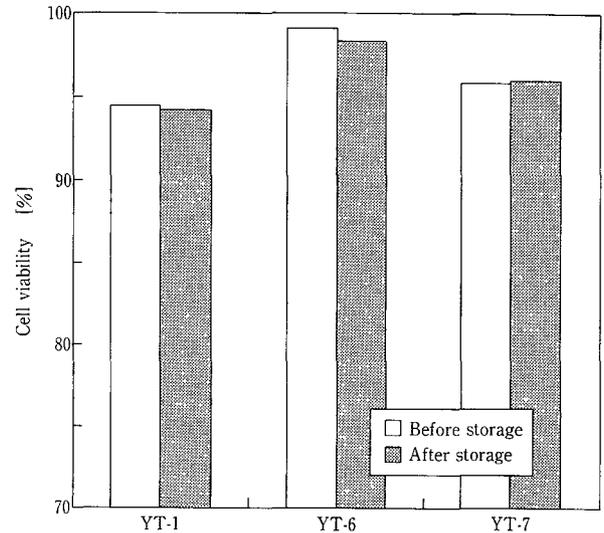
### 3. 5 Sanitariness

The yeast tanks with Fullzone impellers were operated in an actual beer production process for 15 months. Meanwhile samples of yeast slurry were taken from the yeast charge lines to fermentation tanks and were inspected to confirm that there was no microbial contamination. The drain after CIP operations of the yeast tanks was also inspected periodically. No contamination was found. Thus, the new yeast tank design is verified to have enough sanitarians required for the beer production.

### Conclusion

A new yeast tank design, modifying Fullzone as a low-shear impeller, was applied to an actual beer production process, and was found to be effective in the following improvements:

- (1) Temperature distribution was more uniform in the new yeast tanks.
- (2) No serious variation in the yeast cell concentration was detected of the slurry supplied from the new yeast tanks to fermentation tanks.
- (3) Dead cell counts detected no increase in the new yeast tanks.
- (4) Slurry cooling became faster and yeast temperature was more controllable.
- (5) Impeller power was reduced to less than



第9図 酵母タンクに2日間保存した時の菌体生存率の変化

Fig. 9 Yeast cell viability before and after 2-days storage.

a quarter of the existing yeast tanks.

Faster cooling or more uniform mixing requires higher speed of impeller rotation however, this can cause increase in yeast cell damages. When cooling is too slow, or storage temperature fluctuates too largely, the yeast degenerates. When yeast supply concentration fluctuates too largely, easy control of yeast charge amount is lost. There must be the best decision of impeller speed in cooling storage temperature control, and attaining uniformity of cell concentration in yeast slurry supply to fermentation tanks, so that the yeast can maintain its best fermentation ability and the beer fermentation becomes most controllable. It is reasonable to think that this decision will be influenced by the difference in biological properties of various species of yeast. Future works are expected to explain how the decision should be made.

連絡先

岡本幸道 化工機事業部  
(工学博士) エンジニアリング部  
部長  
TEL 0794 - 36 - 2512  
FAX 0794 - 36 - 2578  
E-mail y.okamoto@pantec.co.jp

# 発泡スチロール（EPS）のマテリアル リサイクル技術

## Material Recycle Technology of Expanded Polystyrene (EPS)



(化)エンジニアリング部  
今 中 照 雄  
Teruo Imanaka

我が国においては、1970年代に都市ゴミ処理問題としてのプラスチックリサイクルがクローズアップされたことがあるが、経済性の問題などにより、解決されるには至らなかった。ところが、1990年以降世界での環境問題への認識の高まりと共に、我が国においてもプラスチックリサイクルが再度社会的に重要な課題となっている。

本稿では、公表されている資料を用いて発泡スチロール（EPS）のマテリアルリサイクル技術を紹介する。EPSは、プラスチックの中でも古くからリサイクルに取り組みられてきたものの一つである。また、プラスチックリサイクルの種類の中なかでも最もマテリアルリサイクルが望ましい方法と言われているが、EPSのリサイクル方法はそのほとんどが、多様な手法でマテリアルリサイクルされている。よって、プラスチック全体のリサイクルを考えるにあたり、EPSのマテリアルリサイクルは参考となる。

In Japan, plastic recycle appeared close-up as urban refuse disposal in the 1970s, but it was not settled because of economical problem. After 1990, plastic recycle has become a social problem with an upsurge of a critical mind for international environmental issue, again.

Material recycle technology of EPS (Expanded Polystyrene) is shown using published materials in this paper. EPS has been recycled from old in comparison with other plastics. And, the main method of EPS recycle is material recycle received better appreciation as one of ideal methods. Therefore, EPS recycle system is a good guide to the study of overall plastic recycle systems.

### Key Words :

マテリアルリサイクル  
天 然 溶 剤  
減 容 積  
エ ク セ バ

Material recycle  
Natural solvent  
Volumetric reduction  
EXEVA

### まえがき

容器包装リサイクル法においてプラスチックはPET（ポリエチレンテレフタレート）と他のプラスチックと2種類に分類されているだけであり、発泡スチロールは他のプラスチックに分類され、一般家庭からは分別回収が行われな可能性が強い。材質が判別しづらいプラスチックや、多品種のプラス

チックが混在している一般系廃プラスチックに対する処理方法としては、リサイクルと呼ぶべきかどうかは別問題として、油化や高炉還元剤としての再利用が最も現実的であるかもしれない。しかしながら、発泡スチロールは、他のプラスチックに比べて見分けやすい、すなわち分別回収しやすい、というリサイクルにとっては最大のメリットを持っている。こ

の点、発泡スチロールは、エネルギーとして回収するよりも、本稿で述べるマテリアルリサイクルや今後の開発が待たれる樹脂原料へのケミカルリサイクルが最も望ましくかつ現実的に実施可能なリサイクル法であり、今後も推進していくべきと考える。

発泡スチロールには主に食品用トレーに使われるPSP (Polystyrene Paper) や主に断熱建材や畳床として使われるXPS (Extruded Polystyrene) があるが、本稿においては、主に魚箱や家電機器の梱包緩衝材として用いられるEPS (Expanded Polystyrene) について現在取り組まれているマテリアルリサイクルの概要を紹介する。

## 1. EPSのリサイクル

以前は、購入した家電製品の梱包用として使用されていたEPSは、一般ゴミとして各家庭で処分されていたが、近年はほとんど家電販売店が回収してくれる。魚箱についても、一般家庭に持ち込まれる機会は少ない。EPSは発生場所や流通ルートが限られており、魚市場、家電販売店などを經由して産業廃棄物のルートで回収されている。そのため、比較的分別も容易である。業界としても、原料メーカーと加工メーカーが共同で1991年5月に発泡スチロール再資源化協会（以下JEPSRA）を発足させ、他の業界に先駆けてリサイクルに取り組んでいる。

財団法人・ジャパン・センターが発表しているEPSの生産量と再資源化率の推移を第1図<sup>1)</sup>に示す。

EPSの生産量は1991年から減少もしくは横這い状態にあるが、リサイクルはJEPSRAが設立され

た1991年以降は、近年のリサイクル気運にも後押しされて順調に増加している。1996年における日本で生産されたEPSは約22.5万tonであり、このうち約46%は鮮魚・青果などの容器、41%は包装材、残り13%はその他の用途である。輸出された分を補正した国内流通は18万ton、そのうち5.2万ton(28.7%)がリサイクルされている。

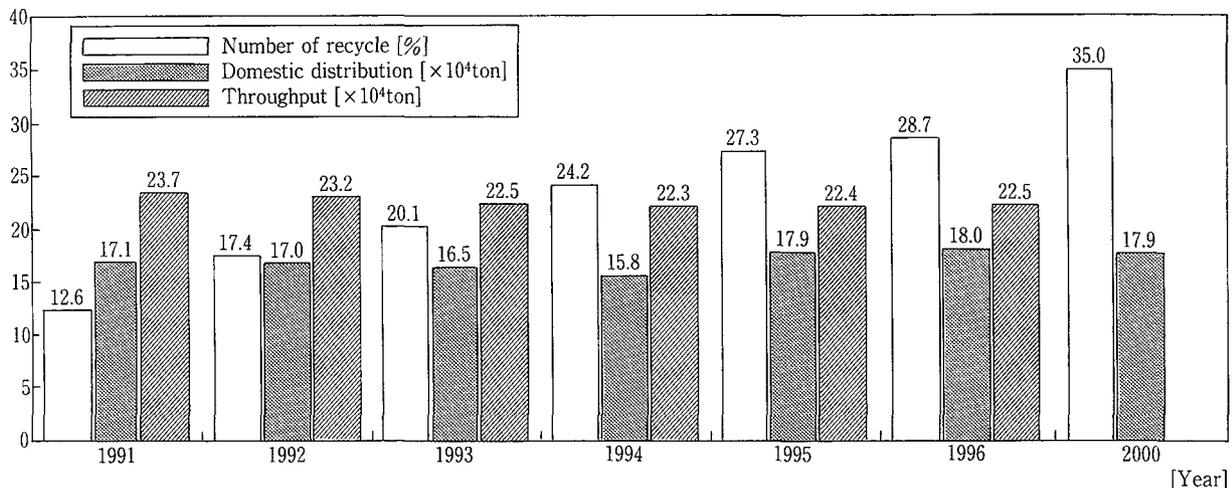
第2図<sup>2)</sup>に現在実施されている、使用済みEPSのリサイクル方法について示す。又、第3図<sup>2)</sup>に各リサイクル方法の量的内訳を示す。

第2図にも示すように、EPSのリサイクルには大きく分けて、ポリスチレンに戻して(EPSとしてそのまま使う場合もある)マテリアルリサイクルする方法と、固形燃料化や油化させてサーマルリサイクルする2つの方法が、現在の主流である。その他に、粉碎→油化/分解→分留→石油化学製品原料としてのケミカルリサイクルも研究が進められている。

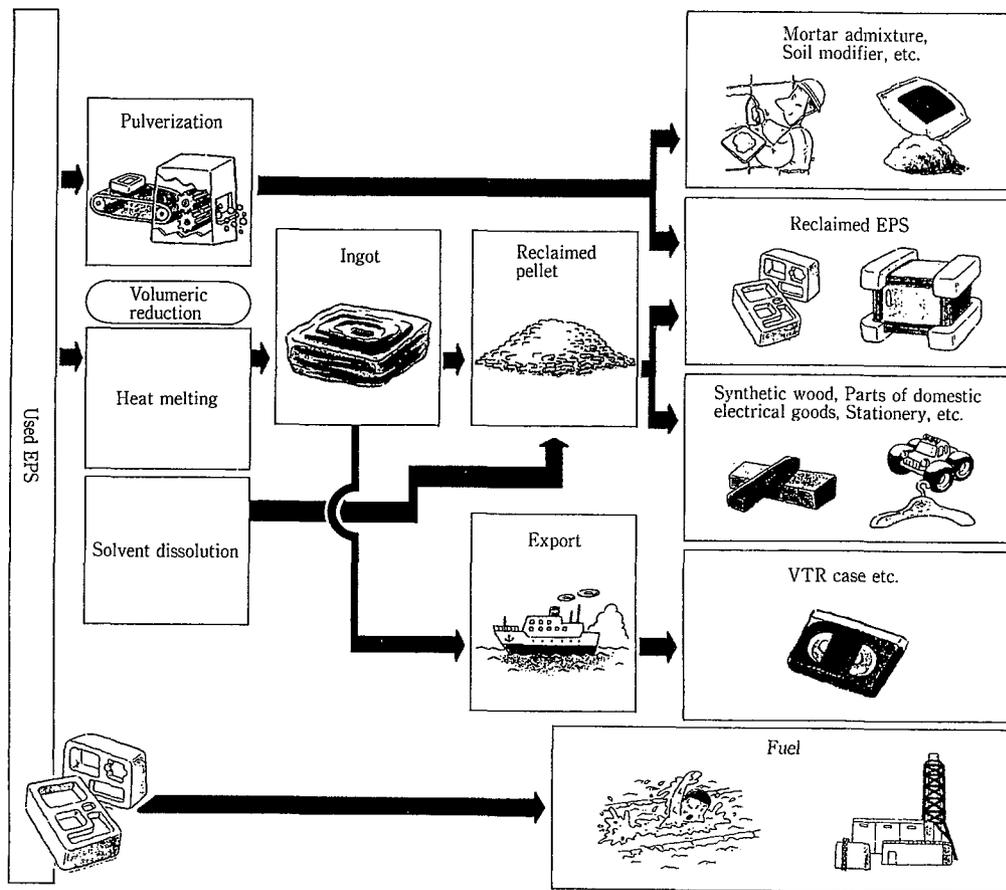
## 2. EPSのマテリアルリサイクル

第3図からも判るように、リサイクルされている全量の内95%がマテリアルリサイクルされている。

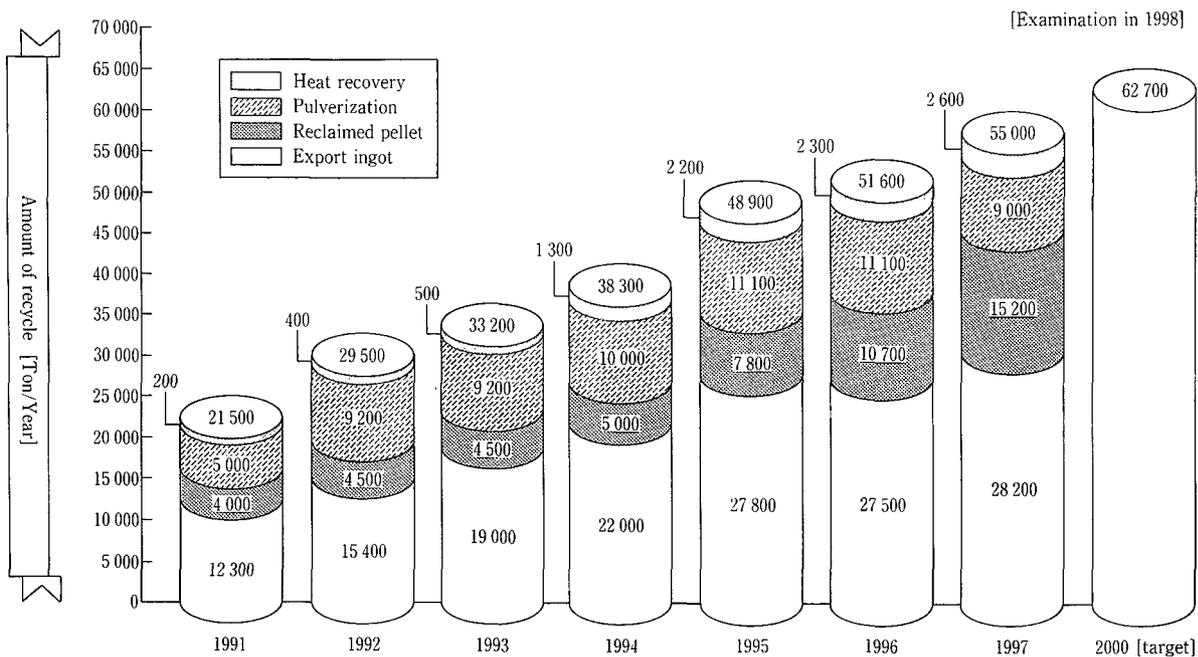
まず、一つの方法として、EPSの粉碎品をそのままの状態ですべて再利用する方法がある。粉碎された後、粉碎軽量化骨材や土壌改質剤として使用されたり、一部は新品の一次発泡ビーズに混合して再度EPSとして利用されている。EPSをそのまま粉碎するということは、粉碎設備が設置されている場所までの輸送費がコスト上一番のネックとなっている可能



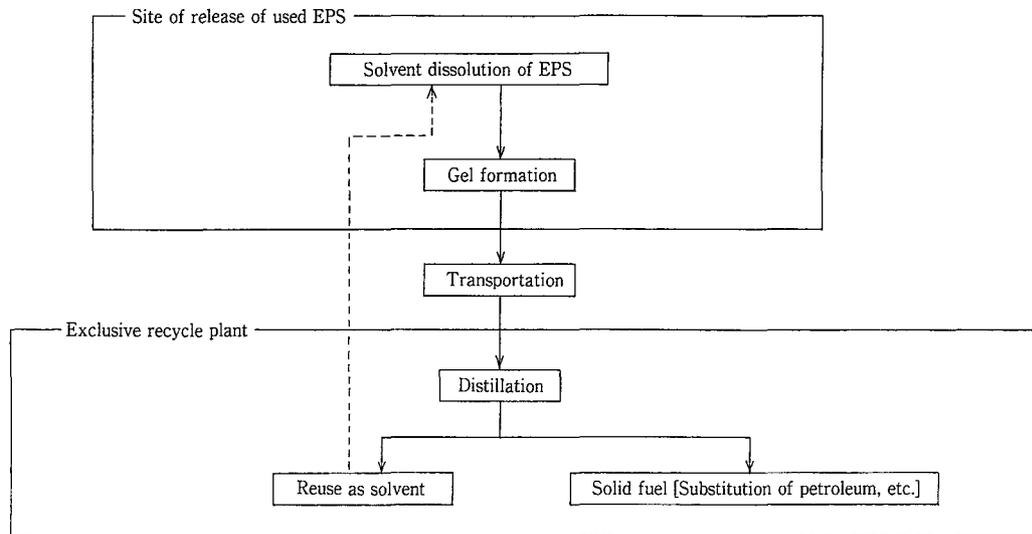
第1図 EPSの生産量と再資源化(リサイクル)率  
Fig. 1 Throughput of EPS and Number of recycle



第2図 使用済みEPSのリサイクル  
Fig. 2 Recycle of used EPS



第3図 EPSのリサイクル方法の内訳  
Fig. 3 Amount of EPS recycle



第4図 石油系溶剤を用いた発泡スチロールのリサイクル<sup>3)</sup>  
Fig. 4 EPS recycle flow by use of petroleum solvent

性が強く、特に新しい用途が開発されない限り、これ以上の量的な増加は望めない。

マテリアルリサイクルとして最も一般化されているのが、一旦減容化してインゴットやポリスチレンペレットにし、家電品部材、文房具や擬木などの各ポリスチレン製品（EPS含む）に再生する方法であり、1997年度実績でも全リサイクル量の約79%を占めている。特に近年量的にも著しく伸びているのは、再生ペレットへのマテリアルリサイクルである。この要因は、現在JEPSRAが中心となってリサイクルを推進しているエプシープラザの設置が順調に拡大されていることにあると思われる。PETボトル同様、回収費用がかさばるEPSの場合も、他のプラスチック同様に回収拠点の整備が第一に重要であると言える。

### 3. 溶剤を用いた減容法

EPSの減容化には、加熱減容と溶剤減容法がある。減容操作は嵩張るEPSの搬送コストを押さえるためには必須であり、古くからまた現在はほとんどの場合加熱減容法が採用され、インゴットが作られている。加熱減容機の熱源としては、熱風、電気ヒータ、摩擦熱や遠赤外線などを利用したものが多く。ここでは詳しく述べないが、最近では問題とされてきた高温処理時の熱分解による分子量の低下と、処理時の臭気の発生に対して改良が進められている。次に、最近注目されている溶剤減容法について述べる。

リサイクルセンターまでに発生する輸送コストや熱減容時の物性低下などの欠点を補う減容法として、

溶剤を用いた減容法がある。溶剤の種類は、石油系溶剤と天然溶剤の2つがある。

#### 3.1 石油系溶剤

最近では、HI-メルツ工法協会中部支局が行っている、HI-メルツ工法がある。そのリサイクルフローを第4図<sup>3)</sup>に示す。

この溶剤（TJ溶剤）は、発泡スチロールの溶解能力が高く、破碎などの前処理が不要である。但し問題点は、灯油と同等の取り扱いができる溶剤ではあるが、蒸留分離工程で完全に溶剤を分離することが困難な点にあると思われる。そのためであろうか、再利用は日用品として使われるハンガーや文房具などのポリスチレン成型品ではなく、固形燃料用途に限られているようである。なお、三井物産も生研化学、三井鉱山と共同で、石油系溶剤を用いたリサイクルシステムを販売<sup>4)</sup>している。

#### 3.2 天然溶剤

近年、石油系溶剤ではなく天然溶剤を用いたリサイクルシステムが、実用化されつつある。

次項にその概要を示す。

### 4. 天然溶剤を用いたマテリアルリサイクル

このリサイクル方式はソニー、ついでスタイロジャパンの2社からそれぞれ発表されている。

本来この方式は、従来のリサイクル方式では主に加熱収縮時の酸化により物性値が低下してしまう欠点（他に着色、異物混入、品質のばらつき）と、石油系溶剤の取り扱い上の危険性を改善するために開発された、高品質リサイクルシステムと言われている。

る。その特徴を次に示す。

- 1) 天然溶剤であるので、人体、環境に安全である。
- 2) 高熱を加えない収縮方法なので、物性劣化が非常に少ない発泡スチロールの再生材が得られる。
- 3) 浸すだけで溶けるので、減容装置のエネルギーがほとんどいらない。
- 4) 溶剤はその大部分を繰り返し再利用ができるのでコスト低減が可能。
- 5) 1/25~1/100に減容させるので、輸送コストが軽減できる。

#### 4.1 リサイクルフロー

スタイロジャパン社のリサイクルフローを第5図<sup>9)</sup>に示す。ソニー社のフローもほぼ同様である。

##### 1) 減容

原則として廃EPS発生場所で減容を行う。その場所に減容装置を設置するか、または溶解減容車を巡回させて、天然溶剤により減容させたゲルを再生プラントに搬入する。

##### 2) 前処理

搬入されたゲルはオンドルで加温後投入槽に移送され、ここでさらに溶剤を追加して処理しやすい粘度に調整する。次に濾過器を通して異物を除去した後、脱水槽で水分の除去を行う。

##### 3) 脱揮

異物と水分が除去されたゲルは、薄膜蒸発機で溶剤とポリスチレンに分離される。

##### 4) ペレット化

ポリスチレン樹脂は水冷後、ストランドカッターでペレットにされ、ペレットサイロに貯蔵された後袋詰めされて出荷される。

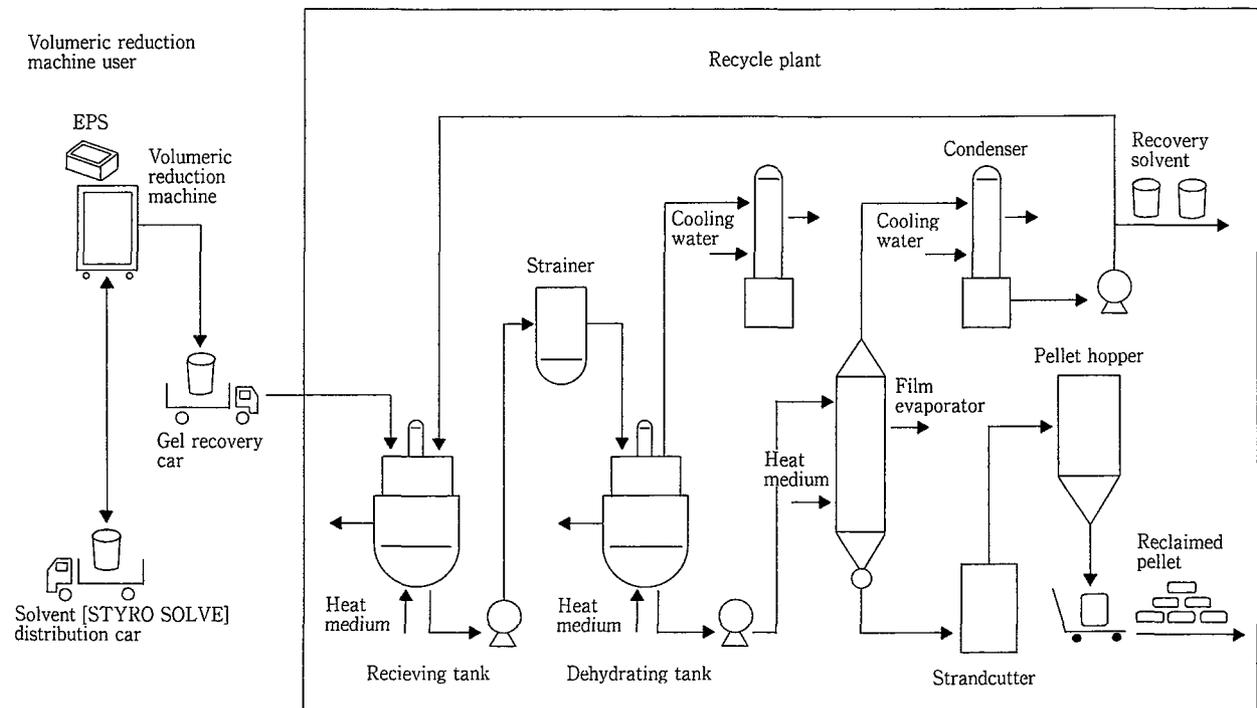
##### 5) 溶剤回収

脱揮された溶剤はコンデンサーで凝縮され、再利用される。

#### 4.2 使用される天然溶剤

ソニーとスタイロジャパンがそれぞれ使用している溶剤の組成を第1表に示す。

d-リモネンは柑橘類に含有されている精油成分の一種（オレンジの皮に約0.5%含有）で、芳香を有する。古くから着香料、鉱油系オイルのマスキング剤、工業用洗剤などに利用されてきた。d-リモネンのEPSに対する溶解能力を第6図<sup>9)</sup>に示す。スタイロソルブは、引火点が高く夏場での取り扱いや貯蔵、輸送など作業上の安全性が高いことが特徴とされている。尚、第1表に示されている減容率は、対象材料の発泡率が不明であり両社の比較は困難である。

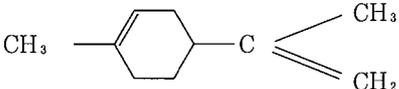


第5図 天然溶剤を用いたマテリアルリサイクルフロー（スタイロジャパン方式）

Fig. 5 EPS material recycle flow by use of natural solvent (STYRO JAPAN's method)

第 1 表 減容天然溶剤の種類と特性<sup>6,7)</sup>

Table 1 A kind and characteristics of natural solvent for volumetric reduction

| Method                         | SONY  | STYRO JAPAN                          |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|
| Name                           | d-limonene<br>(citrus fruits-vegetable oil/ORANGE OIL)  | STYRO SOLVE<br>(Ester-vegetable oil) |
| Manufacture                    | Yasuhara Chemical Co., Ltd.   | International Form Solution INC.     |
| Number of volumetric reduction | 1/25  | 1/50~1/100                           |
| Flush temperature              | 48 °C   | 95 °C over                           |
| Others                         | Specific gravity (20 °C) 0.844<br>Viscosity (25 °C) 0.98cp<br>Boiling point 175~179 °C<br>Solubility Insoluble for water<br>Soluble for IPA<br><br>Molecular structure<br> | FDA qualified product                |

両溶剤はポリスチレンの物性をほとんど変えることなく減容させることが特徴であると同時に、ポリスチレン以外の物質の溶解能力はほとんど無く、そのために少量の異物があっても濾過で除去できることも特徴の一つとなっている。

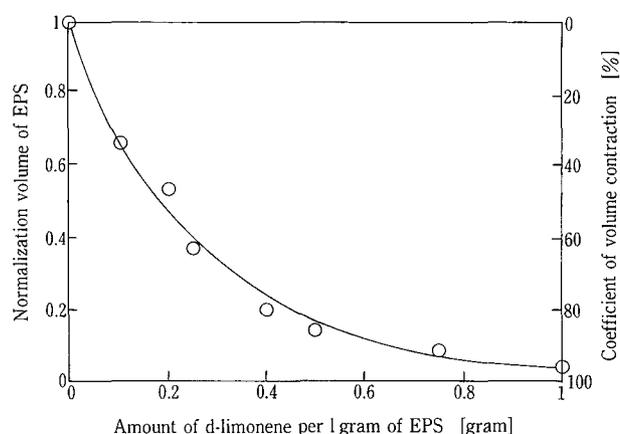
#### 4.3 溶解減容搬送車

減容機を持たない廃 EPS 発生場所からの回収には、減容装置を積載した溶解減容搬送車<sup>9)</sup>が利用されている。ソニー方式、スタイロジャパン方式共に 2 トン車の搬送車を有し、嵩張る EPS の輸送コストの低減と回収率の向上を試みている。例えば、スタイロジャパン方式の搬送車（新明和工業<sup>(株)</sup>製作）には、粉砕器と溶剤噴霧装置、貯蔵タンクが設置されており、EPS と溶剤の重量比 1:1 での減容処理が可能となっている<sup>9)</sup>。最大回収積載量は EPS 重量 300 kg であり、容積では約 50 m<sup>3</sup> 換算となる。ソニー社の搬送車（東京三菱ふそう自動車販売<sup>(株)</sup>製作）Orange R-net は、溶剤噴霧装置ではなく歯車式粉砕浸漬式装置が搭載されていることと、減容時の EPS と溶剤の重量比が前者とは若干異なるようである。

#### 4.4 溶剤分離操作

先の加熱減容とは異なり、ポリスチレンと溶剤の分離操作が必要になってくる。脱溶剤後のポリスチレン樹脂は極めて粘性の高い流体となるため、この操作には EXEVA（当社製）やハイビスカスエバポレータ（三井造船<sup>(株)</sup>製）や 2 軸押出機などの高粘度流体用蒸発装置が適用できる。

EXEVA は攪拌式型非接触タイプの薄膜式蒸発機に分類され、その構造図を第 7 図<sup>9)</sup>に示す。投入された流体を缶体内壁面に一様分散させるディス



第 6 図 d-リモネンの溶解能力<sup>7)</sup>

Fig. 6 Solubility capacity of d-limonene

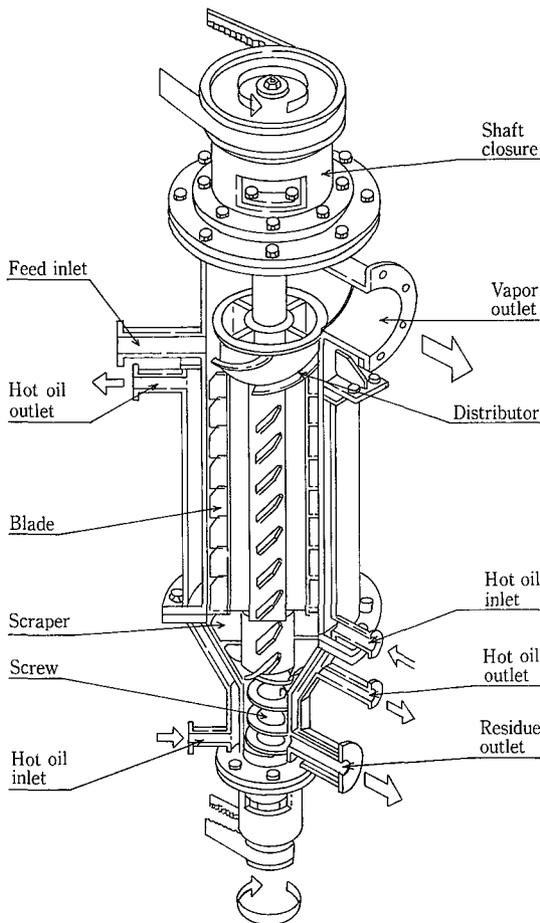
トリビュータ、薄膜時に生じるフィレットの流動に着目し採用された傾斜多段翼と脱揮された高粘度流体を停滞させることなく排出できる下部スクリーに特長を持つ。これらの機構によって流体は常に機械的な送り作用を受けるため、10 000 Pa·s (at 10 sec<sup>-1</sup>) もの超高粘度液の処理も可能となっている。EXEVA は、本来ポリマーからのモノマーなどの不純物分離用途に適用されており、適用例を第 2 表<sup>10)</sup>に示す。

溶剤と溶解されたポリスチレンは、これらの蒸発装置の内部で真空加熱 (150~200 °C) 状態にさらされて溶剤の蒸発分離が行われる。減容時は低温で処理されるものの、ここでの高温操作が物性劣化の要因とならないように操作条件を検討する必要がある。ソニー社によれば、d-リモネンに溶解したポリスチレンは加熱操作による分子量の低下が極めて小さいとの報告 (第 8 図<sup>7)</sup>) がある。

#### 4.5 再生ペレット

再生されたペレットは、他のリサイクル方法と同様に文具、日用品などのポリスチレン成型品に再生されたり、物性低下が小さいことによりソニー社では再度発泡スチロールに再生している。

再生されたペレットの、現状の最大の問題点は着色である。ヴァージンペレットは無色透明であるが、



第7図 EXEVAの構造図  
Fig. 7 Structure of EXEVA

再生ペレットは黄色味や茶褐色がかっていたりする。このために、外観部品には使えないなど再生用途が限られていたり、再生時にヴァージンペレットに対する再生ペレットの混合比率を上げられないなどの問題が生じている。この原因はいくつか考えられるが、着色 EPS の顔料や汚れ、溶剤分離操作時のポリスチレンの炭化などが推定される。ソニー社はこの外観の向上を目指し、d-リモネンへの溶解状態で脱色する方法を研究中であると報じられている。

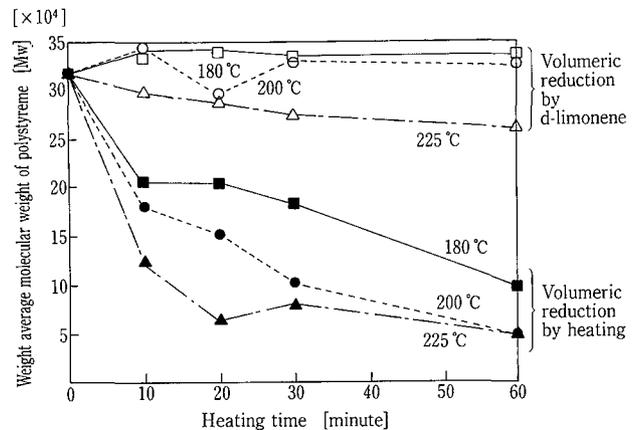
#### 5. リサイクルの経済性

経済性について公表されているデータはほとんど無い。ここでは、前述の天然溶剤を用いたリサイクルプラントにおける、処理コストの試算を筆者の仮定のもとに試みる。

建設費2.7億円、処理能力2 ton/日、運転員3人の再生プラントを考える。

##### 1) 回収費

ここでは既に天然溶剤で1:1の比率で減容されているゲルを、回収拠点を回って再生プラントまで搬送するコストを回収費とする。2 ton の EPS が



第8図 加熱時間による分子量低下<sup>7)</sup>  
Fig. 8 Lowering of molecular weight by heating time

第2表 EXEVAの不純物分離データ例<sup>10)</sup>  
Table 2 EXEVA's test data of impurity distillation

| Product        | Feed                         |              |                   | Discharge                    |                      |                   | Operating Data |               |
|----------------|------------------------------|--------------|-------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|----------------|---------------|
|                | Rate<br>kg/m <sup>2</sup> /h | Polymer<br>% | Viscosity<br>Pa·s | Rate<br>kg/m <sup>2</sup> /h | Solvent/Monomer<br>% | Viscosity<br>Pa·s | Press.<br>Torr | Temp.<br>Deg. |
| P.VA           | 175                          | 38           | 0.25              | 67                           | 1.0                  | 44                | 264            | 220           |
| EPOXY RESIN    | 90                           | 25           | 15                | 23                           | 1.1                  | 5 000             | 10             | 230           |
| EPOXY RESIN    | 75                           | 98.9         | 3 500             | 74                           | 0.005                | 3 500             | 5              | 240           |
| AS             | 400                          | 49           | 500               | 206                          | 4.8                  | 3 000             | 503            | 260           |
| AS             | 110                          | 99.8         | 2 500             | 110                          | 0.01                 | 1 000             | 5              | 235           |
| FLUOROPLASTICS | 150                          | 60           | 30                | 90                           | 0.8                  | 3 100             | 6              | 92            |
| SILICONE RESIN | 150                          | 97.3         | 300               | 146                          | 0.43                 | 300               | 0.5            | 190           |
| MMA            | 150                          | 99           | 3 500             | 149                          | 0.07                 | 600               | 30             | 235           |
| PS             | 150                          | 97.2         | 2 500             | 146                          | 0.015                | 350               | 1              | 160           |

溶解しているゲルは4 tonである。

4 ton車, 一日, 運転手付きで, 60 000円とする。

## 2) 変動費

電力:  $50 \text{ kw} \times 24 \text{ 時間} \times 14 \text{ 円/kWH} = 16 \text{ 800円}$

蒸気, 水: 10 000円とする。

天然溶剤費: これは回収できなかった溶剤を追加する費用と考える。溶剤とポリスチレンとの混合比を1:1.7とし, 5%が回収できなかったとすると,  $2 \text{ 000 kg} \times 1.7 \times 0.05 \times 1 \text{ 000円/kg} = 170 \text{ 000円}$

(変動費合計 196 800円)

## 3) 固定費

労務費:  $3 \text{ 人} \times 8 \text{ 百万円/年/人} \div 300 \text{ 日/年} = 80 \text{ 000円}$

管理費:  $80 \text{ 000円} \times 0.3 = 24 \text{ 000円}$

修繕維持費:  $2.7 \text{ 億円} \times 0.02/300 \text{ 日} = 18 \text{ 000円}$

税金・保険:  $2.7 \text{ 億円} \times 0.015/300 \text{ 日} = 13 \text{ 500円}$

償却費(15年), 金利(5%): 79 000円

(固定費合計 214 500円)

よって, 処理コストは(回収費 60 000円) + (変動費合計 196 800円) + (固定費合計 214 500円) = 471 300円/2 ton (236 円/kg)となる。ここで, 再生ペレットの買い取り価格が40円/kgとすれば,  $-40 \times 2 \text{ 000} = -80 \text{ 000円}$ となり, 1 kg当たりの処理コストは,  $(471 \text{ 300} - 80 \text{ 000})/2 \text{ 000} = 196 \text{ 円/kg}$ となる。ちなみにポリスチレンのヴァージンペレットの価格は, 100~140円/kgである。

もし, 廃EPS発生場所で減容化されないとすると, 2 tonのEPS(約100 m<sup>3</sup>)を搬送するには4 ton車(10 m<sup>3</sup>)が10台必要となり, 回収費だけでも600 000円/日にもなる。よって, このリサイクル方式にかかわらず, EPSの回収に当たっては現地での減容装置の設置が極めて重要であると言える。他に上記の試算結果より, 処理コストの低減には,

- ・溶剤費の削減(再生量の増加と単価の低減)
- ・プラント建設費の低減(フローの簡素化など)

・オペレータの削減(自動運転化など)  
を検討する必要があると考えられる。

また, PSPの処理コストについては, PSPトレー以外の廃PSPを扱う発泡スチレンシート工業会は回収コストが167円, さらに再生コストが80円で合計約250円, 大手PSPトレーメーカー各社は160~200円で再生できるとの情報がある。

## むすび

今後のリサイクル率向上に当たっては, 次のことが重要と思われる。

### 1) リサイクルコストの低減

それには搬送コストの低減のためのリサイクル拠点の増加が必要である。特に天然溶剤によるマテリアルリサイクルでは, 溶剤の回収率向上と溶剤費用(単価)の削減が必要。

### 2) 分別回収の促進

### 3) 物性低下をおこさない再生方法や物性回復方法の開発と再生ペレットの用途開発

昨今, 法的規制の前に各企業の自主的取り組みが期待される風潮が強いが, リサイクル事業を推進して行くには単独メーカーではかなり取り組みづらい経済状況にある。よって, 各メーカー間での協定が必要であり, JEPSRAに代表されるような協会の設立と積極的な参入が必然と思われる。

## [参考文献]

- 1) リサイクル'97, (財)クリーンジャパンセンター, (1997)
- 2) JEPSRA INFORMATION '98, 発泡スチロール再資源化協会, (1998), p. 4.
- 3) HI-メルツ工法協会 中部支局 カタログ
- 4) 日本経済新聞, (1996) 6,12
- 5) 石川島播磨重工業(株) カタログ
- 6) ソニー(株) カタログ
- 7) 野口勉, 渡辺春夫, 宮下真由美: 特開平 5-263065
- 8) 新明和工業(株) カタログ
- 9) 神鋼パンテック(株) カタログ
- 10) 永田純洋, 高田一貴: 配管技術, (1998), p. 25.

## 連絡先

今 中 照 雄      化工機事業部  
                         エンジニアリング部

TEL 0794 - 36 - 2511

FAX 0794 - 36 - 2578

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

# 高電圧パルス放電によるガス処理

## High Voltage Pulse Gas Treatment



(技)研究開発部第2研究室  
小倉正裕  
Masahiro Ogura

高電圧パルス放電処理は、オゾン、ラジカルを同時に作用させることにより、有機物の分解、殺菌を行う新しい促進酸化プロセスである。高電圧パルス放電装置と湿式スクラバーを組み合わせたシステムにより、ホルムアルデヒド含有ガスの処理を行い、92%の分解率が得られた。

High Voltage Pulse Treatment is a new advanced oxidation process which promotes the oxidation of the organic compounds and disinfection by means of ozone and radicals.

The removal ratio of formaldehyde (HCHO) from atmospheric pressure gas stream is 92%, using the combination of High Voltage Pulse Treatment and wet scrubber.

### Key Words

高電圧パルス  
放電  
オゾン  
揮発性有機化合物

High voltage pulse  
Discharge  
Ozone  
Volatile organic compounds

### まえがき

高電圧パルスとは比較的小さい電気エネルギーを任意の時間蓄積し、スイッチ動作により瞬時に放出することにより大きな電力を発生させる技術である。これを利用した高電圧パルス水処理装置は、放電により発生するオゾン、ラジカル、衝撃波等を同時に処理対象物に作用させる新しいプロセスの装置であり、前報では高電圧パルス発生原理や水処理実験について数例紹介した。<sup>1)</sup> 一方、高電圧パルス放電

はVOC、NO<sub>x</sub>などの有害物質を含む排ガス処理にも適用可能である。

近年、放電を利用した有機物分解としてVOC処理が注目されている。VOC(揮発性有機化合物)は地球環境レベルでの問題として取り組まれており欧米では各国協調のもとに厳しい総量規制が施行されている。欧米でのVOC排出量規制の重点項目は光化学オキシダントによる森林破壊の抑制と有害大気汚染物質による健康障害の抑制である。<sup>2)</sup>

日本では、従来型の公害対策は進んでいるものの地球環境としての VOC 規制は欧米より10年遅れているといわれている。環境庁が光化学オキシダント抑制のため、固定発生源からの VOC 排出量を2001年より法規制する予定とのことである。

本報では高電圧パルス放電装置の VOC 処理用途への適用について紹介する。

### 1. 放電を利用した VOC 処理技術

従来の VOC 処理技術としては、直接燃焼方式、触媒燃焼方式、活性炭吸着方式、スクラバー方式、バイオフィルターなどが挙げられるが、消費エネルギー、コスト、メンテナンスなどの点で問題もあり、新しい処理技術に期待が寄せられている。その一つとして、大気圧コロナ放電による低温プラズマ技術を使用した VOC 処理が注目されている。既存の技術と比較して放電によるガス処理技術が優れている点は次のように考えられている。

- (1)希薄 VOC において分解効率、経済性が良い。
- (2)低温での分解処理が可能である。
- (3)メンテナンスが簡単である。

放電によるガス処理技術としては電気集塵機が古くから利用されている。電気集塵機は、コロナ放電によって形成されたプラズマで排ガス中の粉塵などの粒子を帯電させる。帯電した粒子は接地電極に捕集される。このコロナ放電を強めると化学反応が生じる。

プラズマ反応装置の代表的なものとして次の4つの放電方式が挙げられる。<sup>3)</sup>

#### (1) パルスコロナ方式

電極間にパルス電圧を印加時のコロナ放電を利用するもの。

#### (2) パックドベッド方式

充填した強誘電体ペレットの両端に交流高電圧を印加し、ペレット間で放電を起こすもの。圧損が大きいため、大量のガス処理には工夫が必要。

#### (3) 沿面放電方式

放電極から誘電体表面に沿って放電が進展する方式。

#### (4) 無声放電方式

電極間に誘電体を介し、交流電圧を印加する方式。

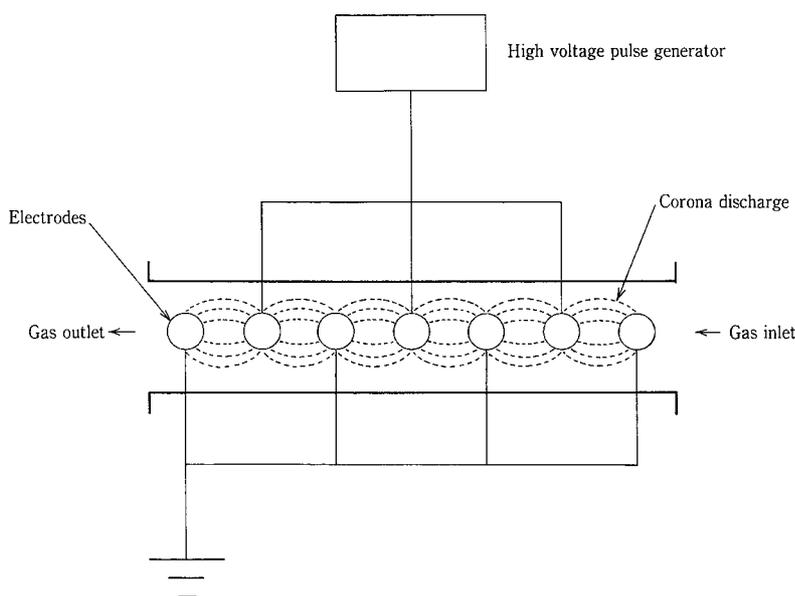
本稿で述べる高電圧パルス放電装置はパルスコロナ方式に含まれる。高電圧パルスで発生させたコロナ放電によるプラズマを利用して有害物質を分解除去しようとする装置である。

### 2. 高電圧パルス放電によるガス処理装置

パルスコロナ方式によりガス処理を行う場合、立ち上がりが急峻(数十~数百 ns)でパルス幅が短い(1 $\mu$ s 以下)パルス電圧を印加する。立ち上がりが急峻であると電子衝突によるラジカル生成の効率が良くなる。また、パルス幅が1 $\mu$ s より短くなるとガス中のイオンや分子に与えられるエネルギーが最小限となりガス温度の上昇を抑制する。そのため、ガスの密度低下が抑えられ電子衝突確率(反応効率)が低下しない。これらの結果エネルギー効率が良い。<sup>4)</sup>

通常、電気集塵機などでは安定な放電を得易い負極性のコロナ(負極性電極に現れるコロナ放電)が使用されるのに対し、パルス放電では強いストリーマ(細い糸状放電)進展性を示す正極性のストリーマコロナが使用される。

高電圧パルス放電によるガス処理装置の模式図を第1図に示す。原ガスは放電極と設置電極の間に送り込まれる。強い電界によって加速された電子が排ガス中の分子と衝突し、種々のラジカルが



第1図 高電圧パルス放電処理装置の模式図

Fig. 1 Schematic illustration of high voltage pulse treatment system for gas.

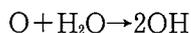
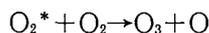
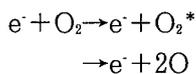
発生し化学反応が起こる。これにより、ガス中の有機物の酸化分解が効率的に行われる。

### 3. ホルムアルデヒド含有ガスの処理

ホルムアルデヒドは1992年環境庁の大気保全の観点から調査研究対象としてリストアップされており、日本製紙連合会など20団体で自主管理対象物質となっている。

#### 3.1 放電による分解経路

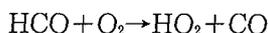
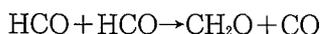
放電によるホルムアルデヒドの分解をモデル化すると、約100化学種が関与する350もの反応式が考えられる。<sup>3)</sup> 主要な反応経路を第2図に示す。ホルムアルデヒドの分解に重要なのは放電によって生成されるOラジカルとOHラジカルによる反応である。



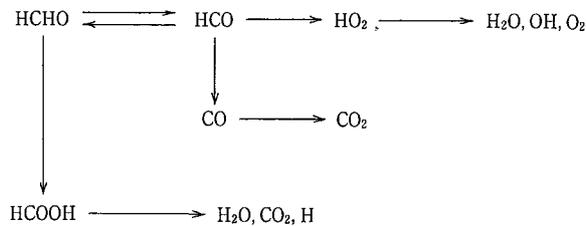
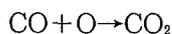
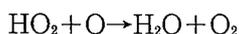
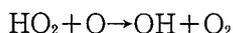
これらのラジカルがホルムアルデヒドから水素を奪う。



反応生成物のHCOはホルムアルデヒドに再合成されるものと、さらに分解されるものがある。



HO<sub>2</sub>, COはさらに次の反応を起こす。



第2図 ホルムアルデヒドの放電処理における反応経路  
Fig. 2 Reaction pathway for discharge treatment of HCHO.

ホルムアルデヒドは、高電圧パルス放電処理によりこのような反応経路で分解され、理想的には二酸化炭素と水になる。しかし、実際には処理条件によって分解効率、二次生成物が異なる。

放電処理単独ではなく、集塵機、スクラバー等を組み合わせることによってVOC処理が可能になると考えられる。

#### 3.2 気液混合によるガス処理

まず、湿式スクラバー内に放電装置を設置した場合についてテストを行った。テストフローを第3図に示す。処理対象ガスは、原ガス発生器内の充填材上方よりホルムアルデヒド溶液をスプレーし、充填材下方より引き込まれた空气中に気化させることにより調整した。ホルムアルデヒドを含有する空気は放電部の下方より導入され、スクラバー上部よりスプレーされた循環水が放電部に滴下される。こうして気液混合状態で放電することにより、ホルムアルデヒド分解を行った。テスト結果を次に示す。ホルムアルデヒドの入口濃度は200 ppmとした。放電+湿式スクラバー処理により出口濃度0.5 ppm以下となった。しかし、スクラバー循環水中に23 mg/lが溶解・残留した。物質収支をみると、分解率は57%となった。

<実験条件>

処 理 風 量 : 10 m<sup>3</sup>/h

ガ ス 濃 度 : 常温

スクラバー循環水量 : 50 l

パルス繰り返し周波数 : 1 000 pps

<ホルムアルデヒド濃度測定結果>

放電リアクタ入口ガス : 200 ppm

スクラバー循環水 : 23 mg/l・h

スクラバー出口ガス : 0.5 ppm 以下

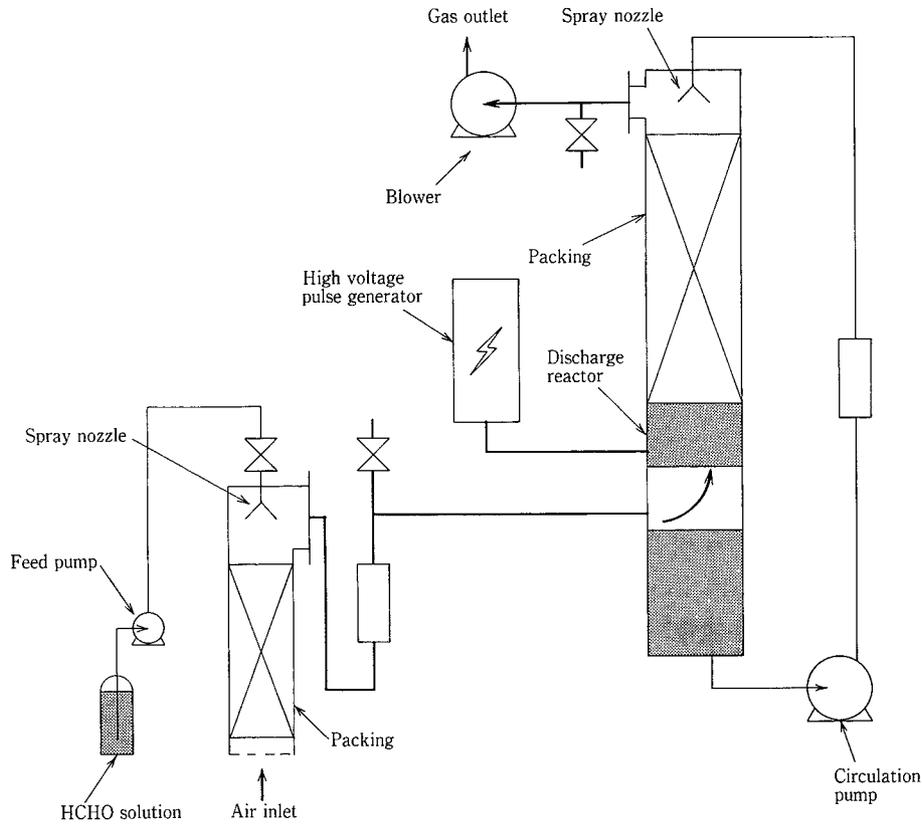
<ホルムアルデヒドの物質収支>

処 理 前 の ガ ス : 2.7 g/h

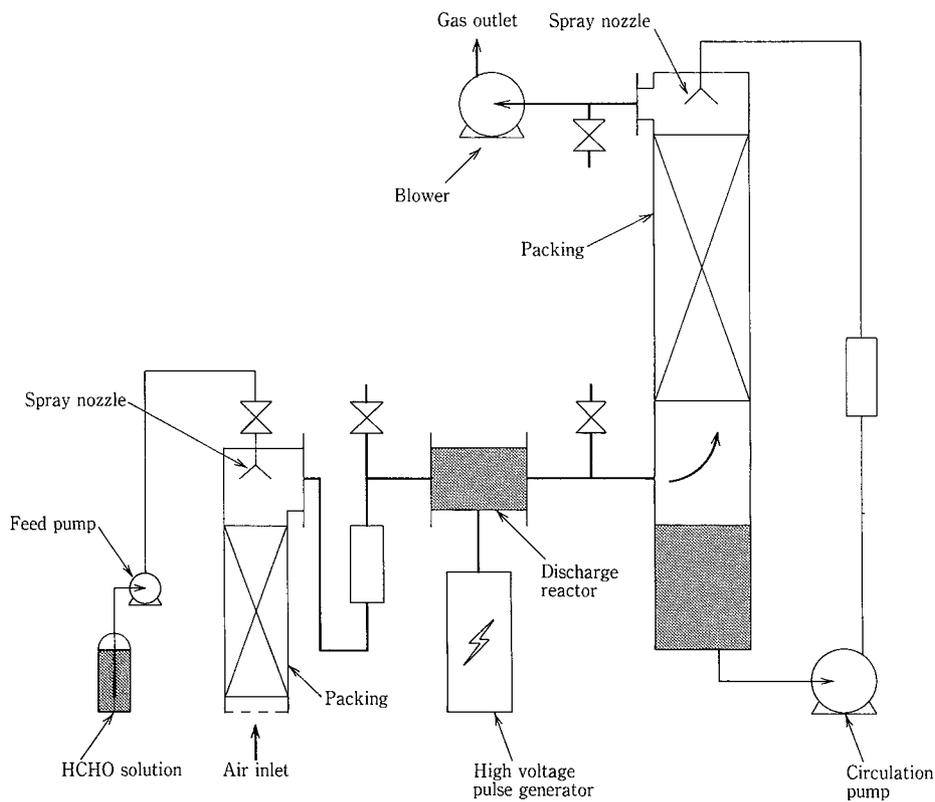
循 環 水 : 1.15 g/h

処 理 後 の ガ ス : 0.01 g/h 以下

総 分 解 量 : 1.54 g/h → 分解率57%



第3図 気液混合処理のフロー  
 Fig. 3 Flow diagram of water-air mixture treatment of HCHO



第4図 気中放電と湿式スクラバーによる処理フロー  
 Fig. 4 Flow diagram of discharge and scrubber treatment of HCHO

### 3.3 気中放電+スクラバー処理テスト

つぎに、湿式スクラバーと放電処理を分離した場合についてテストを行った。テストフローを第4図に示す。ホルムアルデヒド含有ガスは前項と同様の方法で発生させた。ホルムアルデヒド含有空気は放電リアクタ内で処理され、放電後のガスはスクラバーにて処理される。スクラバーに導入されるガスには放電により発生したオゾンが含まれており、放電で処理されなかった有機物を分解する。

テスト結果を次に示す。ホルムアルデヒドの初期濃度は165 ppmとした。放電処理後には16 ppmとなり、放電によって90%が分解された。スクラバー処理後には0.5 ppm以下となり、循環水中に3.8 mg/l・hが溶解・残留した。トータルの分解率は92%となった。

この結果、気液混合による処理よりも、気中放電後にスクラバー処理することにより処理効率を大幅に向上させることができた。

#### <実験条件>

処 理 風 量 : 11 m<sup>3</sup>/h

ガ ス 濃 度 : 常温

スクラバー循環水量 : 501

パルス繰り返し周波数 : 1000 pps

#### <ホルムアルデヒド濃度測定結果>

放電リアクタ入口ガス : 165 ppm

放電リアクタ出口ガス : 16 ppm

スクラバー循環水 : 3.8 mg/l・h

スクラバー出口ガス : 0.5 ppm 以下

#### <ホルムアルデヒドの物質収支>

処 理 前 の ガ ス : 2.43 g/h

放 電 後 の ガ ス : 0.24 g/h

循 環 水 : 0.19 g/h

処 理 後 の ガ ス : 0.01 g/h 以下

放 電 による 分解量 : 2.19 g/h

スクラバーによる分解量 : 0.04 g/h

総 分 解 量 : 2.23 g/h → 分解率92%

### 3.4 今後の課題

今回、模擬ガスによる放電処理実験を行い、高い分解効率を示したが、実ガスの処理では複数の有機物を含む場合が多く、その場合の反応はさらに複雑なものとなる。物質による反応速度の違い、放電により発生する副生成物の定量、ガス濃度と処理ガス線速度の関係などを予備試験で確認する必要がある。

#### む す び

今回は、高電圧パルス放電によるVOC処理についてホルムアルデヒドを例に紹介した。現在、様々な用途についてテストしつつ、適用分野の探索、処理フローの改良を行っている。次報ではより具体的な案件について報告する予定である。

#### [参考文献]

- 1) 小倉正裕, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.87.
- 2) 出雲正矩, 月刊地球環境, Vol.30, No.3 (1999)
- 3) 山田俊昭, 静電気学会誌, Vol.19, No.4 (1995)
- 4) 小田哲治, 静電気学会誌, Vol.18, No.3 (1994)
- 5) D. G. Storch, M. J. Kushner, J. Appl. Phys., Vol.73, No.1 (1993)

#### 連絡先

小 倉 正 裕      技術開発本部  
                         研究開発部  
                         第2研究室  
T E L 078 - 992 - 6525  
F A X 078 - 992 - 6504  
E-mail m.ogura@pantec. co.jp

# マグネトロンスパッタリング装置 及びその適用例の紹介

Introduction of the magnetron sputtering equipment  
and application examples



(技)研究開発部 第二研究室  
前 背 戸 智 晴  
Tomoharu Maeseto  
宮 川 守  
Mamoru Miyagawa

新たな表面改質技術としてマグネトロンスパッタリングに着目し、ロシアのトムスク工科大学より DC マグネトロンスパッタリング装置を導入した。本装置の特長として、3種類のターゲットの同時取り付けが可能、イオンビームミキシング処理のための大型のイオンビームソース (Max 40 keV, Max 50 mA, イオンビーム照射断面積 100 cm<sup>2</sup>)、コンピュータソフトによるオペレーション制御等が挙げられる。適用例として固体高分子電解質膜上への貴金属コーティング、ガラスライニング上への SiO<sub>2</sub>コーティングを紹介した。

The DC magnetron sputtering equipment has been introduced as a new surface treatment technology from Tomsk polytechnical university which is located near Novosibirsk (central area of Russia). Features of this magnetron sputtering equipment are 3 kinds of targets available simultaneously, the large ion beam source (Max 40 keV, Max 50 mA, beam crossing area 100 cm<sup>2</sup>) for the ion beam mixing treatment, computer control soft for operation and so on. Noble metals coating on the solid polymer electrolyte and SiO<sub>2</sub> coating on the glass lining layer are introduced as application examples.

## Key Words :

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| 表 面 処 理       | Surface treatment    |
| 薄膜コーティング      | Thin film coating    |
| マグネトロンスパッタリング | Magnetron sputtering |
| イオンビームミキシング   | Ion beam mixing      |
| 密 着 性         | Adhesion             |

### 3.3 気中放電＋スクラバー処理テスト

つぎに、湿式スクラバーと放電処理を分離した場合についてテストを行った。テストフローを第4図に示す。ホルムアルデヒド含有ガスは前項と同様の方法で発生させた。ホルムアルデヒド含有空気は放電リアクタ内で処理され、放電後のガスはスクラバーにて処理される。スクラバーに導入されるガスには放電により発生したオゾンが含まれており、放電で処理されなかった有機物を分解する。

テスト結果を次に示す。ホルムアルデヒドの初期濃度は165 ppmとした。放電処理後には16 ppmとなり、放電によって90%が分解された。スクラバー処理後には0.5 ppm以下となり、循環水中に3.8 mg/l・hが溶解・残留した。トータルの分解率は92%となった。

この結果、気液混合による処理よりも、気中放電後にスクラバー処理することにより処理効率を大幅に向上させることができた。

#### <実験条件>

処理風量：11 m<sup>3</sup>/h  
ガス濃度：常温  
スクラバー循環水量：50l  
パルス繰り返し周波数：1 000 pps

#### <ホルムアルデヒド濃度測定結果>

放電リアクタ入口ガス：165 ppm  
放電リアクタ出口ガス：16 ppm  
スクラバー循環水：3.8 mg/l・h  
スクラバー出口ガス：0.5 ppm以下

#### <ホルムアルデヒドの物質収支>

処理前のガス：2.43 g/h  
放電後のガス：0.24 g/h  
循環水：0.19 g/h  
処理後のガス：0.01 g/h以下  
放電による分解量：2.19 g/h  
スクラバーによる分解量：0.04 g/h  
総分解量：2.23 g/h → 分解率92%

### 3.4 今後の課題

今回、模擬ガスによる放電処理実験を行い、高い分解効率を示したが、実ガスの処理では複数の有機物を含む場合が多く、その場合の反応はさらに複雑なものとなる。物質による反応速度の違い、放電により発生する副生成物の定量、ガス濃度と処理ガス線速度の関係などを予備試験で確認する必要がある。

#### むすび

今回は、高電圧パルス放電によるVOC処理についてホルムアルデヒドを例に紹介した。現在、様々な用途についてテストしつつ、適用分野の探索、処理フローの改良を行っている。次報ではより具体的な案件について報告する予定である。

#### [参考文献]

- 1) 小倉正裕, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.87.
- 2) 出雲正矩, 月刊地球環境, Vol.30, No.3 (1999)
- 3) 山田俊昭, 静電気学会誌, Vol.19, No.4 (1995)
- 4) 小田哲治, 静電気学会誌, Vol.18, No.3 (1994)
- 5) D. G. Storch, M. J. Kushner, J. Appl. Phys., Vol.73, No.1 (1993)

#### 連絡先

小倉正裕 技術開発本部  
研究開発部  
第2研究室  
TEL 078-992-6525  
FAX 078-992-6504  
E-mail m.ogura@pantec.co.jp

# グラスライニング製サンプリング装置の紹介

## Glass-Lined Sampling Device



(化) エンジニアリング部  
榎 本 正  
Tadashi Enomoto  
(環) 設計部第3設計室  
伊 藤 久 善  
Hisayoshi Ito

多品種少量生産の増加にしたいが、これまでも増して生産工程中の品質管理がより厳しく要求されている。このためには反応器内のプロセス液を安全にかつタイムリーにサンプリングし、分析することが求められている。このような要求に応えられるグラスライニング製サンプリング装置（新製品）を紹介する。

With the rapid progress of the multi-grade production system in industry, more severe quality control in production process using Glass-Lined vessels has been required. For this purpose it is necessary for the process liquid to be sampled and analyzed safely and timely.

To satisfy these customers' needs we have newly developed Glass-Lined Sampling Device.

### Key Words

サンプリング

Sampling

### まえがき

缶内プロセス液のサンプリングは、マンホールを開放して柄杓によって汲み出すという原始的な作業に頼っている場合もある。このような作業は、転落災害あるいは缶内ガス洩れという危険性があり、作業者の安全衛生対策上好ましくない。また汲み出し時の液洩れにより、グラスライニング缶のマンホール近傍の母材金属が腐食し、グラス破損の事故に繋がる場合もある。

グラスライニング製サンプリング装置は缶内が加圧状態あるいは負圧状態であっても、簡単なバルブ操作によって、必要量を安全にサンプリングできる。また、缶体の上鏡ノズルに取り付ける構造であるため、既設グラスライニング缶体にも設置できる。

### 1. サンプリング装置の特長

サンプリング装置(写真1)の特長を次に示す。

- 1) 高い耐食性：接液部の材質は耐食性の優れたガラス、および四フッ化樹脂である。
- 2) 操作性：簡単なバルブ操作により、缶内液に浸漬された吸引管部から所定量の液のサンプリングが可能である。

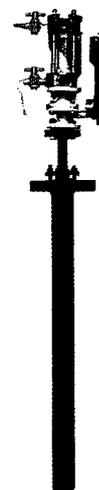


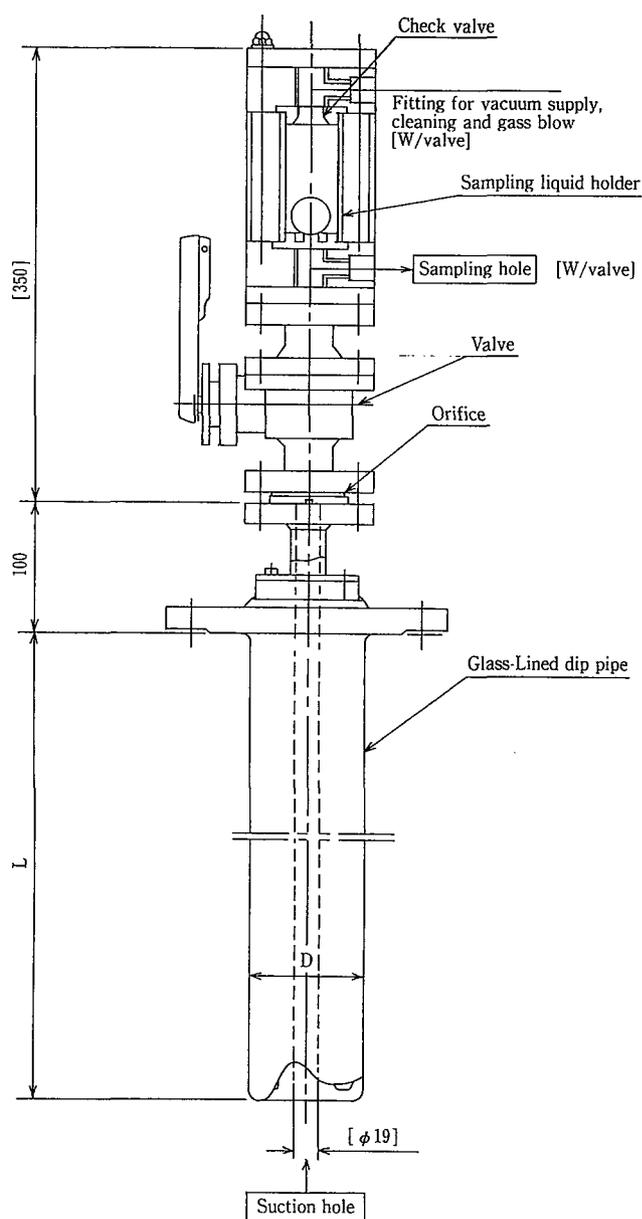
写真1 サンプリング装置  
Photo.1 Sampling device

- 3) 安全性：マンホールの開閉が不要であり，作業安全衛生面での改善が期待できる。
- 4) 機能性：缶内が加圧あるいは真空状態であっても随時，反応過程中の薬液を抽出できる。
- 5) 洗浄性：液溜め部は簡単に分解が可能であり，接液部の洗浄が可能である。

## 2. 構造概要および操作

サンプリング装置の構造図を第1図に示す。

グラスライニング製吸引管部とサンプリング液ホルダー部で構成されている。グラスライニング製吸



第1図 サンプリング装置の構造  
Fig. 1 Construction of the sampling device

引管の先端部を写真2に示す。吸引管は内外面グラスライニングが施工されており，内管の径は可能な限り小さくし，内管内のデッドスペースが少なくなるよう配慮されている。また，N<sub>2</sub> ガス等を吹き込むことにより，内管内をブローすることができ，コンタミのない内容液をサンプリングできる。

液ホルダーの接液部はガラスおよびフッ素樹脂製 (PFA, PTFE) である。液溜め部はパイレックスガラス製で熱衝撃性に優れ，またその外側にはアクリル製の保護カバーが取り付けられ，安全対策がなされている。

液溜め部へのプロセス液の吸い上げは PFA ライニング製のボールバルブを開くことにより行うが，過度の流出がないよう，ボールバルブと吸引管フランジとの間に，オリフィス (PTFE 製) を取り付け，吸引される液の流量を調節している。

液溜め部の上下フランジ部にはバルブが取り付けられ，内部の圧力調整，およびサンプリングした液の抽出をおこなう。

## 3. 設計仕様および標準寸法

本装置の仕様を第1表に示す。当社ユーザ各位が使用される大半のグラスライニング製反応機に適用できるものと考ええる。

吸引管部は第2表に示す標準寸法を準備しているが，オプション仕様として，100 mm 飛びでの製作も可能である。設置缶体サイズは1000 Lt から8000 Lt であり，取り付けノズルは80 A もしくは100 A の2種類である。なお，液溜め部は，これら全てのサイズに共通である。



写真2 グラスライニング製吸引管の先端部  
Photo.2 The tip of the Glass-Lined suction tube

第 1 表 サンプリグ装置の仕様  
Table 1 Specifications of the sampling device

|               |               |
|---------------|---------------|
| Design press. | F. V. ~1 MPa  |
| Design temp.  | -20~180 °C    |
| Sample volume | Approx. 100ml |

第 2 表 グラスライニング製吸引管の標準寸法  
Table 2 Standard dimensions of the Glass-Lined suction tubes

| Dia. | Flange size | Length (mm) |
|------|-------------|-------------|
| 50A  | JIS10K 80   | 1 400       |
|      |             | 1 400       |
| 80A  | JIS10K100   | 1 800       |
|      |             | 2 500       |



Time START

2 sec.

4 sec.

6 sec.

- ①Sample liquid : Aceton
- ②Density : 0.79
- ③Suction pressure : 100 torr
- ④Diameter of orifice : φ 2

写真 3 サンプル液（溶剤）の吸引状況

Photo.3 The sample (solvent) sucked into sight glass

#### 4. 機能および使用例

サイトグラス内を缶内より低圧状態にし、ボールバルブを開放することにより、反応機内のサンプリグされる液が、吸引管、ボールバルブを通過して液溜め部まで吸引され、一定量に達するとフロート式チェッキ弁が作動し、サンプル液の流出を遮断する。確保された液を、所定のバルブを開け適当な容器に排出する。

缶内が加圧状態の時は、バルブ操作のみでサンプリグが可能であるが、常圧、もしくは負圧域の場合は、液溜め部を缶内より低い圧力まで真空で引く操作が必要である。この真空装置はユーザ殿準備品となる。

次のサンプリグのために、液溜め部、吸引管内に残った液を N<sub>2</sub> ガス等でブローする。また、洗浄

液として溶剤等を注入することもできる。

また、液溜め部は簡単に分解が可能であり、接液部の洗浄が可能である。

アセトンをサンプリグした時の状況を写真 3 に示す。本例は液溜め部と缶内との差圧を 100 torr とし、真空引きによりアセトンを吸引した。比重の軽い溶剤であるが、チェッキ弁は正常に機能し、100 ml のサンプリグは約 6 秒で完了し、洩れはない。

#### む す び

本装置を使用いただくことで、安全にしかも簡単なバルブ操作のみで随時サンプリグが可能になり、従来のマンホールからのサンプリグという危険作業の排除、作業時間の短縮に寄与できるものと考え

連絡先

榎 本 正 化工機事業部  
エンジニアリング部  
部長代理  
TEL 0794 - 36 - 2510  
FAX 0794 - 36 - 2578  
E-mail t.enomoto@pantec.co.jp

# 環境分析センターの紹介

Eco Analytical Laboratory



環境分析センター  
見塚 尚 美  
Naomi Mizuka  
田中 明 子  
Akiko Tanaka  
石田 典 子  
Noriko Ishida

So far, our environmental analysis, mainly water quality analysis, has been done at one section of The Environmental Systems Div. to support their R&D and business related to the environment.

This time, with the extension of Technical Research Center, Eco Analytical Laboratory was established in this Center to provide further rapid and precise analysis for accelerating our technical development and to meet the socially increasing needs of endocrin disruptors' analyses including dioxins and coplanar-PCB.

## Key Words :

環境分析  
分析機器  
環境ホルモン

Environmental analysis  
Analytical instrument  
Endocrine disruptor

## まえがき

環境問題が毎日のように新聞紙上を賑わす中、分析に対するニーズも多様化し、高度な分析技術を要求される時代となってきた。

これまで当社の社内分析は、水環境ビジネスに直結する水質分析を主として、環境装置事業部内で行っていたが、それ以外の大気やガス、固体の分析、その他開発に関連する特殊分析等は、担当部署が独自で行うか若しくは外注分析に頼っていた。

このたび技術研究所の増設を機に、社内分析を集約化し、分析技術の向上と迅速で正確な結果の提供を行うとともに、最近社会的要求の強いダイオキシン類、環境ホルモン類等の新たなニーズにも応えられる分析の専門部署として「環境分析センター」を設立した。

場所は当社技術研究所C棟（増設棟）4階、晴れた日には、南西に明石海峡大橋を臨むことができる。

面積は約1 000 m<sup>2</sup>で、部屋は前処理時の使用薬品等による相互汚染を防ぐため、測定対象項目ごとに区切り、さらに前処理室と測定室に分割している。

また建物の建築素材からの分析環境への汚染がないよう壁面、床の仕上げ等十分考慮した。

人員は、元環境装置事業部の分析技術者を中心に、ダイオキシン等の微量化学物質の測定技術者を補強し、20数名でスタートした。

当センターの主な分析機器一覧を第1表に示し、次に業務の内容について紹介する。

## 1. 無機分析

### 1.1 金属類の分析

金属類の分析は主に、原子吸光度計、誘導結合プラズマ発光分光装置（以下、ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、ICP-MS）などの分析装置を用いて、それぞれの機器の特徴を生かして使い分け、測定を行っている。

第 1 表 主要分析機器一覧表  
Table 1 Main Analytical Instruments

|    | Instruments                                   | Manufacturers, Models  | Measured Substances   |
|----|---|--|---|
| 1  | AAS   | (1) SHIMADZU 6600F<br>(2) SEIKO-INSTRUMENTS SAS7500  | Metals in waste water<br>Trace metals                             |
| 2  | ICP-AES                                       | SEIKO-INSTRUMENTS SPS1500VR  | Metals in municipal water   |
| 3  | ICP-MS  | SEIKO-INSTRUMENTS SPQ8000  | Ultratrace metals   |
| 4  | IC (Ion Chromatography)                       | (1) DIONEX 200isp<br>(2) DIONEX DX-120<br>(3) YOKOGAWA-ANALYTICAL  | Anions<br>Cations<br>Micro anions                                 |
| 5  | Auto Analyzer                                 | (1) BRAN+LUEBBE Autoanalyzer II<br>(2) BRAN+LUEBBE TRAACS8000  | Ionized silica<br>Ammonium, Phosphate                             |
| 6  | GC-ECD<br>GC-FID<br>GC-FPD                    | (1) SHIMADZU GC-14B<br>(2) YOKOGAWA-ANALYTICAL HP5890<br>(3) YOKOGAWA-ANALYTICAL HP5890                      | Trihalomethane<br>Volatile fatty acids<br>DMSO                    |
| 7  | GC-MS<br><br>HRGC-HRMS (High Resolution Type) | (1) SHIMADZU QP-1100<br>(2) SHIMADZU QP-5000 P&T<br>(3) SHIMADZU QP-5000 HS<br>(4) Micromass AutoSpec-Ultima | Agricultural chemicals<br>VOC<br>VOC<br>Dioxins                   |
| 8  | HPLC  | SHIMADZU LC-10   | Agricultural chemicals  |
| 9  | TOC-analyzer (Total Organic Carbon)           | (1) SHIMADZU TOC-5000<br>(2) SHIMADZU TOC-5000A<br>(3) TOKICO TOC-1000                                       | TOC in waste water<br>TOC in municipal water<br>TOC in pure water |
| 10 | TOD-meter (Total Oxygen Demand)               | YUASA-IONEX  | TOD in waste water  |
| 11 | TOX-analyzer (Total Organic Halogen)          | mitsubishi-chemical TOX-10Σ  | Organic halogen compounds   |
| 12 | T-N-analyzer (Total Nitrogen)                 | mitsubishi-chemical TN-05  | Total nitrogen  |

AAS:Atomic Absorption Spectrometer AES:Atomic Emission Spectrometer MS:Mass Spectrometer  
ICP:Inductively Coupled Plasma GC:Gas Chromatograph ECD:Electron Capture Detector  
FID:Flame Ionization Detector FPD:Flame Photometric Detector HPLC:High Performance Liquid chromatograph

### 1. 1. 1 原子吸光光度法

共存元素の妨害が比較的小さく、機器のメンテナンスが容易であるという利点があるが、目的元素ごとに用いる光源が異なるので同時分析はできない。原子化の方法は大別して、化学炎を用いるフレイム法と化学炎を用いないフレイムレス法があり、フレイム法では主に廃水中の金属を、フレイムレス法では微量金属を測定している。後者の分析法は感度が高く、また試料が極微量でも測定可能である。しかしこの方法も多元素同時分析ができず、操作も煩雑で時間を要する。

### 1. 1. 2 ICP-AES 法

元素のほとんどが発光するので多元素を同時に分析することができ、短時間で多くの金属を測定できる利点がある。しかしそれに反して、固有の波長を用いて測定する原子吸光法と比べ、多くの輝線による影響も少なくはない。感度はフレイム法とほぼ同等であるため、試料導入に超音波ネブライザーを用

いて感度を上げ、フレイム法では捕えない低濃度域の上水中の金属等を測定している。

### 1. 1. 3 ICP-MS 法

超純水等に含まれる超微量金属の測定には、ほぼ全元素について非常に高感度で、多元素同時分析できる ICP-MS 法を用いている。この装置については、測定環境からの汚染を考慮し、別棟のクリーンルーム内に配置している。

## 1. 2 非金属類の分析

非金属類は主に、イオンクロマトグラフとオートアナライザーを用いて測定している。

### 1. 2. 1 イオンクロマトグラフ法

低交換容量のイオン交換体を充填しているカラム中に強電解質の溶離液と共に試料液を流し、目的イオンを順次分離溶出させ、目的イオンを電気伝導度検出器で測定する方法で、主に陰イオンの測定を行っている。濾過する程度の前処理だけで迅速に多種成分を測定することができる。

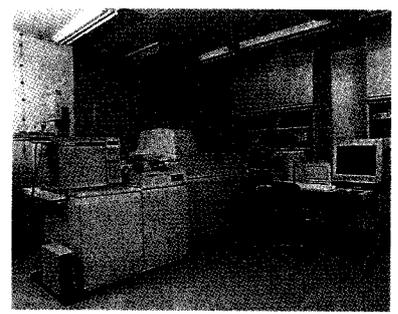
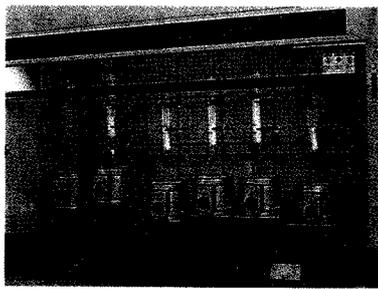


写真 1 環境分析センター内風景  
Photo.1 Analytical instruments

### 1.2.2 オートアナライザー

比色分析を自動化したものでオートサンプラーを使用することにより多検体の迅速な処理が可能である。アンモニウムイオン、リン酸イオン、イオン状シリカ、フッ素化合物等の測定に利用しており、従来の手分析に比べ、使用試薬量が少なく、個人差が出ないのも長所である。

## 2. 有機分析

有機化合物の分析は、主に第1表の6～11にあげる機器を用いて測定を行っている。その中で特徴的なものを次にあげる。

### 2.1 揮発性有機物質

水中の揮発性有機物質 (VOC) については、公定法に従い、上水関連試料をパージ&トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)、排水関連試料をヘッドスペース・GC-MSで測定している。また VOC 成分の中でも総トリハロメタン類のみの測定の際は、操作の簡単なガスクロマトグラフ—ECD 検出器を用いて測定を行っており、塩素の添加により生成するトリハロメタンの濃度を測定するトリハロメタン生成能も、上水試験法に準拠した前処理を行い同法で測定している。

また、トリハロメタンを含む消毒副生成物の全有機ハロゲン化合物は、活性炭に吸着させた後、燃焼し生成したハロゲン化水素を電量滴定する TOX 計を用いて測定している。

### 2.2 揮発性脂肪酸、ジメチルスルホキシド

ガスクロマトグラフを使用し、FID 検出器では、廃水の嫌気処理過程で生成される揮発性脂肪酸 (酢酸、プロピオン酸、酪酸など) を、処理状況の確認のために測定しており、FPD 検出器では、電子工業分野において剥離剤や洗浄剤として使用されているジメチルスルホキシド (DMSO) を高濃度のものから処理水の低濃度のものまで測定している。

### 2.3 全有機体炭素

廃水や上水中に含まれる全有機体炭素は燃焼酸化—赤外線方式を用いた2台の TOC 計で、高濃度 (10 mg/l 以上)、中濃度 (0.5~10 mg/l) に分けて測定しており、純水に含まれる微量全有機体炭素 (10~800  $\mu$ g/l) は酸化剤を添加し高温高压下で酸化分解を行う湿式酸化—赤外線方式で測定している。

## 3. その他の分析

近年窒素について、環境基準の規制値が厳しくなり、当社でも硝化、脱窒処理装置の開発を行い、実装置の運転にも入っているが、その評価に不可欠な全窒素の分析には、熱分解法による全窒素計を用いている。

また水質分析以外の分析として、純水装置におけるイオン交換樹脂の性能試験 (交換容量、強度試験、付着汚染物質測定など)、浄水場における濾過設備に使用されるろ材 (砂、アンストラサイトなど) の試験等も行っている。

## 4. 新規取り組み物質

現在社会的な関心が集まっており、当社でも分解処理に関する技術開発を行っているダイオキシン類や PCB、また人間の生殖等のホルモン活動に異常を起こさせる環境ホルモンなどの環境汚染物質の測定についても、今年度から新たに取り組んでいる。

### 4.1 ケミカルハザード室の設置

測定により発生する有害物質の室外への流出を最小限に留めると共に、作業員および室外者の安全性の確保に努めるため、これまでの一般水質分析室とは別に、ダイオキシン測定のためのケミカルハザード室を設けた。

部屋は目的に応じ

- ① 更衣前室
- ② 試料保管室
- ③ 高濃度前処理室

- ④ 低濃度前処理室
- ⑤ 測定室
- ⑥ データ処理室
- ⑦ 試料保管室
- ⑧ 試料調整室
- ⑨ 機械室

に別れており、それぞれの室内圧力をコントロールし、高濃度側から低濃度側への空気の流れがないよう、また室内から出る排水、排気とも活性炭処理を行い外部への流出がないよう配慮されている。

#### 4.2 分析装置

ダイオキシン類の測定に必要な感度を備えた、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析装置 (HRGC/HRMS : Micromass 社製 AutoSpec-Ultima) を新たに導入し、PCB の中でも特に毒性が強いと言われるコプラナー PCB の測定も行う。

#### 4.3 分析技術

コプラナー PCB を含むダイオキシンの分析については、前処理、分析装置の操作、データ解析等に高度な技術を要する。

この技術の修得のため、担当者の某大学に於ける長期間実地研修、協力関係にある分析機関での実習、更に社内に於ける R&D に伴う実試料によるクロスチェック等で経験を重ねてきた。

#### むすび

このように設備、機器が整備された十分な環境の中で、分析技術を一層向上させ、超純水を含むあらゆる水質分析のニーズに正確で迅速に応えらるとともに、ダイオキシン類、環境ホルモンの分析、また大気関連の分析等新たな分野での社外からの依頼分析にも対応の予定である。

#### 連絡先

見塚尚美 環境分析センター

田中明子 環境分析センター

石田典子 環境分析センター

TEL 078-992-6517

TEL 078-992-6517

TEL 078-992-6517

FAX 078-992-6536

FAX 078-992-6536

FAX 078-992-6536

E-mail n.miduka@pantec.co.jp

E-mail a.tanaka@pantec.co.jp

E-mail n.ishida@pantec.co.jp

# 「カビ類の発泡体培養プロセスの設計」

## Design for the culture process of fungi using urethane foam carriers



小林 哲男 環境装置事業部  
製品開発室  
課長  
工学博士

### まえがき

カビ類をはじめとする微生物の固定化培養技術は、固定化微生物が自己増殖能、自己再生能のある生体触媒として多段階の複雑な反応や生合成を触媒できること、目的生産物を連続的に生産でき、また培養液と菌体の分離が容易となるなどの利点があることから、種々のバイオプロセスに適用されてきている<sup>1)</sup>。

カビ類を液体培養法で増殖させると培養条件によって、菌糸が絡み合っ糊状となるパルピー増殖と菌糸が塊状となるペレット増殖という2種類の増殖形態がみられる<sup>2)</sup>。パルピー増殖では、菌体濃度の増加に伴い培養液は高粘性流体となり、通気攪拌混合の悪化がみられ基質や溶存酸素などの菌糸への移動が困難となり、増殖や代謝反応に悪影響を及ぼす<sup>3)</sup>。さらに、攪拌動力の増加や生産物を含む培養液と菌体との分離が著しく困難となる。一方、ペレット増殖では、粒径が1 mm以下の小粒子から数 cmに達する菌糸塊が形成される場合があるが、大きなペレットでは内部の菌糸に酸素や基質が行き渡らず、ペレット内部の菌糸が死滅し、生産活性の低下などの問題を

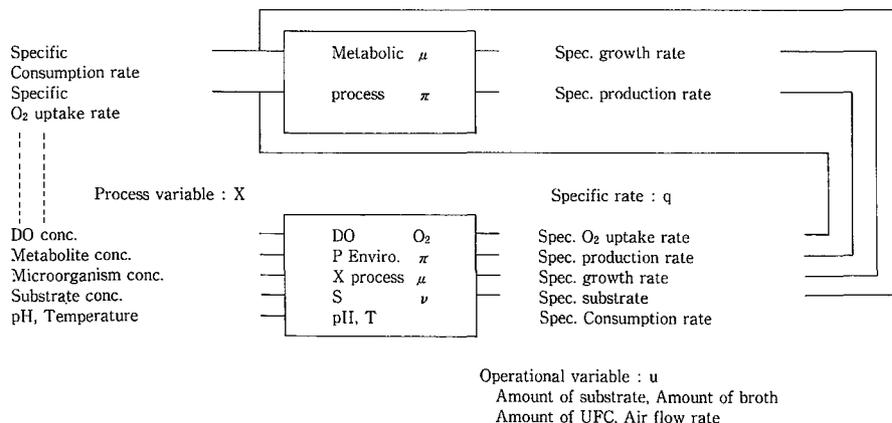
を引き起こす。

このように、カビ類を用いた有用物質の発酵生産では、増殖形態に起因する物質移動過程や培養環境のコントロールが重要なポイントとなる。これらの諸問題を解決し、カビ類が有する有用物質の生産活性を高める解決方法の一つとして、固定化技術を適用した培養方法、および、バイオリクターの研究開発、実用化が行われてきている<sup>4),5)</sup>。遠藤らは、柔軟で多孔質な構造を有するウレタンフォームを付着担体としたカビ類の新しい培養方法を試み、培養過程や生産物の分離過程に多くの利点があることを見出してきている<sup>6),7)</sup>。

ここでは、発泡体（ウレタンフォーム：UFC）を付着担体としたペニシリンの発酵生産について、筆者らの研究の一端を紹介し、培養プロセスの設計に関する知見を述べる。

### 1. 発泡体浮遊培養プロセスの構築

効率的な生産のためには、発泡体の選定、付着固定化方法および付着培養特性に応じた培養プロセス、リアクターを構築することが重要となる。微生物の代謝プロセスと培養環境プロセスの関係を増殖菌体



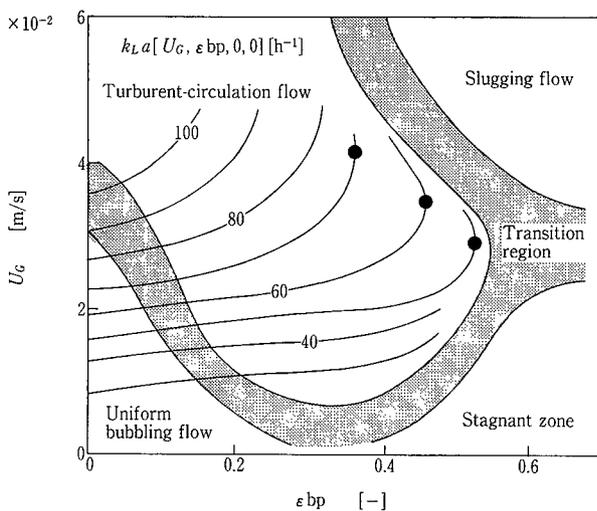
第1図 培養プロセスの関係図  
Fig. 1 Schematic diagram of cultivation process

当りの各比速度を用いて示すと第1図のようになる。微生物の付着培養の特性は、担体の大きさ $l$ 、仕込み量 $W$ に対する付着増殖菌体量 $X_c$ 、また、比増殖速度 $\mu$ 、比基質消費速度 $\nu$ 、比ペニシリン生産速度 $\pi$ はリアクターの操作因子によって相関付けられる。

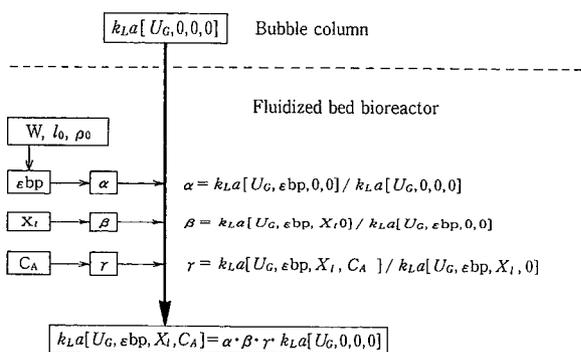
バイオリアクターとして、流動層型バイオリアクター（以下FBRという）を用い、流動化特性、酸素移動特性を検討し、回分操作、反復回分操作、および、連続操作によるペニシリンの発酵生産を試みた。

### 1.1 流動化特性と酸素移動特性

発酵生産プロセスの設計因子の一つとして、菌体や付着担体の形態の違いによるリアクター内の物質移動を評価する必要がある。FBRで測定された総括液側酸素移動容量係数 $k_{La}$ を発泡体ホールドアッ



第2図 FBRにおける $k_{La}$ に及ぼす $U_G$ と $\epsilon_{bp}$ の影響  
Fig. 2 Effects of  $U_G$  and  $\epsilon_{bp}$  on  $k_{La}$  in FBR



第3図  $k_{La}$ の計算フローチャート  
Fig. 3 Flow chart of the calculation of  $k_{La}$

プ $\epsilon_{bp}$ 、通気線速度 $U_G$ に対してプロットすると第2図に示す等高線図を得た。 $k_{La}$ が最大となる流動領域として、スラッグ流動に近い攪乱・循環流動領域が適し、 $k_{La}$ が $\epsilon_{bp}$ 、 $U_G$ 、浮遊菌体濃度 $X_L$ および消泡剤濃度 $C_A$ によって相関できることを見出し、第3図に示すフローチャートにしたがってFBRの $k_{La}$ を評価することができた。

FBRによる回分反応操作を試み、ペニシリン生産量 $P$ は、 $k_{La}$ に対して相関付けることができ、 $\epsilon_{bp}$ が0.3~0.4、 $U_G$ が0.03~0.04 m/s、 $k_{La}$ が80 h<sup>-1</sup>以上を得る操作範囲で $P$ はフラスコ培養と同等の高い値を得ることがわかった。

### 1.2 反復回分操作および連続操作

#### 1) 比速度の設定

培養環境プロセスの状態方程式を次のように定義し、実験的に検証して培養特性を評価することが重要となる。

[回分反応操作]

$$\text{基 質} : dS/dt = -\nu \cdot X_A \quad (1)$$

$$\text{微 生 物} : dX/dt = \mu \cdot X_A \quad (2)$$

$$\text{生 産 物} : dP/dt = \pi \cdot X_A \quad (3)$$

[連続反応操作]

$$\text{基 質} : dS/dt = D(S_f - S) - \nu \cdot X \quad (4)$$

$$\nu_s = D(S_f - S_s) / X_s$$

$$\text{微 生 物} : dX/dt = \mu \cdot X_A - D \cdot X_A \quad (5)$$

$$\mu_s = D$$

$$\text{生 産 物} : dP/dt = \pi \cdot X_A - D \cdot P \quad (6)$$

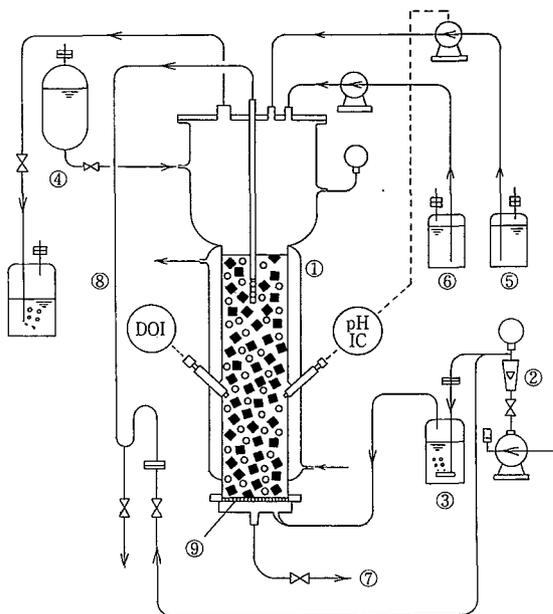
$$\pi_s = D \cdot P_s / X_s$$

(添字<sub>s</sub>)は定常状態反応操作を示す)

#### 2) 反復回分操作

発泡体浮遊培養法ではリアクター内に増殖後期の二次代謝活性が高い菌体をUFCに付着固定させたまま、生産物を含む培養液を引抜き、新鮮培地を供給することによって繰り返し発酵生産することが可能となる。第4図にFBRのフローを、第5図に反復回分培養の結果を示す。初期の回分培養操作でペニシリン濃度が最大となる時点で培養液を引抜き、交換培地を投入して(培地交換率は0.75)繰り返し

反復回分培養を行った。交換培地組成を調整することによって、浮遊菌体濃度を低くし、生産活性を高く維持したまま6回の反復回分培養することが可能となり、従来の液体培養法による回分操作法と比較し、生産濃度として約15倍、生産性として約2倍、プロセス全体として約30倍もの生産効率を得ている<sup>8),9)</sup>。



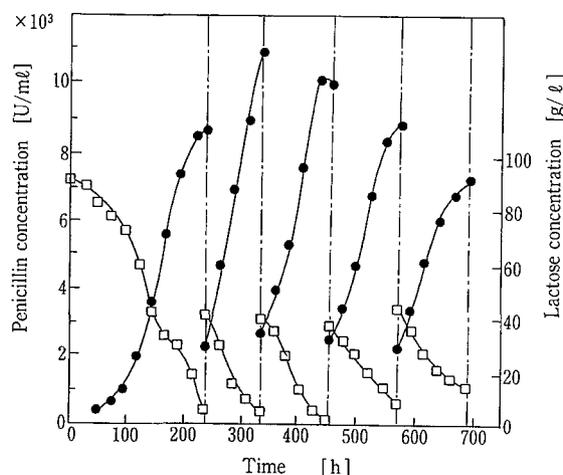
① Fluidized bed bioreactor. ② Gas flow meter.  
③ Humidifier. ④ Sterilized water. ⑤ HCl storage bottle.  
⑥ Antifoam storage bottle. ⑦ Drain pipe.  
⑧ Sampling pipe ⑨ Perforated plate

第4図 発泡体流動層のフローダイヤグラム  
Fig. 4 Schematic flow diagram of the FBR using urethan foam carriers

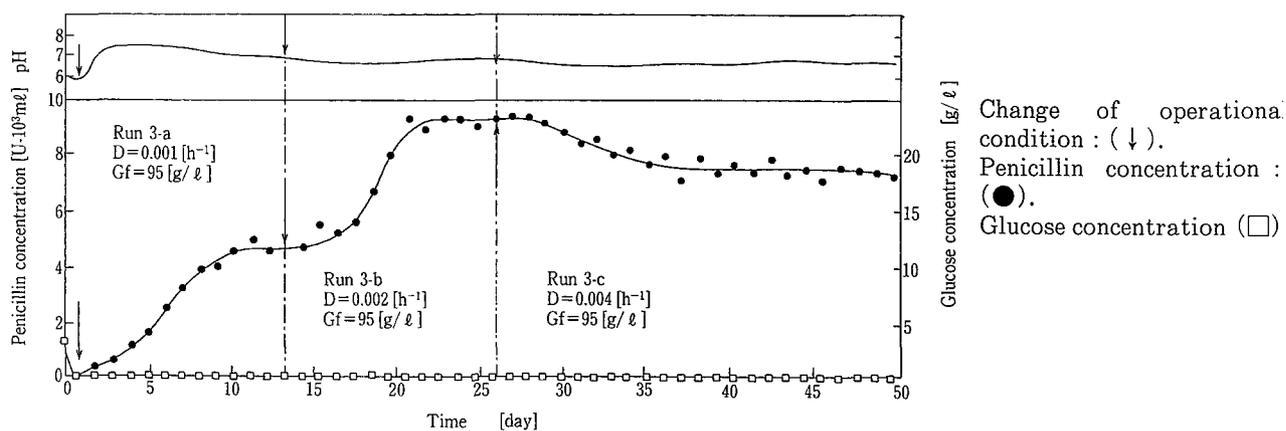
### 3) 連続操作

FBRを用いた連続培養操作として、比速度論に基づき、基質である供給グルコース濃度と希釈率Dを検討することにより、第6図に示すように、定常状態において残存グルコース濃度が0となる基質供給速度、Dを設定することで、回分培養期間の約5倍となる1200時間もの長期間にわたってペニシリン生産活性を持続させることができた。回分培養における生産濃度および生産速度(単位時間当たりの回収量)とほぼ同等の値が得られ、約1.5倍の生産性が得られた<sup>10),11)</sup>。

FBRを用いた発泡体浮遊培養法によるペニシリンの生産においては、反復回分操作を適用した生産プロセスが有効であることが示唆された。



第5図 FBRによるペニシリン反復回分生産の培養経過  
Fig. 5 Time course for repeated-batch production of Penicillin in the FBR  
45% of the basal medium concentration.  
Volumetric ratio of the added fresh medium is 0.75.



第6図 FBRによるペニシリン連続生産の培養経過  
Fig. 6 Time course for continuous production of penicillin in the FBR

## む す び

培養プロセスの設計例として、発泡体を付着固定化担体としたカビの浮遊培養法によるペニシリンの発酵生産について紹介した。発泡体浮遊培養法は、微生物の増殖特性に応じて自然に付着固定化させる方法で、培養過程の物質移動の改善とともに微生物の代謝機能を最大限引き出すことが可能となる培養プロセスが提供できると考えられる。

微生物の培養特性は菌体の培養形態、リアクター特性を把握し、微生物の特異的な反応特性を評価することによって培養プロセスの最適な設計が可能となると考える。特に実用化においては、培養形態に及ぼすリアクターの物質移動特性が重要となることが多い。また、ビーカスケールでは菌体への剪断力など物理的影響を把握することが困難となる。浮遊培養法では従来の通気攪拌槽が多く用いられてきているが、培養特性に応じてリアクター設計を検討することが重要で、微生物や細胞を損傷させずに物質移動を高め、剪断力を低く設計できる三相流動槽やフルゾーン翼培養槽などの適用が有効となる場合が多い。

本文が微生物を利用した有機排水の処理や、抗生物質や生理活性物質などの有用物質の生産における

培養プロセスの設計への一つの指針となれば幸いである。

## [参考文献]

- 1) 福井三郎, 田中渥夫: バイオリアクター, 共立出版(1986), p.111.
- 2) 柳田友道: 微生物科学II, 学会出版センター, (1981) p.162.
- 3) B. Atkinson, et al.: Biochemical Engineering and Biotechnology handbook, MacMillan Pub Ltd., p.672 (1983)
- 4) 遠藤勲, 長棟輝行, 井上一郎: 化学工学, 49, (1985) p.293.
- 5) 小林哲男, 西村実, 長棟輝行, 遠藤勲: 化学工学第21回秋季大会講演要旨集, (1988), p.32.
- 6) I. Endo, et al.: Bioprocess Engineering, 3, (1988) p.63.
- 7) T. Nagamune, et al.: Bioprocess Engineering, 3 (1988), p.173.
- 8) T. Kobayashi, K. Tachi, T. Nagamune and I. Endo: J. Chem. Eng. Japan, 23, (1990), p.408.
- 9) T. Kobayashi, T. Suda, T. Nagamune and I. Endo: J. Chem. Eng. Japan, 23, (1990), p.505.
- 10) 長棟輝行, 遠藤勲, 小林哲男: 分離技術, Vol.20 (1990), p.343.
- 11) 小林哲男ほか: 化学工学論文集, 17, (1991), p.491