

目次	CONTENTS
1 <巻頭言>	
2 余剰汚泥の発生しない新しい活性汚泥法 —エステプロセス—の紹介	Zero-discharge activated sludge process, S-TE PROCESS
10 埋立地浸出水 RO 膜濃縮水の処理技術 (その3)	Handling Technology of Concentrate from Reverse Osmosis System for Landfill Leachate Treatment (No.3)
17 振動型膜分離装置による高濃縮操作	High concentration operation procedure using Vibratory Shear Enhanced Processing Membrane Filtration machine
26 PABIO DENI プロセスによる窒素除去の新たな展開	Reinforced Nitrogen Removal with PABIO DENI
33 生物高速ろ過装置 (BRF) の開発	Development of Biological Roughing Filtration
40 溶媒抽出分解法によるダイオキシン類汚染土壌のダイオキシン類除去ならびに触媒酸化法によるダイオキシン類汚染排水中のダイオキシン類分解処理	Decomposition of contaminated dioxins by solvent extraction of soil and catalytic oxidation of wastewater
49 水素の安全性	Safety of hydrogen
62 新型レオポルドブロックの紹介	Introduction of an Improved "Leopold Underdrain"
68 冷却塔用新型充填材 (ハイパーフィル) の紹介	New Fill for Cooling Tower (HYPER Fill: High Performance Fill)
73 PVミキサーの紹介	Introduction of the PV MIXER
82 ダイセル化学工業(株)播磨工場向けイオンスクラバー (IWS) の納入実績紹介	Ionizing Wet Scrubber (IWS) for DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. HARIMA PLANT
87 最近のグラスライニング反応機の適用について	Recent Applications of Glass-Lined Reactors.
93 蛍光体またはナトリウムランプを利用したグラスライニングにおけるニジミ検査方法	Pull-Through Defects Inspection Methods using Phosphor or Sodium Lamp in Glass-Lining.
99 グラスライニング用焼成炉「5号炉」	The furnace No.5 for glass-lining
106 超臨界水酸化実証実験設備の紹介	Demonstration Test Plant for SCWO
114 SED法によるPCB汚染機器処理実験プラント	SED processing test plant for PCB decontamination of electric devices
119 TECHNICAL NOTE	

独創人間のすすめ



東京大学国際・産学共同研究センター長

教授 軽部 征夫

Isao Karube

21世紀を迎え、わが国は新たなパラダイムの出発点にたっている。現在のわが国にとって最も重要なことは産業の再生を図り、持続的な経済発展を成し遂げることである。すなわち競争力のある技術を開発する必要がある。また、独創性のある人材の育成がきわめて重要である。

それでは独創性とはどういうことであろうか。広辞苑を開いてみると「模倣によらず自分一人の考えで独特なものを作り出すこと」とある。いわゆる世界にひとつしかないものや技術をつくれれば独創性があるといえるのではないだろうか。それではこの独創性を身につけるためにはどのようにしたらよいのであろうか。世界の発明王として有名なエジソンは彼の部下が技術開発に悩み、困り果てて助けを求めたときに次のように助言したと言われている。「アイデアが出ないのは君の理性が邪魔しているからだ。頭の中にある常識という理性を頭の外に放り出せば独創的なアイデアがどんどんわいてくるよ」。ノーベル賞学者の江崎玲於奈先生、利根川進先生も同じことを言っている。常識にとらわれないこと、あるいは常識を疑うことが独創の原点である。確かにわれわれは常識的な枠の中でものごとを考えてしまうので常識的な発想になってしまうのである。思いきって非常識な発想を持つのも一つの手である。

一方、アイデアは知恵と知恵の新しい組み合わせによって生まれるものであるから知恵は十分に頭の中に蓄えておかなければならないだろう。これらの知恵が頭の中で相互作用したり、組合わさったりしている間に目的とする閃きが突然生まれるようである。閃きが起こるのは必ずしも考えている時ばかりとは限らない。乗り物に乗ったり、散歩中に閃きが飛び出すことがしばしばある。どうも意識していないときでも脳で思考が進んでいるようである。人間の脳は左脳と右脳で機能を分担しており、左脳に情報（知恵）の集積があればこれらが互いに結びついて右脳から閃きが起こるとされている。

日本人はどうも受験などで左脳を酷使しすぎるように思う。右脳を活用する習慣を身につけた方がよい。私の経験ではアイデアを出す癖をつけることが重要と思われる。最初から画期的なアイデアを期待するのは無理であるが、ちょっとしたアイデアを生みだし磨き上げることによって次第にアイデアを成長させることが可能である。まずは非常識な発想からアイデアにチャレンジしていただきたい。21世紀のわが国の経済発展には独創人間は不可欠である。

余剰汚泥の発生しない新しい活性汚泥法 —エステプロセス—の紹介



Zero-discharge activated sludge process, S-TE PROCESS

(技)研究開発部第1研究室
赤 司 昭
Akira Akashi
塩 田 憲 明
Noriaki Shiota
長 谷 川 進
Susumu Hasegawa
那 須 潔
Kiyoshi Nasu

近年、余剰汚泥の減量化、消滅化に関する要望が一段と高まっている。我々は今までにない余剰汚泥発生がゼロの廃水処理・汚泥処理一体型のプロセス、エステプロセスを開発し、販売を開始した。本法は好気性好熱細菌を用いて汚泥を可溶化後、曝気槽に返送して無機化することにより余剰汚泥の発生をゼロにするものである。本法は、運転費が安価で維持管理が容易であるという特長を有する。

We have developed the zero-discharge activated sludge process, S-TE PROCESS. This process is consist of the conventional activated sludge process and thermophilic aerobic digester (S-TE reactor) in which excess sludge are solubilized by thermophilic bacteria. Complete decomposition of the excess sludge is carried out when the sludge is solubilized by thermophilic aerobic bacteria and mineralized by activated sludge. This process is economical and easy maintenance. Operating cost of S-TE PROCESS is one-third to one-fourth of that of conventional sludge treatment method (dewatering + dumping).

Key Words :

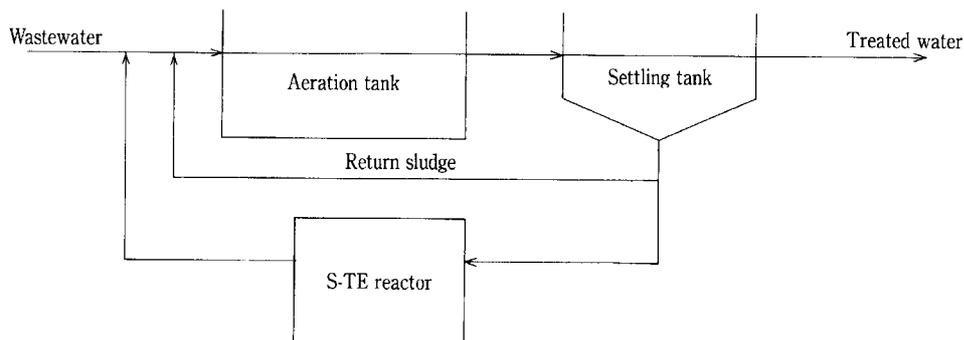
活 性 汚 泥
余 剰 汚 泥
好気性好熱細菌

Activated sludge process
Excess sludge
Aerobic thermophilic bacteria

まえがき

有機性廃水の生物処理で生じる余剰汚泥の発生量は、下水汚泥だけで約171万 DS-t/年に達しており(平成8年度)、今後も下水道の普及により更に増加すると予想される。¹⁾ また、工場廃水における余剰汚泥の発生量も下水の普及による増加同様、生産活動の増加に伴い今後も増加するものと予想される。余剰汚泥の多くは脱水、あるいは、脱水・焼却によ

り減容後埋め立て最終処分されているが、埋め立て地の確保は年々困難になっている。このような現状をふまえ、余剰汚泥の農地還元、建設資材化、あるいは熱利用などのリサイクルに関する取り組みも積極的に行われているが、経済性の問題等解決すべき課題もあり、有効利用されている余剰汚泥は30%程度である。このように、汚泥の処分は埋め立てに依存しているのが現状であり、何らかの対策が求め



第1図 エステプロセス概略フロー
Fig. 1 S-TE PROCESS Flow

られている。

本稿では、余剰汚泥発生ゼロをめざして開発した廃水処理-汚泥処理一体型の新しい活性汚泥法、エステプロセスについて紹介する。

1. 既存の余剰汚泥減量化技術

活性汚泥法そのものから余剰汚泥の発生量を削減する試みは数多くなされている。活性汚泥は、有機物の酸化、合成、自己酸化が同時並行的に進むので、汚泥の正味の生物学的増殖は次式で表すことができる。すなわち、

$$\Delta X = aSr - bX$$

ΔX : 余剰汚泥発生量 (kg/日)

Sr : 除去 BOD 量 (kg/日)

X : 曝気槽中の活性汚泥量 (kg)

a : 除去 BOD の汚泥転換率

b : 体内呼吸による自己酸化率 (日⁻¹)

従って、余剰汚泥発生量を削減するためには、汚泥転換率 (a) を下げるか、自己酸化率 (b) を上げる、若しくは、曝気槽の MLSS 濃度を上昇させ活性汚泥量を増やすことが考えられる。

自己酸化を上げる方法として長時間曝気法、MLSS 濃度を上昇させる方法として膜分離活性汚泥法やサポニンを曝気槽に添加する方法、さらに、汚泥転換率を下げる方法として腐植土やスギナを曝気槽に添加する方法等が挙げられるが、²⁾ いずれも汚泥発生量を減少させることはできるが、ゼロにすることは不可能である。

2. エステプロセス

2.1 エステプロセスの概要

エステプロセスは上記の処理方法とは概念が全く異なるものである。すなわち、第1図に示すように、

余剰汚泥を汚泥可溶化槽 (エステ槽) で処理後、曝気槽に返送し、無機化する水処理・汚泥処理一体型のプロセスである。

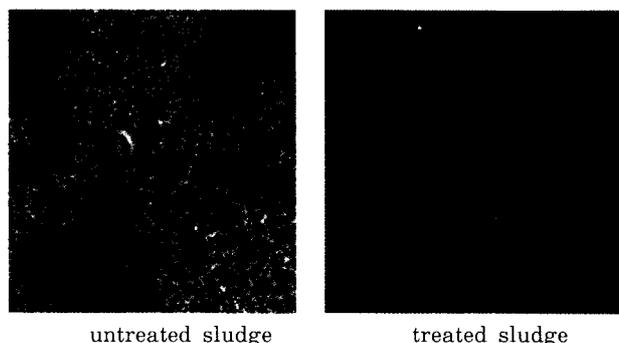
エステ槽は沈殿槽を持たないため、活性汚泥法のような汚泥管理 (返送汚泥管理, 汚泥界面の管理) を必要とせず、運転管理はエステ槽温度と通気量だけで良く、運転は極めて容易である。

2.2 エステプロセスの原理

2.2.1 汚泥を可溶化する好気性好熱細菌

エステプロセスで使用する細菌は *Bacillus stearothermophilus* に分類される病原性のない安全な細菌で、自然界から分離されたものである。この細菌は好気性条件の下で 60~70℃ で活発に増殖し、強力な汚泥可溶化酵素を分泌し、汚泥を溶解する (第2図)。また、本菌は 50℃ 以下では増殖せず、かつ、汚泥可溶化酵素も 50℃ 以下では不活性であるため、曝気槽の活性汚泥に悪影響を及ぼすことはない。

本菌は、芽胞 (孢子) 形成細菌の一種であり、芽胞は種々のストレス (温度変化, 毒性物質の混入, 乾燥等) に晒されても死滅することなく生残する。



第2図 好熱性細菌による汚泥の可溶化
Fig. 2 Sludge solubilization of thermophilic bacteria

曝気槽内では一部芽胞の状態が存在するため、死滅することなく、沈殿槽を経てエステ槽に送られ、再度活性化（発芽）し、汚泥の可溶性に寄与する。従って、種菌の追加接種は不要である。

2.2.2 汚泥消滅化の原理

本法は、エステ槽で可溶化した汚泥の曝気槽における無機化量と、活性汚泥単独運転時の余剰汚泥の発生量とが等しくなるように、エステ槽で処理する汚泥量を決定することにより、汚泥の発生量がゼロになる。

3. 実施例

3.1 室内実験

3.1.1 人工廃水処理テスト

まず、基礎的データの入手を目的として、人工廃水を処理した場合に発生する余剰汚泥の消滅化実験を実施した。

1) 実験条件

(1) 実験装置

標準活性汚泥法：曝気槽；40 L
 (Run 1) 沈殿槽；8 L
 エステプロセス：曝気槽；40 L
 (Run 2～5) 沈殿槽；8 L
 エステ槽；2 L

(2) 廃水

ペプトン、グルコース、乾燥酵母を主成分とする BOD 濃度約 1 500 mg/L の人工廃水。

(3) 実験フロー

第 3 図に示すように、対照系として標準活性汚泥法、汚泥減量化系（エステ系）として標準活性汚泥法にエステ槽を付加した 2 系列を運転した。

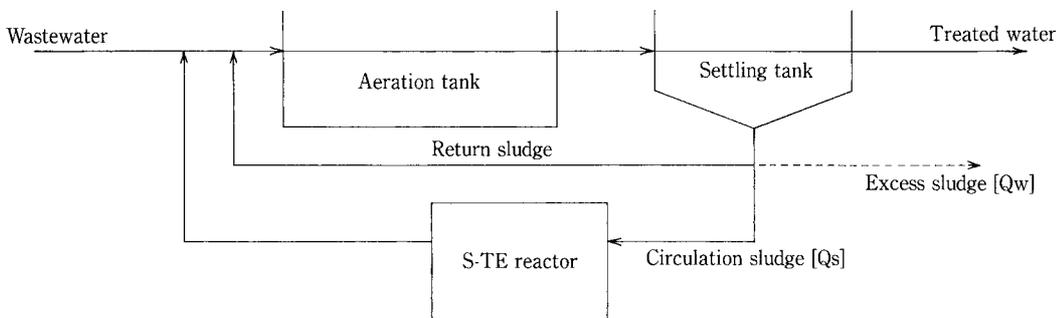
(4) 汚泥可溶性菌の接種

エステ槽運転立上げ時に、凍結乾燥した汚泥可溶性菌を接種した。種菌接種翌日からエステ槽の連続運転に入った。なお、種菌の接種は運転立上げ時に行っただけで追加接種は行わなかった。

(5) 運転条件

第 1 表に運転条件を示す。

Run 1 はエステ槽を付加しない標準活性汚泥法である。Run 2 から 5 は汚泥減量化を目的としてエステ槽を付加して運転した。Run 2 は標準活性汚泥法で発生した余剰汚泥と等量 ($Q_s/Q_w = 1$) の汚泥をエステ槽で処理した。Run 3 は余剰汚泥の 2 倍量 ($Q_s/Q_w = 2$)、Run 4 と 5 はそれぞれ 3 倍量 ($Q_s/Q_w = 3$) をエステ槽で処理した。Run 5 は Run 4 に比べ、曝気槽の MLSS 濃度を高め、SS 負荷を低減させることによる処理水質の改善効果を調べた。



第 3 図 実験フロー
 Fig. 3 Experimental flow

第 1 表 運転条件
 Table 1 Operating conditions

Run	1	2	3	4	5
Aeration Tank					
TOC-VSS load (kg/kg vss/d)	0.15	0.17	0.19	0.21	0.15
MLVSS (mg/L)	2 000	1 800	1 800	1 800	2 400
S-TE Tank					
Temp. (°C)	—			65	
HRT (d)	—			1	
Q_s/Q_w	0	1	2	3	3

2) 結果

(1) 汚泥発生量に対するエステ処理汚泥量（汚泥循環率： Q_s/Q_w ）の効果

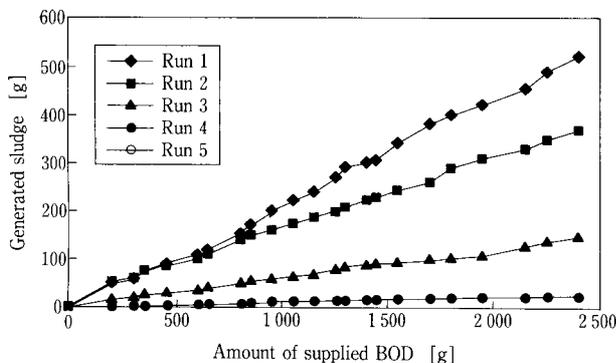
第4図にエステ槽で処理する汚泥量を変えて運転したときの発生汚泥量を示す。

標準活性汚泥法では2000gのBODを処理することにより約400gの余剰汚泥が発生した（BODの汚泥転換率=0.2）。一方、エステ槽で処理する汚泥量を1倍（Run 2）、2倍（Run 3）、3倍（Run 4、5）と増やすことにより、発生汚泥量は減少し、最終的に、余剰汚泥の3倍量をエステ槽で処理後曝気槽に返流することにより、汚泥を引抜くことなく曝気槽のMLSSを一定に保持することができた。

(2) 処理水質

第2表に各運転条件時の処理水質を示す。

BODは対照運転、エステプロセス運転時、共に5mg/L未満となり、良好な処理水質が得られた。一方、TOC濃度は、エステ槽での汚泥処理量を増やすに従い上昇し、汚泥完全消滅時（Run 4）のTOC濃度は活性汚泥単独運転時（Run 1）に比べ、約30%上昇した。しかし、曝気槽のMLSS濃度を高め、負荷を適正にすることにより（Run 5）、TOCの上昇は12%の上昇に抑制することができた。汚泥完全消滅運転時の処理水SS濃度も活性汚泥単独運転に比べ約10%上昇した。



第4図 汚泥発生量に対するエステ処理汚泥量（汚泥循環率： Q_s/Q_w ）の効果

Fig. 4 Effect of sludge circulation ratio (Q_s/Q_w) on the sludge generation

第2表 各運転条件による処理水質の比較

Table 2 Comparison of treated water quality

Run		1	2	3	4	5
S-BOD 5	(mg/L)	<5	<5	<5	<5	<5
S-TOC	(mg/L)	26	29	31	35	29
SS	(mg/L)	21	21	23	23	22

前述のように、人工廃水を用いた室内実験により、余剰汚泥の3倍量をエステ処理することにより余剰汚泥の発生をゼロにできること、汚泥消滅運転時の処理水TOCやSSは活性汚泥単独運転時に比べ若干上昇するものの、曝気槽のMLSS濃度を高め、負荷を適正にすることにより大幅に抑制できることが確認された。

3.1.2 石油化学工場廃水処理テスト

人工下水を用いた実験において汚泥消滅化が確認できた為、次に実際に石油化学工場から排出される廃水を用い、汚泥消滅化と処理水質について調べた。更に、エステ槽の後に後曝気槽を付加し、エステ処理汚泥に起因するBODやCOD成分を除去することにより本流の活性汚泥の負荷を低減し、処理水質の改善を狙った実験も同時に行った。

1) 実験条件

(1) 実験装置

標準活性汚泥法：曝気槽；40L
 (Run 1) 沈殿槽；8L
 エステプロセス：曝気槽；40L
 (Run 2, 3) 沈殿槽；8L
 エステ槽；2L
 (後曝気槽；2L)

(2) 実験フロー

第5図に示すように、標準活性汚泥法（Run 1）、エステプロセス（Run 2）、及び、処理水質の向上を目的としてエステ槽の後に後曝気槽を付加したRun 3の3系列を運転した。

(3) 汚泥可溶化菌の接種

3.1.1と同様に、エステ槽立上げ時に凍結乾燥した汚泥可溶化菌を接種した。

(4) 運転条件

第3表に運転条件を示す。

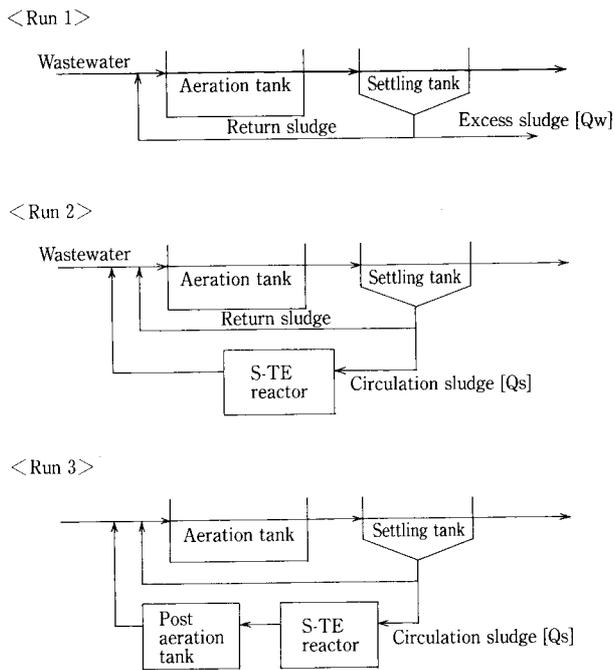
各Run共に、曝気槽は廃水を採取した石油化学工場の実機と同一条件で運転した。

2) 結果

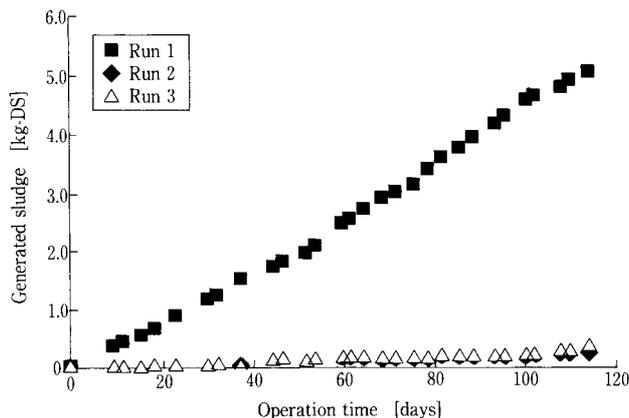
(1) 余剰汚泥発生量

第6図に発生汚泥量の積算量を示す。

標準活性汚泥法（Run 1）では120日間の運転で



第5図 実験フロー
Fig. 5 Experimental flow



第6図 余剰汚泥発生量
Fig. 6 Excess sludge generation

約 5 kg の余剰汚泥が発生したが、エステ槽を付加した Run 2, 3 では、余剰汚泥を引抜くことなく曝気槽の MLSS を標準活性汚泥法と同じ濃度で一定に保持できた。

(2) 処理水質

第4表に各 Run の処理水質を示す。

BOD は全て 5 mg/L 未満となり良好な水質が得られた。一方、TOC は汚泥消滅運転時 (Run 2) 対照系に比べ約 30 % 上昇したが、後曝気槽を設置 (Run 3) することにより改善された (10 % 上昇)。SS も汚泥消滅化運転時に 10~20 % 上昇した。

前述のように、人工廃水や石油化学工場廃水を用

第3表 運転条件

Table 3 Operating condition

Run	1	2	3
Aeration Tank			
BOD-SS load (kg/kg/d)		0.3	
MLSS (mg/L)		3 000	
Post Aeration Tank			
MLSS (mg/L)	—	3 000	—
HRT (d)	—	1	—
S-TE Tank			
Temp. (°C)	—	65	—
HRT (d)	—	1	—
Qs/Qw	—	3	—

第4表 処理水質

Table 4 Comparison of treated water quality

Run	1	2	3
S-BOD (mg/L)	<5	<5	<5
S-TOC (mg/L)	42	55	46
SS (mg/L)	31	37	35

いた室内実験により余剰汚泥ゼロを確認した。今回紹介した廃水以外にもさらに数種の廃水を用いて処理試験を実施したが、全てにおいて余剰汚泥発生ゼロを確認した。

3.2 パイロットテスト

前述のように、室内実験で余剰汚泥の消滅化を確認できた。そこで、次にパイロットテスト装置を現地に持ち込み、実際の負荷変動の下で汚泥消滅が可能か否か、及び、処理水質について検討した。

3.2.1 石油化学工場廃水処理テスト

1) テスト条件

(1) テスト装置

第7図にテスト装置の外観を示す。

テスト装置は、曝気槽 4.5 m³、沈殿槽 0.5 m³、および、エステ槽 0.5 m³ (0.18, 0.36, 0.5 m³ の 3 段階で切替え可) より構成される。装置は 2 系列用意し、一方はエステ槽を運転せず対照系 (標準活性汚泥法) として運転した。

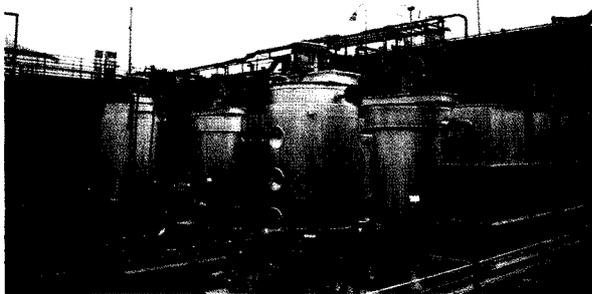
(2) 運転条件

第5表に運転条件を示す。

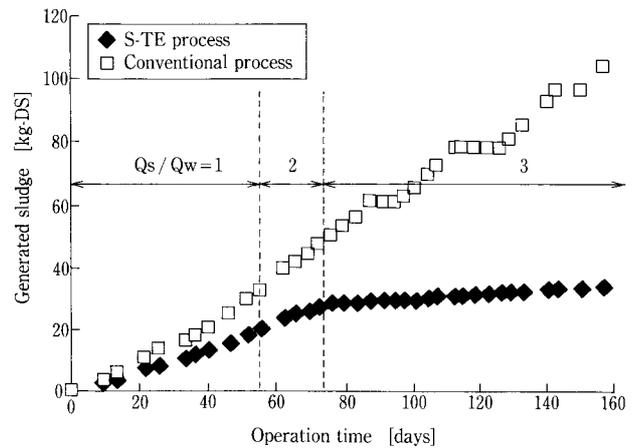
活性汚泥は実機と同一条件になるように運転した。エステ槽は水温 60~70 °C に設定し、滞留時間は 1 日とした。エステ槽で処理する汚泥量は、運転開始後 56 日目まで 1 倍量、56~75 日目まで 2 倍量、75~160 日目まで 3 倍量を処理し余剰汚泥発生量を調べた。

第 5 表 パイロットテスト機運転条件
Table 5 Operating conditions of pilot plant

		Conventional	S-TE PROCESS
Aeration Tank			
BOD-volmetric load	(kg/m ³ /d)	0.8	0.82
BOD-SS load	(kg/kg/d)	0.3	0.32
MLSS	(mg/L)	3 000	
HRT	(d)	2	
S-TE Tank			
Temp.	(°C)	—	60~70
HRT	(d)	—	1
Qs/Qw			0~ 56 days : 1 56~ 75 days : 2 75~160 days : 3



第 7 図 パイロットテスト装置
Fig. 7 Pilot test plant



第 8 図 余剰汚泥発生量
Fig. 8 Excess sludge generation

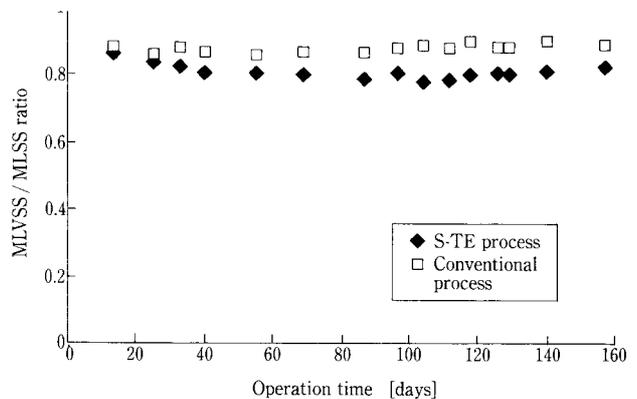
2) 結果

(1) 発生汚泥量

第 8 図に対照系とエステプロセスの余剰汚泥発生量を示す。対照系では160日間に渡る運転で約100 kg-DSの余剰汚泥が発生した。一方、エステプロセスではエステ槽で処理する汚泥量を増加するに従い汚泥発生量も減少し、最終的に3倍量进行处理することにより余剰汚泥の発生量はゼロになった。

(2) 曝気槽活性汚泥の MLVSS/MLSS 比の経日変化

エステプロセスでは余剰汚泥を系外に引抜かないため、系内への無機物の蓄積が懸念される。そこで、対照系とエステプロセスの曝気槽活性汚泥の SS に占める VSS (有機性の SS) の比率を経日的に観察した。第 9 図に示すように、エステプロセスにおいて MLVSS/MLSS 比は徐々に低下したが、約0.8で平衡に達した。従って、余剰汚泥を引抜かないエステプロセスにおいて若干の無機物の蓄積は見られるものの、無制限な蓄積は起こらないと結論した。



第 9 図 MLVSS/MLSS 比の経日変化
Fig. 9 Time course for MLVSS/MLSS ratio of activated sludge in aeration tank

(3) 処理水質

第 6 表に対照系とエステプロセスの処理水質の比較を示す。BOD は両系とも 5 mg/L 未満の良好な水質が得られた。TOC と SS はエステプロセスにおいて若干 (それぞれ対照系の 15 %, 20 % アップ) 上昇した。

3.2.2 化学工場廃水処理テスト

1) テスト条件

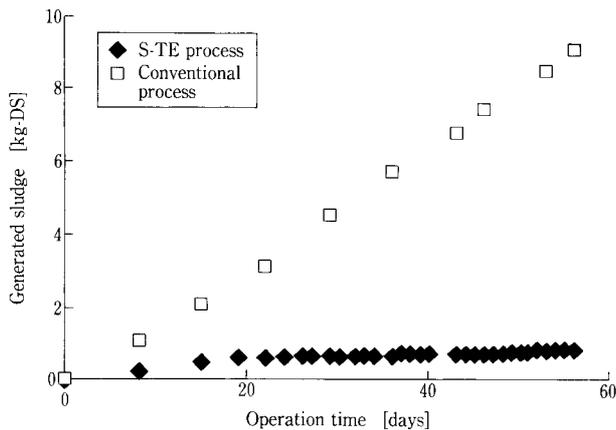
(1) テスト装置

3.2.1で使用した装置と同一のテスト機を使用した。

(2) 運転条件

第7表に運転条件を示す。

曝気槽はテスト装置を設置した工場の実機と同一条件で運転した。エステ槽は温度60~70℃, 好気条件で汚泥滞留時間が1日になるよう運転した。



第10図 余剰汚泥発生量

Fig.10 Excess sludge generation

2) 結果

(1) 発生汚泥量

第10図に積算発生汚泥量を示す。

対照系は50日の運転で約9 kg-DSの余剰汚泥が発生したが、エステプロセスでは余剰汚泥を引抜くことなく曝気槽のMLSSを一定に保持できた。

(2) 処理水質

BODは対照系, エステプロセス共に, 良好な処理水質が得られた。TOCはエステプロセスで若干上昇(15%上昇)した。SSはエステプロセスの方が低かった。

前述のように, 民間工場廃水を対象とした現地でのパイロットテストにおいても余剰汚泥消滅化を実証できた。今回紹介したテスト以外に更に5件の現地パイロットテストを実施したが, 全てにおいて汚泥消滅化を実証できた。

4. 経済性

4.1 算出基準

(1) 設計諸元

- ・余剰汚泥発生量 : 1.2 t-DS/d
- ・エステ処理汚泥量 : 3.6 DS/d
- ・エステ槽投入汚泥濃度 : 1.8 %
- ・エステ槽容量 : 200 m³

(2) ユーティリティー

- ・電気 : 10 円/kW
- ・蒸気 : 2.2 円/kg

第6表 処理水質

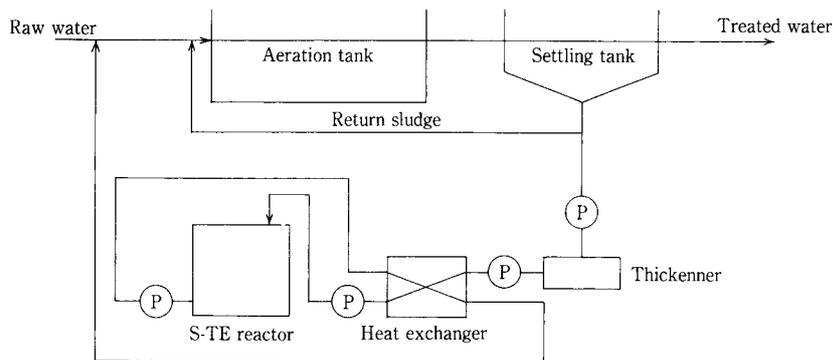
Table 6 Comparison of treated water quality

	Conventional	S-TE PROCESS
S-BOD (mg/L)	<5	<5
S-TOC (mg/L)	38.4	44.2
SS (mg/L)	21.9	26.3

第7表 運転条件

Table 7 Operating conditions

	Conventional	S-TE PROCESS
Aeration Tank		
BOD-volumetric load (kg/m ³ /d)	0.20	0.21
BOD-SS load (kg/kg/d)	0.035	0.037
MLSS (mg/L)	5 500	5 500
S-TE Tank		
Temp. (°C)	—	60~70
HRT (d)	—	1
Qs/Qw	—	3



第11図 エステプロセス概要フロー
Fig.11 Outline of S-TE PROCESS

第 8 表 エステプロセス用役費
Table 8 Operating cost of S-TE PROCESS

Item	Unit cost	Consumption	Total
Electricity	¥ 10/kwh	1 007 kwh/d	¥ 10 070/d
Steam	¥ 2.2/kg	7 680 kg/d	¥ 16 896/d
Total			¥ 26 966/d
Unit operating cost			¥22.5/kg-DS

4.2 装置概略フロー

第11図に装置概略フローを示す。

4.3 運 転 費

第 8 表に余剰汚泥の発生量が1.2 t-DS/d の廃水処理設備にエステプロセスを導入した場合の用役費を示す。1.2 t-DS/d の余剰汚泥を消滅するために、ポンプ等の電気代として約10 000 円/d, エステ槽の加温蒸気代として約17 000 円/d の計27 000 円/d が必要となる。

一方、従来通り余剰汚泥を脱水して85 %含水ケーキとして搬出する場合、搬出量は 8 m³/d となる。搬出費を12 000 円/m³ とし、これに脱水に要する凝集剤代と電力費を加算すると、120 000 円/d となる。

従って、エステプロセスを導入することにより汚泥処理費用を従来の1/4に削減できる。

む す び

数種類の工場廃水を用いた室内実験, 並びに, 6カ所の工場での現地パイロットテストにおいて汚泥消滅化を実証した。

エステプロセスは以下の特長を有する。

(1) ゼロディスチャージ

余剰汚泥の発生がゼロになる。

(2) 短時間での立上げが可能

汚泥可溶性菌の増殖と汚泥可溶性酵素生産に最適な装置設計により1日で装置立上げが可能である。

(3) 安価な運転費

汚泥の可溶性に細菌を用いるため、運転費が安価である。従来の脱水・

搬出する処理方法に比べ処理費用が1/4から1/3に削減できる。

(4) 簡単な維持管理

エステ槽内の温度を60~70℃に保持し, 好気条件に保つ以外, 面倒な維持・管理は不要である(汚泥管理は不要)。

(5) 環境と調和したプロセス

エステプロセスは化学薬品を使用せず, 自然界に生存する安全な微生物を使用するため, 環境に優しいプロセスである。

[参考文献]

- 1) 再生と利用, Vol.22, No.83 (1999), p.33
- 2) 環境技術, Vol.28, No.8 (1999)

連絡先

赤 司 昭 技術開発本部
(医学博士) 研究開発部
第1研究室
主任研究員
T E L 078 - 992 - 6525
F A X 078 - 992 - 6504
E-mail a.akashi@pantec.co.jp

塩 田 憲 明 技術開発本部
(農学博士) 研究開発部
第1研究室
T E L 078 - 992 - 6525
F A X 078 - 992 - 6504
E-mail n.shiota@pantec.co.jp

長谷川 進 技術開発本部
(工学博士, 技術士・水道部門) 研究開発部
第1研究室
主任研究員
T E L 078 - 992 - 6525
F A X 078 - 992 - 6504
E-mail s.hasegawa@pantec.co.jp

那 須 潔 技術開発本部
研究開発部
第1研究室
次席研究員
T E L 078 - 992 - 6525
F A X 078 - 992 - 6504
E-mail k.nasu@pantec.co.jp

埋立地浸出水 RO 膜濃縮水の処理技術 (その3)

Handling Technology of Concentrate from Reverse Osmosis System for Landfill Leachate Treatment (No. 3)



(環)製品開発室
小林 俊幸
Toshiyuki Kobayashi
牛越 健一
Kenichi Ushikoshi

埋立地浸出水の RO 膜処理装置から排出される濃縮水の処理方法の 1 つに、濃縮水を飛灰セメント固化の混練水に利用する方法がある。本報では、大型の埋立模型槽を用いて、固化物の長期安定性と、埋立固化物の浸出水水質に及ぼす影響について検討を行った。実験の結果、埋立 1 年後の固化物の物理・化学的特性は安定しており、また埋立固化物による浸出水の塩類濃度の上昇は小さいことがわかった。

A high salinity concentrate stream is generated by RO membrane facilities for landfill leachate treatment. We have been investigating a handling method of concentrate which used concentrate as mixing water for fly ash solidification process. In this study, we have been investigating a long term stability of solidified products for the influence on quality of leachate caused by dumped solidified products under imitate landfilling condition using large-sized lysimeters. As a result, we have found that physical and chemical properties of solidified products mixed with concentrate after 1 year in the lysimeters were stable and an increasing salinity of leachate caused by them was hardly observed.

Key Words :

浸 出 水
R O 膜
濃 縮 水
セメント固化

Leachate
Reverse Osmosis Membrane
Concentrate
Solidification by Cement

まえがき

焼却残渣主体の埋立地からの浸出水には、高濃度の無機塩類、また難分解性物質やダイオキシン類などの微量環境汚染物質が含まれており、逆浸透 (RO) 膜法や電気透析法などの膜を用いた処理法が検討され、実用化されている。当社の「DT モジュールシステム」は、RO 膜を用いた次世代型の浸出水処理方式であり、国内では現在 1 基が稼働中であり、1 基が建設中である (1999 年 12 月現在)。前報にお

いて、膜処理に伴って発生する濃縮水の処理方法の 1 つとして、濃縮水を飛灰セメント固化処理の混練水へ有効利用する方法を提案し、固化物の物理・溶出特性について検討を行った¹⁾。その結果、従来の水道水などを混練水とした固化物の特性と比較しても劣ることなく、安全に埋立処分することが可能であると期待された。本報では、固化物を埋立てた場合の長期安定性や、浸出水水質に及ぼす影響について検討を行い、若干の知見が得られたので報告する。

1. 実験概要

1.1 飛灰のセメント固化処理

第1図に濃縮水を混練水として用いた飛灰のセメント固化処理フローを示す。膜処理によって発生した濃縮水は、飛灰のセメント固化処理の際に添加される混練水として利用される。清掃工場から排出された飛灰は、有害な重金属類などを高濃度に含んでいるため特別管理一般廃棄物に指定されており、無害安定化処理を施した後、最終処分することを法律で義務づけられている。セメント固化法は、法律で定められている4つの無害安定化処理方法の1つであり、薬剤処理法と併用するなどして清掃工場でも広く採用されている。

1.2 実験目的

前報までにおいて、実験室内で養生を行った固化物の物理・溶出特性からみた安定性について検討を行い、安全に埋立処分できることが期待できた^{1,2)}。そこで、本実験では埋立地の環境を模擬した大型の模型槽を用いて、固化物を埋立処分した場合の長期安定性と、浸出水水質に及ぼす影響について検討を行うことを実験の目的とした。

1.3 埋立模型槽の概要

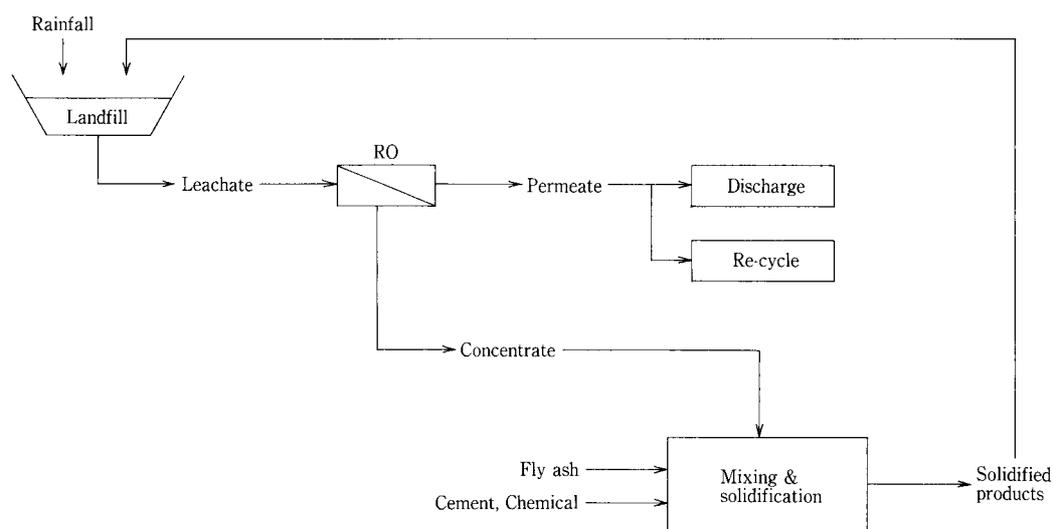
埋立模型槽（以下、埋立槽と呼ぶ）は直径30 cm、高さ6 mの塩化ビニル製のパイプであり、福岡県北九州市の福岡大学資源循環・環境制御システム研究所内に埋立条件の異なる8本が設置されている。埋立槽の上部は解放されており、自然降雨条件のもと実験を行っている。埋立槽の底部には、浸出水を

貯留するタンクを設置し、高さ1 m間隔に槽内のガスと浸透水を採取できるサンプリング孔を設置している。埋立槽には、1998年8月に廃棄物を埋立て、実験を開始した。第1表に埋立てた廃棄物の充填条件を示す。埋立槽には、固化物と調整ごみ（焼却灰、不燃性破碎ごみ、都市ごみコンポストを混合し調整したもの）を交互に7層埋立てた。調整ごみの質による固化物の長期安定性への影響について検討を行うため、調整ごみの質を2種類とした。第2図に廃棄物の埋立位置を示す。A-1、B-1槽には水道水を混練水として用いた固化物（以下、水道水固化物と呼ぶ）を、その他の槽には濃縮水を混練水として用いた固化物（以下、濃縮水固化物と呼ぶ）を埋立てた。

1.4 試料の性状

固化物の形状は、直径数 cmの粒状のものと、圧縮強度試験用の直径5 cm、高さ10 cmの供試体の2種類とした。飛灰は、重金属類の溶出を抑制するための前処理（エージング）として、飛灰と水を混練後、1日間大気中に放置した。飛灰、セメント及び混練水の配合は重量比で7:3:4.2とし、各試料をミキサーで混練後、7日間気中養生を行った。

第2表に固化物を作成するために用いた飛灰と濃縮水、また水道水固化物と濃縮水固化物、A、B槽それぞれに埋立てた調整ごみ（高さ3 mの位置からサンプリングしたもの）の含有量及び溶出試験結果を示す。飛灰は、ストーカ炉タイプの焼却炉において、電気集塵機で捕集されたものである。排ガス



第1図 濃縮水を用いた飛灰セメント固化処理フロー

Fig. 1 Flow diagram for treatment of fly ash solidification with cement using concentrate as mixing water

第 1 表 埋立廃棄物の充填条件
Table 1 Filling conditions

Lysimeter	A-1	A-2~4	B-1	B-2~4
Mixing Water of Fly Ash Cement Block	Tap Water	Concentrate	Tap Water	Concentrate
Adjusted Waste Ratio	Bottom Ash: Shredded Incombustible Solid Waste =15:1		Bottom Ash: Shredded Incombustible Solid Waste: Garbage Compost=30:1:1	
Volume of Landfilled Waste	m ³	0.419		
Weight of Adjusted Waste	kg	313		
Weight of Fly Ash Cement Block	kg	106		
Density	ton/m ³	1.0		

処理方式は乾式である。濃縮水は、一般廃棄物最終処分場の埋立地浸出水を RO 膜処理装置で約20倍に濃縮したものである。濃縮水固化物は、水道水固化物に比べて Cl⁻ 溶出濃度が約15%高いが、その他の成分の濃度には差はみられない。重金属類の Pb, Cd には埋立基準値 (<0.3 mg/l) が設けられており、両固化物ともこの基準を満足していた。

1.5 実験方法

埋立槽からの浸出水は定期的にサンプリングを行い、水量を測定し、有機物、無機塩類、重金属類濃度などを分析した。また、埋立1年経過後に、A-2, B-2 槽を解体し、槽内から固化物、調整ごみを回収し、圧縮強度試験、溶出試験を行った。圧縮強度試験方法は JIS A 1108, 溶出試験方法は環告13号法に準拠した。

2. 実験結果及び考察

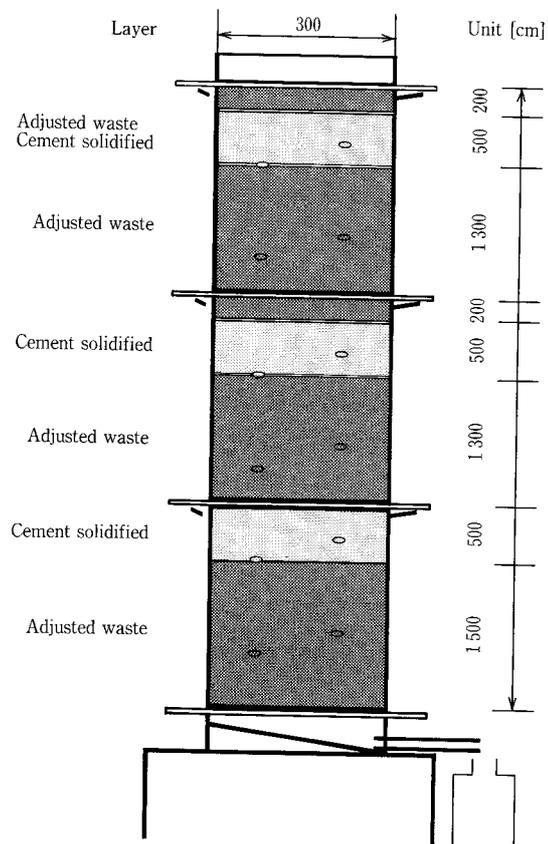
2.1 降水量と浸出水量

第3図に累積降水量と浸出水量の経時変化を示す。1998年8月19日に廃棄物を埋立て、56日後(10月中旬)に初めて浸出水を確認した。その後、降雨量の少ない時期が続いたため(平年降雨量の約6割)、翌年の2月に1槽あたり17.2 l の人工降水を行った。現在457日後において、累積浸出水量は64~69 l (6槽平均66.5 l) であり、累積降水量169 l に対して浸出率は約40%となっている。埋立槽の構造上、表流水としての流出がないため、60%の水分は埋立廃棄物の表層から蒸発したと考えられる。

2.2 浸出水中の汚濁物質濃度

1) pH, T-N, TOC

第4図(a)~(c)にそれぞれ浸出水の pH, T-N, TOC 濃度の経時変化を示す。pH は、コン

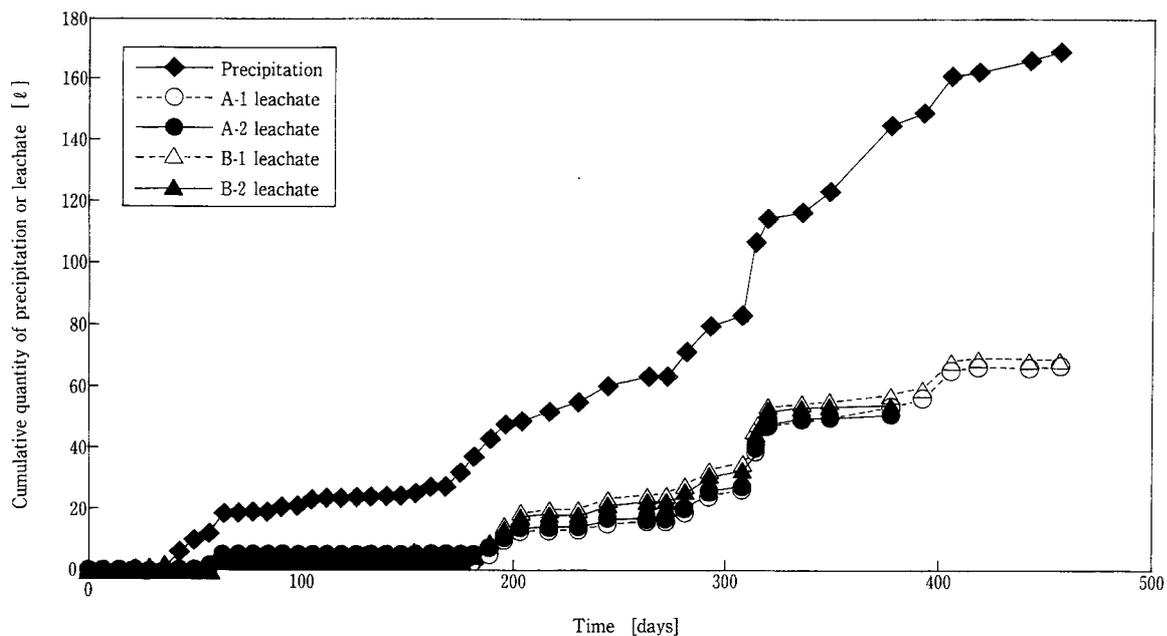


第2図 廃棄物の埋立位置
Fig. 2 Filling position of wastes

ポストが埋立ててある B 槽の埋立初期においては約10と高く、その後は減少傾向を示し、アルカリ域から中性域へと移行している。A 槽は B 槽と比べて pH は低く、埋立初期は 8~9 であったが、現在では B 槽と同じくほぼ 7 付近で安定している。320 日後において、pH は一時的に上昇

第 2 表 埋立廃棄物の性状
Table 2 Quality of materials

Parameter	Fly Ash	Concentrate	Cement Solidified by Tap Water	Cement Solidified by Concentrate	Adjusted Waste (A-Lysi, 3 m)	Adjusted Waste (B-Lysi, 3 m)
Component						
Ca (%)	18.6	—	23.3	22.9	—	—
Na (%)	3.8	—	1.69	1.98	—	—
Cl (%)	15.9	—	11.0	11.0	—	—
Pb (mg/kg)	1 970	—	845	792	—	—
Cd (mg/kg)	131	—	50	46	—	—
Concentration of Eluate						
pH (-)	12.5	6.2	12.5	12.4	12.4	12.4
COD _{Mn} (mg/l)	—	212	<1.0	2.4	85.7	101
T-N (mg/l)	—	315	<1.0	<1.0	12.9	14.8
Ca ²⁺ (mg/l)	8 660	10 840	1 680	1 670	2 270	1 440
Na ⁺ (mg/l)	3 310	22 800	1 360	1 640	517	331
Cl ⁻ (mg/l)	15 800	52 600	4 620	5 320	3 560	2 000
Pb (mg/l)	50.2	0.06	0.13	0.14	0.51	0.41
Cd (mg/l)	<0.05	<0.05	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10



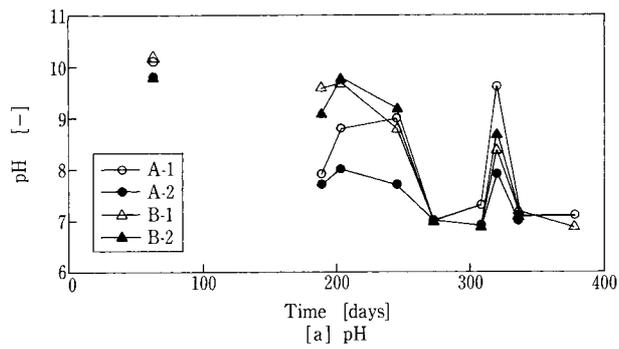
第 3 図 累積降水量と浸出水量
Fig. 3 Cumulative quantity of precipitation or leachate

しているが、これは大雨により槽内のアルカリ成分が多量に洗い出されたためと考えられる。T-N、TOC 濃度については、各槽間に顕著な差はみられず、濃縮水固化物の埋立てによる影響はみられない。T-N については上昇から安定傾向、TOC については減少傾向を示している。

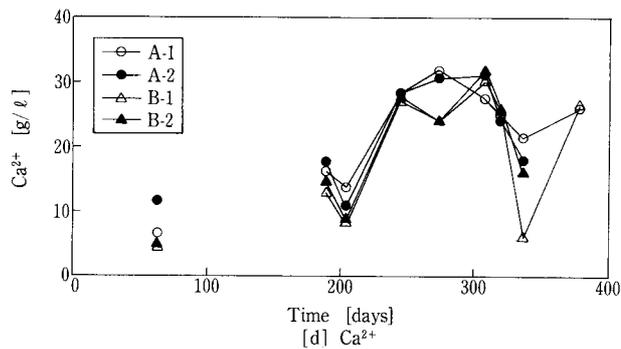
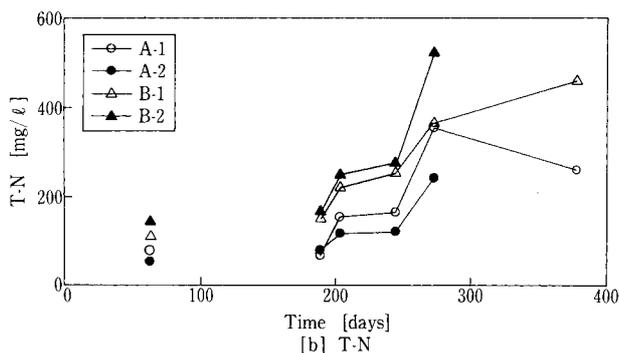
2) 無機塩類

第 4 図 (d), (e) にそれぞれ浸出水の Ca²⁺, Cl⁻ 濃度の経時変化を示す。すべての槽において

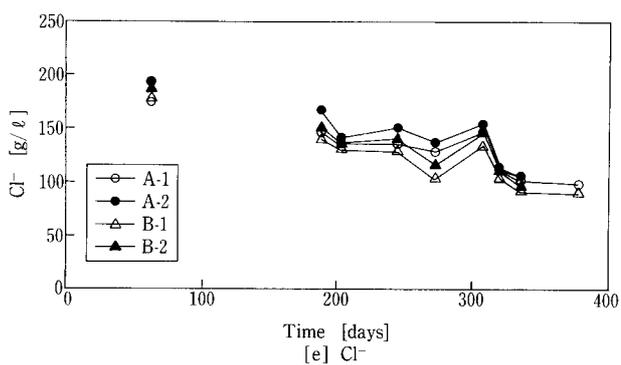
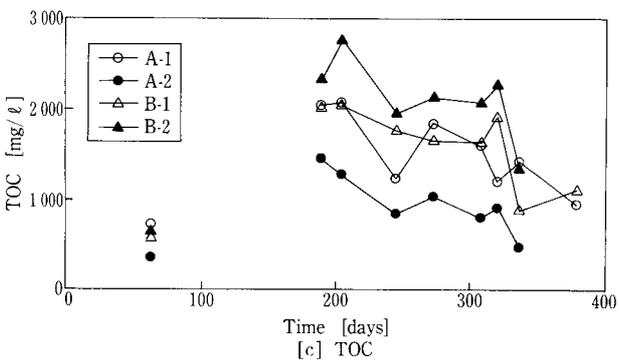
Ca²⁺, Cl⁻ ともに濃度は非常に高く、埋立初期ではそれぞれ 7 g/l, 180 g/l, 380 日後においても 30 g/l, 110 g/l であった。Ca²⁺ 濃度は、サンプリング日によってばらつきが大きく、降雨の影響を受けやすいことがわかるが、全体的には上昇傾向から最近ではほぼ安定している傾向にある。一方、Cl⁻ 濃度はゆるやかな減少傾向にある。水道水固化物を埋立てた槽 (A-1, B-1 槽) と濃縮水固化物を埋立てた槽 (A-2, B-2 槽) を比較し



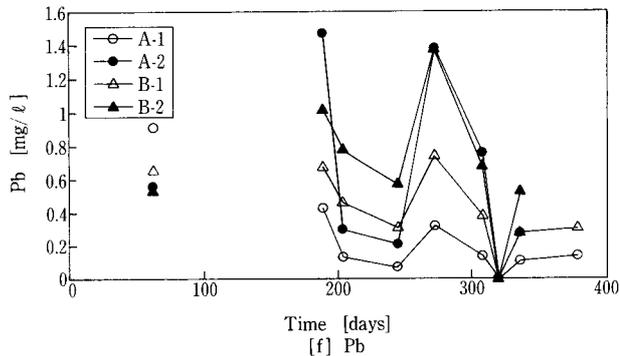
(a) pH

(d) Ca²⁺

(b) T-N

(e) Cl⁻

(c) TOC



(f) Pb

第4図 浸出水の水質
Fig. 4 Quality of leachate

てみると、Ca²⁺については、第2表の水道水、濃縮水固化物の溶出濃度差がないことから明らかな通り、顕著な差はみられない。Cl⁻濃度は、250日後においてA-2、B-2槽はA-1、B-1槽と比較して約10%高かったが、340日後ではA-1槽が103 g/l、A-2槽が107 g/lと、増減率は約5%まで低下している。

第5図にCl⁻の累積流出率の経時変化を示す。流出率とは、埋立前の廃棄物の可能溶出量（埋立物重量に溶出濃度を乗じた量）に対する浸出水と

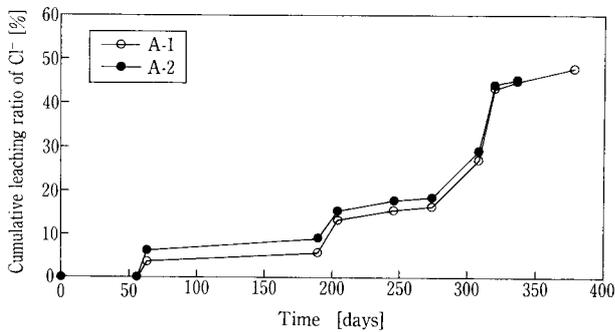
しての溶出量の割合を示す。埋立1年後の累積流出率はA-1、A-2槽とも約50%となっている。A-1槽の流出率に対するA-2槽の増減率は、310日後あたりまでは約10%であったが、その後は数%まで低下していることがわかる。埋立前の固化物の溶出試験結果では、濃縮水固化物のCl⁻濃度は濃縮水固化物に比べて15%ほど高くなっていた。埋立槽からの浸出水の濃度差は、これより小さくなっている。これは、浸透水中のCl⁻濃度は非常に高く、埋立槽内は平衡濃度に達してお

り、溶出試験で得られた結果よりも差が生じなかったと考えられる。

3) 重金属類

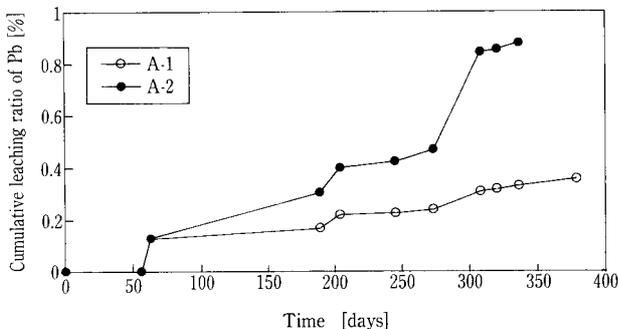
第4図(f)に浸出水のPb濃度の経時変化を示す。Pb濃度はばらつきが大きく、降雨による影響を強く受けていると考えられる。埋立前の固化物は、埋立基準値0.3 mg/lを満足していたが、浸出水中のPb濃度はこの値を超えることが多かった。これは、埋立廃棄物量に対して少量の雨水で洗い出されたため(降水量(ℓ)/埋立廃棄物量(kg)=0.4)、濃度が高くなったこと、浸出水の塩類濃度が通常の埋立地浸出水と比べて非常に高いこと、また調整ごみ中の焼却灰からも多くのPbが流出したことが関与しているものと考えられる。

第6図にPbの累積流出率の経時変化を示す。A-1とA-2槽を比較すると、340日後で約0.5%の開きがあるが、A-2槽は270~310日後にかけて非常に高い伸びを示している。これは、6月下旬に九州北部地方をおそった記録的な大雨によって、特異的な洗い出しが起こったためと考えられる。しかし、流出率は両槽とも1%以下と非常に低く、槽内でPbは不溶化、安定化していると思われた。



第5図 Cl⁻累積流出率

Fig. 5 Cumulative leaching ratio of Cl⁻



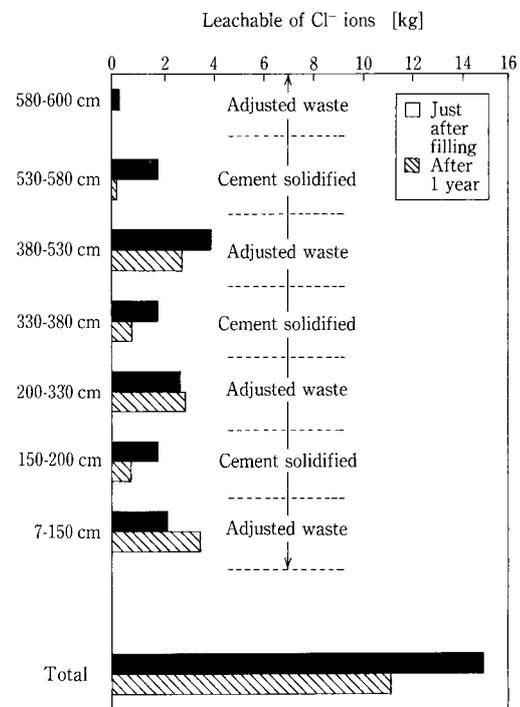
第6図 Pb累積流出率

Fig. 6 Cumulative leaching ratio of Pb

2.3 埋立1年後の固化物の溶出特性

第3表に、埋立1年後に埋立槽(A-2, B-2槽)の上, 中, 下層から回収した固化物の溶出試験結果を示す。pHは、上, 中, 下層から回収した固化物すべてで約12と高く、埋立前の固化物と比較しても0.5程度の低下にとどまった。また、フェノールフタレイン溶液を用いて中性化深さを測定した結果、固化物の内部、表面ともほとんど中性化が進んでいないことがわかった。無機塩類は、上, 中, 下層の順に濃度が高くなっており、降雨によって上層から洗い出されていることがわかる。重金属類は、ほとんどの固化物の溶出濃度は定量下限値以下であり、固化物は不溶化、安定化していることがわかった。

第7図に、A-2槽の埋立1年後の固化物、調整ごみの溶出試験結果から算出した埋立高さ毎のCl⁻の可能溶出量を示す。固化物層と調整ごみ層の、埋立前後の可能溶出量の低下率を比較してみると、固化物層の下層(高さ150-200 cm)においては約60%低下しているのに対し、調整ごみ層の最下層(7-150 cm)では埋立前と比べて可能溶出量は増加した。これは、Cl⁻は含有量の高い固化物から溶出し始め、槽内の浸透水中のCl⁻濃度は高いために、下層の調整ごみ層からCl⁻は溶出しにくくなり、逆に焼却灰の表面などにCl⁻が付着したためと考えられた。



第7図 埋立前後のCl⁻可能溶出量の変化

Fig. 7 Change of leachable Cl⁻ ions just before after filling after 1 year

第3表 埋立固化物の溶出試験結果

Table 3 Results of leaching tests on solidified block with cement

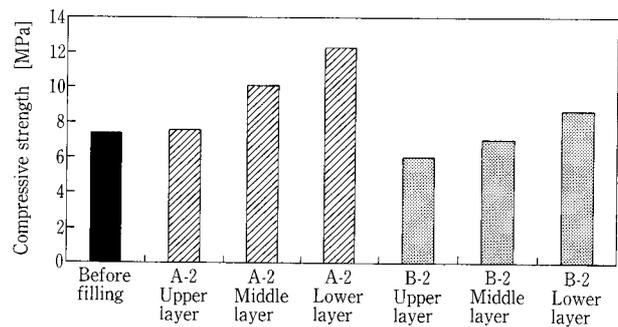
Lysimeter Layer	A-2			B-2		
	Upper	Middle	Lower	Upper	Middle	Lower
pH (-)	12.1	11.9	12.1	12.0	11.9	12.0
EC (S/m)	0.26	0.73	0.73	0.17	0.40	0.53
T-N (mg/l)	<1.0	3.8	2.5	1.0	4.6	4.5
Ca ²⁺ (mg/l)	512	1 270	1 260	335	804	867
Na ⁺ (mg/l)	74.0	389	440	45.5	149	286
Cl ⁻ (mg/l)	582	2 330	2 210	312	1 100	1 570
Pb (mg/l)	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02	<0.01
Cd (mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

2.4 埋立1年後の固化物の圧縮強度

第8図に、埋立前と埋立1年後に上、中、下層から回収した固化物の圧縮強度試験結果を示す。A-2、B-2槽とも上、中、下層の順に圧縮強度が高くなっている。これは第3表の溶出試験結果より明らかな通り、上層ほど降雨によって固化物中のCa成分が洗い出され、強度が低下するためと考えられる。加えて、表層付近は湿潤、乾燥状態が繰り返されるため、この条件も強度を低下させる要因となったと思われる。また、A槽よりもB槽中の固化物の強度が低くなっているが、これはB槽に埋立てられた調整ごみ中のコンポストから溶出した有機成分の影響を受けたためと思われる。ただし、産業廃棄物のセメント固化物の圧縮強度基準値は0.98 MPaであり、これを参考にすると十分に強度は高いと言える。

むすび

浸出水のRO膜濃縮水の処理法の1つである、濃縮水を飛灰セメント固化処理の混練水へ利用する方法について、固化物の長期安定性と埋立てた固化物の浸出水水質に及ぼす影響について調査することにより、本方法の安全性について検討を行った。実験の結果、埋立1年後の固化物からの重金属類などの溶出特性、圧縮強度は非常に安定した状態であることがわかった。また、浸出水水質に及ぼす影響については、埋立初期においてCl⁻濃度が水道水固化物を埋立てた場合に比べて10%程度高くなること



第8図 圧縮強度試験結果
Fig. 8 Results of compressive strength tests

があったが、1年後においてはその差は非常に小さくなっている。これより、濃縮水固化物を埋立した場合においても、浸出水水質は従来に比べても問題となる差はなく、浸出水処理にもほとんど影響を与えることはないと推察された。

最後に、廃棄物の埋立、回収作業に際し、多大なご協力をいただきました福岡大学水理衛生工学実験室の皆様へ厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) 小林俊幸ほか：神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1999), p.61.
- 2) 小林俊幸ほか：浸出水膜濃縮水の飛灰セメント固化混練水への有効利用(その2), 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, (1998), p.831.

連絡先

小林 俊 幸 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078 - 992 - 6532
FAX 078 - 992 - 6503
E-mail ty.kobayashi@pantec.co.jp

牛 越 健 一 環境装置事業部
(技術士・水道部門) 製品開発室
担当部長
TEL 078 - 992 - 6532
FAX 078 - 992 - 6503
E-mail k.ushikoshi@pantec.co.jp

振動型膜分離装置による高濃縮操作

High concentration operation procedure using Vibratory Shear Enhanced Processing Membrane Filtration machine



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

振動型膜分離装置は独自の振動機構により高濃縮操作が可能であるが、操作条件やスラリーの物性によって、時として膜モジュール内の流路の閉塞が起こる。そこで適切な操作条件を見出すために、操作圧力とケーキの発生の関係、および濃縮液の膜面流速と膜モジュール内の流路の閉塞の関係の検討を行った。操作圧力を限界透過流束に達する圧力以上に上昇させると、膜表面で溶質がケーキ化するために有効膜面積が減少し、圧力の上昇とともに透過流速が低下することが分かった。しかしながら、ケーキが発生する圧力は従来のクロスフロー方式と比較して高圧力であり、限界透過流束以下で操作を行うことにより、ケーキの発生を防止しながら、クロスフロー方式と比較して、高透過流束での操作が可能である。また溶液の粘性係数の上昇とともに膜面流速も上昇させる必要があることが分かった。しかしながら、その流速は0.2 m/s程度と小さく、1～3 m/sの膜面流速を必要とする従来のクロスフロー方式と比較して1オーダー低い流速であり、振動型膜分離装置では高濃縮操作を高効率に行えることが確認された。

It is possible to conduct high concentration operation using Vibratory Shear Enhanced Processing by its original vibration mechanism, but the flow path in the membrane module is sometimes plugged by solids, which depend on the operating condition such as shear rate and properties of slurry. Therefore, both the relationship between operating condition such as pressure and cake formation, and the relationship between fluid velocity on the membrane surface and plugging of slurry in the membrane module were investigated in order to find out a proper operating condition. When operating pressure increases over the pressure where permeate flux reaches limiting flux, the effective membrane area decreases because solids become cake on the membrane surface, and permeate flux decreases against pressure due to the restriction of gel layer. However, the pressure, where cake generates, is high compared with that of conventional cross-flow system, and therefore it is possible not only to prevent cake formation on the membrane surface but also to operate with high permeate flux compared with the conventional cross-flow system if the operation is conducted under the pressure where permeate flux reaches limiting flux. Also it is found that increasing of velocity on the membrane surface with viscosity of solution is necessary. However, maximum velocity is approximately 0.2 m/s for VSEP, and the value is small enough compared with that of conventional cross-flow system where 1～3 m/s of cross-flow velocity is usually used. Thus, it was confirmed that concentrating operation to high concentration becomes very efficiency using VSEP.

Key Words :

膜 分 離
振 動
せん断速度
高濃縮操作
ス ラ ッ ジ
チキソトロピー

Membrane separation (filtration)
Vibration
Shear rate
High concentration
Sludge
Thixotropy

まえがき

膜分離法にて濃縮操作を行う際、膜表面への溶質の物質移動が起こり、膜表面の溶質濃度がバルクの濃度よりも高くなる濃度分極現象が起こる。¹⁾ 溶質が固形物の場合、濃度分極により膜面の固形物濃度がある濃度以上に上昇すると、ケーキやゲルが発生・成長する。従来のクロスフロー方式の膜分離装置では、できるだけ低流量で濃縮液の膜面流速を大きくするために、膜モジュール内の濃縮液の流路は非常に狭くなっている。このため、ケーキやゲルが発生すると直ちに流路が閉塞する。また、従来のクロスフロー方式では膜表面の流体に与えることのできるせん断力が小さく、濃度分極現象を低減することができない（膜表面の固形物濃度を低くすることができない）ため、ケーキやゲルが発生する限界のバルク濃度や圧力が低く、高濃度までの濃縮を行うことができない。

振動型膜分離装置は独自の振動機構^{2,3)}により膜表面に従来のクロスフロー方式と比較して大きなせん断力を発生させることができるため、濃度分極をクロスフロー方式と比較して低減することができ、高濃縮操作が可能である。¹⁾ また膜表面のせん断力は、膜の振動により発生しているため、せん断力を発生させるために濃縮液を高速で流通させる必要がなく低流量での処理が可能であり、ワンパスでの高濃縮操作が可能となっている。しかしながら、振動型膜分離装置でも濃度分極を完全に防止することはできないため、従来のクロスフロー方式よりも値は高いが、ある濃度、圧力以上で濃縮を行うとケーキやゲルが発生する。また高速で濃縮液を流通させる必要はないが、溶液の濃度あるいは粘性係数に対して一定以上の流量を確保していないと、高濃度の溶液が膜モジュール内の一定の場所に滞留しケーキやゲルが発生する。そのため、操作条件を最適化していないと、振動型膜分離装置でも膜モジュール閉塞の危険性がある。

膜分離装置で高濃縮を行う際、膜モジュールの流

路を閉塞させない条件を見出し、適切な操作条件で濃縮操作を行う必要がある。本稿では、振動型膜分離装置を使用して高濃縮操作を行う際に、膜モジュール内の流路の閉塞を起こさずに効率よく高濃縮操作を行うための条件の探索を目的として、圧力、膜面流速の操作条件の最適値について、浄水スラッジをサンプルとして検討を行った結果を報告する。

1. 閉塞防止運転方法について

振動型膜分離装置の膜モジュール内で固形物による閉塞を防止する方法としては、次の二つの方法が考えられる。

- 1) モーター負荷による制御
- 2) 濃縮液流量による制御

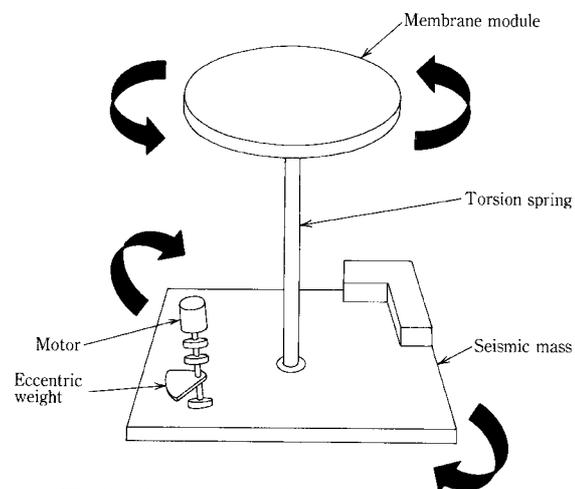
次に、それぞれの方法について述べる。

- 1) モーター負荷による制御

振動型膜分離装置では第1図に示すような振動機構により膜を水平方向に振動させる。³⁾ この時、装置の共振時の固有振動数は次式で表される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{B} \right)} \quad (1)$$

ここで、 ν = 振動周波数 [Hz]、 A = サイズミックマスの慣性モーメント [kg/m^2]、 B = 膜モジュール



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

ルの慣性モーメント $[kg/m^2]$, $k =$ トーションスプリングのバネ定数 $[Hz^2 \cdot m^2/kg]$ であり, バネ定数 k は トーションスプリングの材質と形状から決定される。

通常, 膜モジュール内で流路の閉塞が発生すると固形物の増加により膜モジュール重量が増加し, 膜モジュールの重量増加に伴い膜モジュールの慣性モーメントが増加する。第1式から分かるように, 膜モジュールの慣性モーメントが大きくなると共振周波数が低下するため, 膜モジュールの振幅が大きくなる。この時, モーターに流れる電流値が増加するため, モーターの負荷が上昇する。従って, 閉塞とモーターの負荷の関係を把握しておけば, 膜モジュール内に堆積しているスラリーの排出タイミングを特定できる。しかしこの方法では閉塞により膜モジュールの重量が増加する溶液, つまり固形物の比重が水よりも大きいものにしか適用できない。このため, ある種のラテックスや炭酸カルシウムのように比重が水よりも大きな固形物を含む溶液にしか適用できないため, 汎用性に欠ける。

2) 濃縮液流量による制御

膜モジュールの閉塞が発生すると, 膜モジュール内の流路が固形分の堆積により狭くなり, 流量が低下する, あるいは膜モジュール入り口と出口の圧力損失が大きくなる。従って, 濃縮液の出口流量, あるいは膜モジュールの圧力損失を監視しておき, あらかじめ決定しておいた閉塞を防止できる濃縮液流量を保つように制御を行うことにより膜モジュールの閉塞を防止できると考えられる。この方法では, あらかじめ閉塞と濃縮液流量の関係を溶液に依存しない一般的な形で把握しておけば, 実機で閉塞に関するデータを取る必要がなく1)の方法よりも安全かつ実用的である。よって, 膜モジュールの閉塞防止運転方法に関して, 本テストでは2)の方法についてのデータを測定した。

2. テスト方法

テストでは, 操作圧力とケーキ形成の関係, 濃縮液流量と膜モジュールの閉塞の関係について検討を行った。操作圧力とケーキ形成の関係については Series L を使用してテストを行った。また濃縮液流量と閉塞の関係については Series P, Series i を使用してテストを行った。次にそれぞれのテスト条件について述べる。

2.1 テストフロー

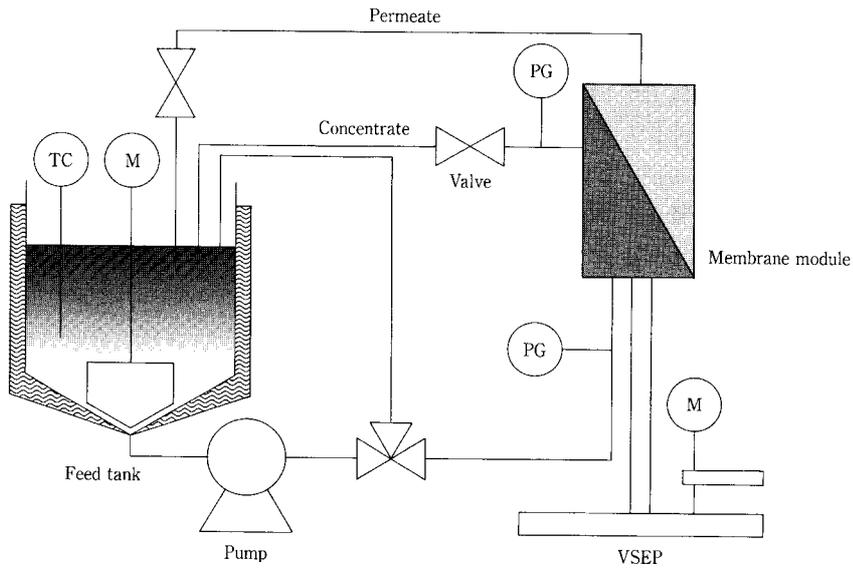
第2図に Series L, Series P でのテストフロー, 第3図に Series i でのテストフローを示す。第1表にテストで使用した Series L, Series P, Series i それぞれの装置の仕様を示す。

すべてのテストは透過液, 濃縮液ともにタンクに戻し循環させる全循環方式で行った。膜モジュール入口圧力及び入口流量はポンプ出口に設置した圧力調整弁で調整し, 出口圧力及び出口流量はポンプ出口に設置したボールバルブで調整を行った。第2図に示した Series L, Series P でのテストでは膜モジュール入口, 出口配管上に圧力計を設け, 圧力の測定を行った。また第3図に示した Series i でのテストでは透過液の流量が大きく, 透過液の圧力が無視できないため, 透過液の圧力の測定を行うために透過液配管上にも圧力計を設置した。Series L, Series P の操作圧力は膜モジュール入口と出口の平均値とし, Series i の操作圧力は膜モジュール入口と出口の平均値から透過液の圧力を引いた値とした。また, Series L, Series P でのテストでは, 透過液流量及び濃縮液流量はメスシリンダーに一定量の液体が溜まる時間を測定し流量を算出したが, Series i では透過液及び濃縮液配管上に流量計を設置し流量の測定を行った。また原液タンク内の原液の温度を一定に保つため, 原液タンクをウォータージャケットで保温しており, 原液タンク内の溶液の温度を測定し操作温度とした。

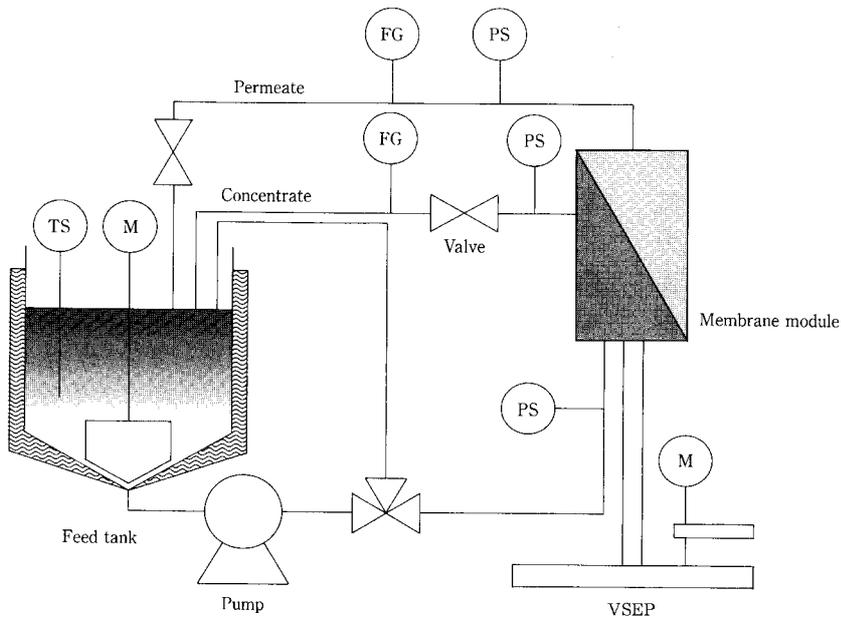
第1表 振動型膜分離装置の仕様

Table 1 Specifications of Vibratory Shear Enhanced Processing

VSEP	Membrane area [m ²]	Number of membranes	Vibration Motor [kW]	Pump capacity [m ³ /hr]	Tank [ℓ]
Series L	0.045	1 (0.045 m ²)	2.2	0.6	50
Series P	1.07	22 (0.049 m ²)	2.2	0.6	50
Series i	13.3	98 (0.136 m ²)	5.5	4	500



第2図 Series L, Series P テストフロー
 Fig. 2 Block flow diagrams for VSEP Series L and Series P test



第3図 Series i テストフロー
 Fig. 3 Block flow diagrams for VSEP Series i test

第2表 使用膜の仕様
 Table 2 Specifications of membranes

VSEP	Material/Backing	Membrane Class	Temperature [°C]	Pressure [MPa]	pH
Series L	PES/PE	UF2 000 MWCO	90	1.0	1~13
Series P	PES/PP	UF4 000 MWCO	90	1.0	1~14
Series i	PA/PS	UF8 000 MWCO	50	4.0	2~11

PES: Polyethersulfone, PE: Polyester, PP: Polypropylene, PA: Polyamide, PS: Polysulfone

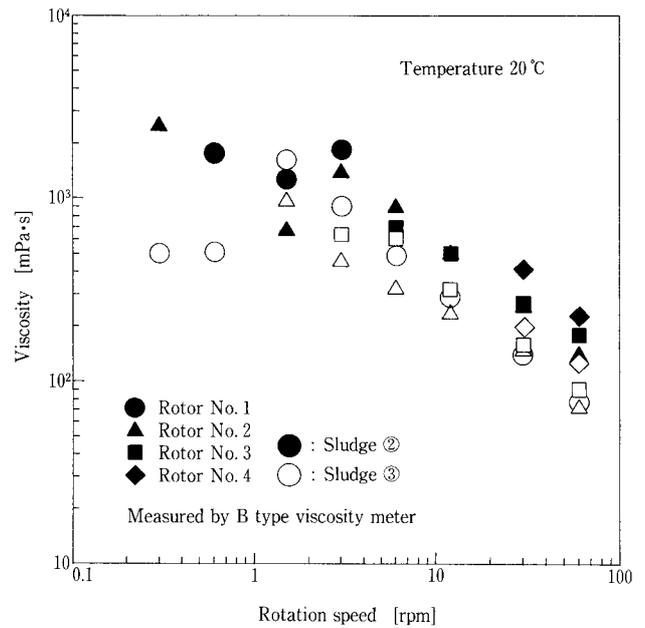
2.2 使用膜

テストで使用した膜の仕様を第2表に示す。本テストでは Series L, Series P, Series i ではそれぞれ異なる膜を使用した。それぞれのテストで異なる膜を使用したのは、本テストの目的を、最適膜の探索ではなく、ケーキを形成しない操作条件及び実機の膜モジュールが閉塞しない操作条件の探索としたためである。

2.3 サンプル

サンプルとして4種類の浄水スラッジを使用した。サンプルの性状を第3表に示す。操作圧力とケーキ形成の関係を測定した Series L でのテストでは、スラッジ①を使用した。濃縮液流量と膜モジュールの閉塞の関係を測定したテストでは、Series L/P でスラッジ②, ③を使用し、Series i でスラッジ④を使用した。

濃縮液流量と膜モジュールの閉塞の関係の検討については流量のみではなく、評価のパラメータとして溶液の粘性係数も測定した。粘性係数の測定はB型粘度計を使用して行った。第4図にスラッジ②及び③の粘性係数測定結果を示す。図の縦軸は粘性係数の対数、横軸はローター回転数の対数であり、図中の記号●, ▲, ■, ◆はそれぞれ、ローター No.1~4を表しており、黒抜きと白抜きはそれぞれスラッジ②と③を表している。ローター回転数が1 rpm以下の領域ではデータに多少ばらつきがあるが、スラッジの粘性係数の対数がローターの回転数の対数と比例しており、典型的なチキソトロピー性の傾向が見られた。チキソトロピー性とは高粘性の



第4図 粘性係数とB型粘度計のローター回転数の関係
Fig. 4 Relationship between viscosity and rotation speed of B type viscosity meter

溶液にせん断力を与えることにより見かけの粘性係数が低下する現象である。チキソトロピー性を有する溶液に対しては、溶液に与えるせん断力を一定にして粘性係数の比較を行う必要がある。従って、スラッジの粘性係数の評価には、ローター No.3, 12 rpm を基準条件とし、この条件で測定した値を使用した。また第5図にB型粘度計のローター No.3, 12 rpm で測定したスラッジ③及び④の粘性係数と濃度の関係を示す。図の縦軸は粘性係数の対数、横

第3表 スラッジの性状

Table 3 Properties of sludges

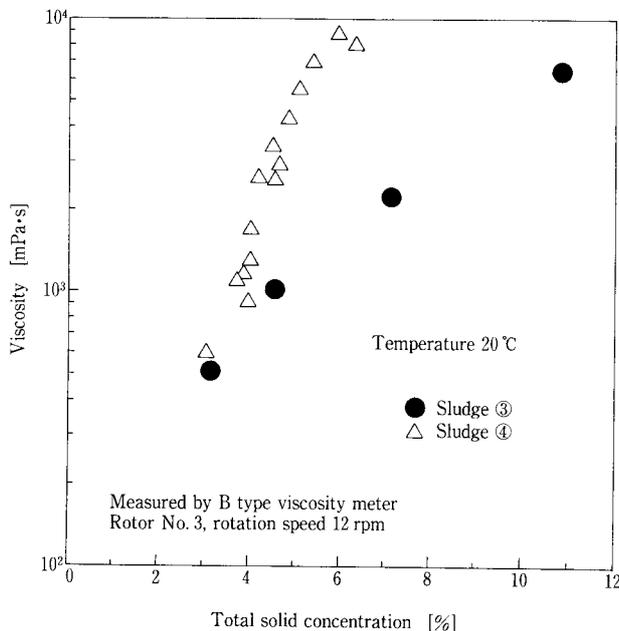
	Sludge ①	Sludge ②	Sludge ③	Sludge ④
pH	6.8	6.9	6.7	6.5
Suspended solids [mg/ℓ]	110 000	31 000	43 000	33 000
Electric conductivity [μS/cm]	440	420	530	350
Ignition loss [%/SS]	26.09	18.35	23.19	32.67
SiO ₂ [%/SS]	40.10	39.51	40.34	31.93
Al ₂ O ₃ [%/SS]	23.78	26.00	28.31	31.14
Fe ₂ O ₃ [%/SS]	4.83	7.01	5.31	3.89
MnO [%/SS]	0.26	0.13	0.29	0.16
Density of soil particle [kg/m ³]	2 352	2 449	2 431	2 340
Conglomerate (2~75 mm) [%]	0	0	0	0
Sand (75 μm~2 mm) [%]	2	0	0	4
Silt (5~75 μm) [%]	38	37	13	38
Clay (under 5 μm) [%]	60	63	87	58
Maximum Particle diameter [mm]	0.106	0.075	0.075	0.106

軸はスラッジの全固形分濃度であり、図中の記号●と△はそれぞれスラッジ③と④を表している。スラッジの粘性係数の対数値はスラッジの濃度と比例関係があり、また直線の傾きはスラッジにより大きく異なっている。またスラッジ濃度と粘性係数の関係は第3表に示したスラッジの性状からは予測することができない。このため、閉塞の評価を濃度で行うと汎用性のあるデータが得られないと考えられた。よって閉塞の評価はスラッジの濃度ではなく、スラッジの粘性係数で行うのが妥当であると考えられる。

2.4 テスト条件及び方法

1) 操作圧力とケーキ形成の関係

操作圧力とケーキ形成の関係の測定は、スラッジ①を使用し、Series Lにて行った。第4表にテスト



第5図 粘性係数とスラッジ濃度の関係
Fig. 5 Relationship between viscosity and concentration of sludge

第4表 テスト条件
Table 4 Test conditions

VSEP	Amplitude [mm]	Operating pressure [MPa]	Operating temperature [°C]	Concentration flow rate [m ³ /hr]	Inlet concentration [%]	Outlet concentration [%]
Series L	19	0.29~0.50	25	0.33	10.7	10.7
Series P	22	0.43	25	0.12 ~0.36	2.92~6.28	3.56~7.33
Series i	22	0.35~0.60	40	0.189~1.14	1.96~5.01	3.05~9.79

ト条件を示す。テストは圧力以外の操作条件を一定として、操作圧力を0.29~0.50 MPa まで変え、圧力と透過流束の関係を測定した。また、膜表面に発生するせん断力が Series P, Series i と同じ値になるように、振幅を19 mm とした。

2) 濃縮液流量と膜モジュールの閉塞の関係

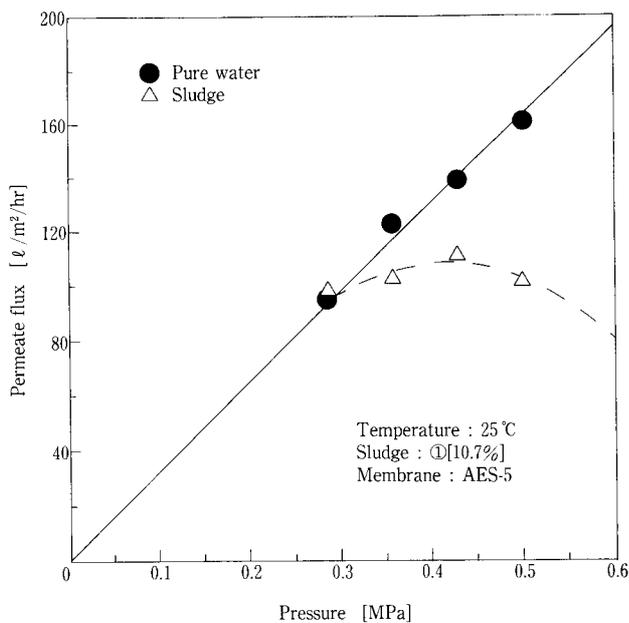
濃縮液流量と膜モジュールの閉塞の関係の測定は、Series P でスラッジ②, ③を使用し、Series i でスラッジ④を使用した。第4表にテスト条件を示す。Series P のテストではスラッジの種類に関係なく、振幅、操作圧力、操作温度を一定にして、スラッジ濃度、濃縮液流量を変化させて測定を行った。Series i のテストでは振幅、操作温度を一定にして、操作圧力、スラッジ濃度、濃縮液流量、スラッジ濃度を変化させた。Series i で操作圧力を変化させたのは、濃縮液濃度を濃縮液流量に依存させるのみではなく、圧力も変えて広範囲の濃縮液濃度での測定を行うためである。

3. テスト結果

3.1 操作圧力とケーキ形成の関係

スラッジ①を使用して、Series L で操作圧力と透過流束の関係を測定した結果を第6図に示す。比較のために純水の透過流束も同時に示した。図の縦軸は透過流束、横軸は操作圧力であり、図中の記号●と△はそれぞれ、純水の透過流束とスラッジ①の透過流束を表している。

図から分かるように、純水の透過流束は圧力に対して直線的に増加する。これに対して、スラッジの透過流束は、低圧では純水と同じ値を示しているが、圧力が上昇すると、スラッジの透過流束の増加の傾きは純水透過流束の増加の傾きと比較して小さくなり、圧力0.5 MPa 付近では圧力の上昇により透過流束が減少している。透過流束が減少した後、膜を取り出して膜表面を観察したところ、写真1に示す



第6図 操作圧力と透過流束の関係
Fig. 6 Relationship between operating pressure and permeate flux

ように膜表面に厚さ0.5 mmほどの固形分のケーキが発生していた。写真1の白い部分が膜表面であり、黒い部分がケーキ化したスラッジが膜表面に張り付いている部分である。これらの結果から、次のように考察することができる。

通常、溶質を含む流体を膜分離する際、低圧では透過流束は純水の場合と同じであるが、高圧になると純水透過流束よりも小さくなり、一定の透過流束に達するとそれ以上圧力を上昇させても透過流束は大きくならない。この透過流束は限界透過流束⁴⁾と呼ばれる一般的な傾向であり、第6図から本テストでは0.45 MPa付近で限界透過流束に達している。限界透過流束は濃度分極現象により、膜表面の溶質濃度がバルクでの溶質濃度よりも高くなるために起こる。しかしながら、第6図に示した測定結果では、0.45 MPa付近で限界透過流束に達した後、0.5 MPa以上で透過流束が減少している。これは、透過流束が限界透過流束に達する圧力以上に圧力が上昇したために、濃度分極現象により膜表面の溶質が流動可能な濃度以上に上昇し、写真1に示すように膜表面の溶質がケーキを形成して膜表面に付着し、有効膜面積が減少したためと考えられる。この状態でも過を継続するとケーキが成長して膜モジュールの流路が閉塞すると考えられる。ケーキが発生する条件は溶質の性質により異なり、サンプル毎にテストにより確認する必要がある。振動型膜分離装置では、膜表面のせん断力が大きく、濃度分極を低減し

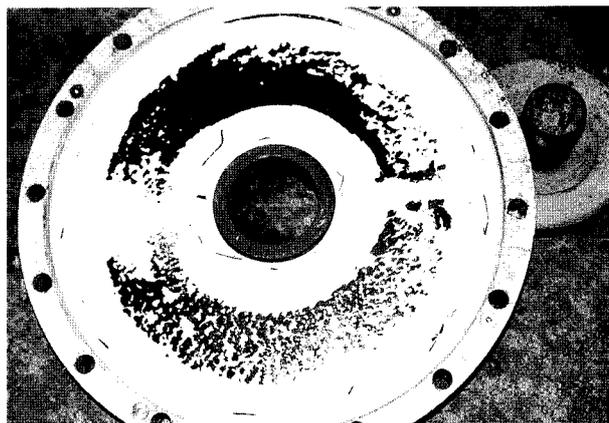


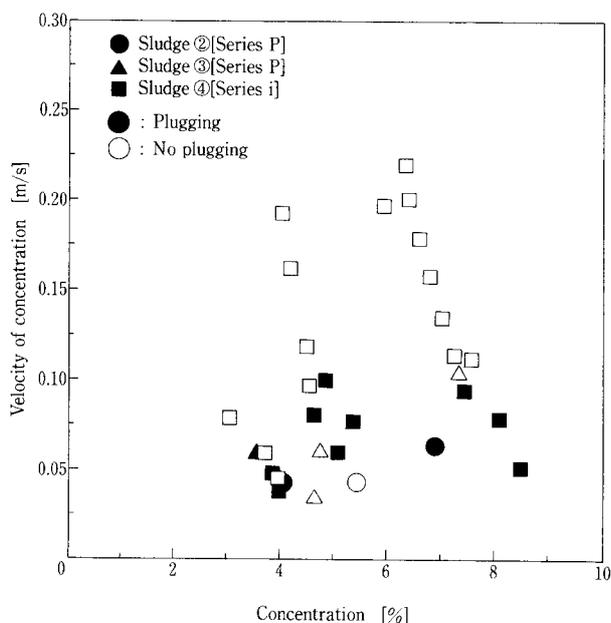
写真1 膜表面でのケーキ化
Photo.1 Cake formation on the membrane surface

ているため、ケーキが発生する条件は従来のクロスフロー方式と比較して高圧、高濃度であると考えられるが、高濃縮を行う場合には、ケーキの発生しない操作条件を正確につかみ、ケーキの発生しない条件で運転を行う必要がある。

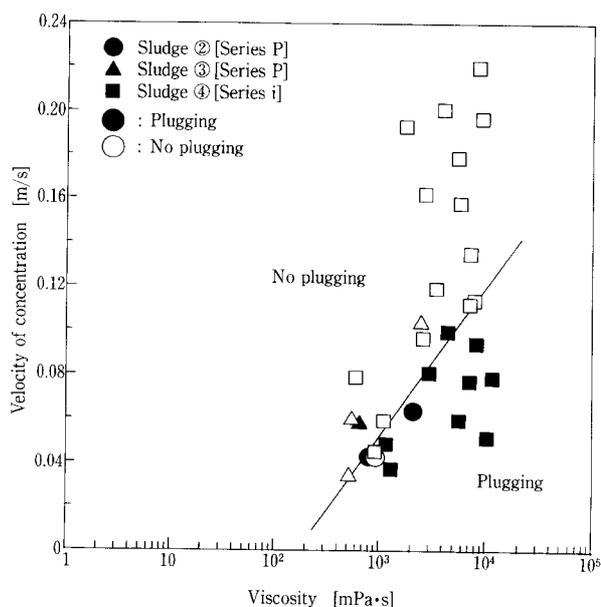
3.2 濃縮液流速と膜モジュールの閉塞の関係

濃縮液の膜面流速と膜モジュールの閉塞の関係の測定結果を第7, 8図に示す。なお、テストでは濃縮液の流量を測定したが、Series PとSeries iでは流路面積が異なるため、データを一般化するために膜面流速を算出しデータを評価した。第7, 8図の縦軸は濃縮液の膜表面での流速であり、第7図の横軸はスラッジの濃度、第8図の横軸はスラッジの粘性係数である。ここで粘性係数の測定はB型粘度計を使用して、ローターNo.3, 12 rpmで行った。また両図中の●, ▲, ■はそれぞれ、スラッジ②, ③ (Series Pにてテスト), ④ (Series iにてテスト)を表しており、黒抜きは膜モジュールの閉塞が見られた条件、白抜きは膜モジュールの閉塞が見られなかった条件である。ここで、閉塞の判定は、濃縮液の流出が停止した、あるいは濃縮液流量が急激に低下した場合を閉塞と見なし、その他の場合は閉塞なしとした。

第7図から、スラッジの濃度に対して膜モジュールが閉塞しない流速を評価しようとする時、閉塞が発生した場合と発生しなかった場合の条件の境界がはっきりしない。これは1.3でも述べたように、溶質の性状によって濃度と流動性(粘性係数)の関係が異なり、溶質の濃度では流動性を正確に評価できないためと考えられる。このことから、溶質の濃度では一般的に使用可能な膜面流速と閉塞の関係を評価で



第7図 濃縮液流速と閉塞の関係（スラッジ濃度）
Fig. 7 Relationship between velocity of concentration and plugging (concentration of sludge)



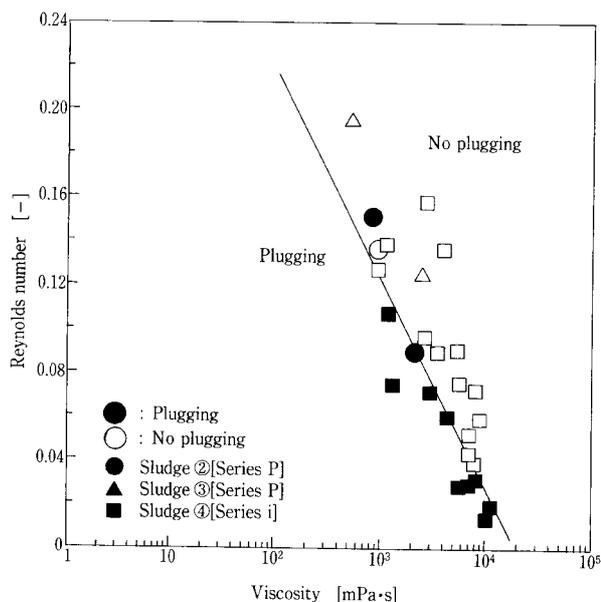
第8図 濃縮液流速と閉塞の関係（粘性係数）
Fig. 8 Relationship between velocity of concentration and plugging (viscosity)

きるデータとして、本テスト結果を整理することは困難であり、閉塞が発生しない条件の評価は溶液の流動性を表す粘性係数を使用して行うのが妥当であると考えられる。

第8図に示すように、粘性係数でデータを整理することにより、閉塞が発生した場合としない場合の条件の境界が、濃度で整理した場合よりもはっきりしている。このことから、閉塞が発生しない条件の評価は濃度ではなく粘性係数で行うのが妥当であることが確認できた。また閉塞が発生する条件としない条件の境界は粘性係数の上昇とともに高流速側に移動しており、粘性係数が増加すると濃縮液の膜面流速を上昇させる必要があることが示されている。これは粘性係数が増加すると溶液の流動性が低下するため、より大きな流動エネルギーを流体に与える必要があることを示している。しかしながら、流速は大きくても0.2 m/s程度であり、従来のクロスフロー方式では1~3 m/sの流速で濃縮液を流す必要があることと比較するとワンオーダー小さい値である。

第9図に Reynolds 数（以下、Re 数）の計算結果を、粘性係数の対数に対してプロットして示す。Re 数は流れの状態を表す無次元数であり、次式で定義される。

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (2)$$



第9図 Reynolds 数と閉塞の関係
Fig. 9 Relationship between Reynolds number and plugging

ここで、 u = 膜表面の平均流速 [m/s]、 d = 代表長さ [m]、 ρ = 液密度 [kg/m³]、 μ = 粘性係数 [Pa·s] である。本テストでは Re 数の計算に必要なスラッジの粘性係数を静置した状態で測定した。これは、スラッジがチキソトロピー性を有するため、膜モジュール内では見かけの粘性係数が低下するが、膜モジュール内の見かけの粘性係数を測定することができないためである。

第9図に示すように、本実験条件ではRe数は小さい値となっている。これは前述したように、スラッジを静置して測定した大きな粘性係数を使用してRe数を計算したためである。第9図から分かるように、閉塞が発生する条件としない条件の境界は、流速の場合と同様に明確に現れている。また粘性係数が上昇するのに対して、閉塞を防止できるRe数は減少していることが分かる。また閉塞を防止できるRe数が粘性係数に対して減少していることから、粘性係数の上昇に対して膜面流速を大きくする割合は小さくても良いことが分かる。

前述の結果から、振動型膜分離装置を使用して高濃縮操作を行う場合は、濃縮液の膜面流速と濃縮液の粘性係数の関係、あるいはRe数と粘性係数の関係で見られた境界よりも大きい流速あるいは大きいRe数になるような条件で濃縮液を流すことにより閉塞を防止することができると考えられる。この条件は粘性係数で評価しているため、溶質が変わっても適用できると考えられる。また従来のクロスフロー方式の場合、1~3 m/sで濃縮液を流通させても振動型膜分離装置で可能な高濃度までの濃縮は困難である。これに対して、振動型膜分離装置を使用することにより、従来のクロスフロー方式と比較して、低流速で高効率な高濃縮操作を行うことができる。

むすび

振動型膜分離装置を使用して高濃縮操作を行う際に、膜モジュール内の流路の閉塞を起こさずに効率よく高濃縮操作を行うための条件の探索を目的として、操作圧力、濃縮液の膜面流速の最適値の検討を、浄水スラッジを使用して行った。その結果以下の知見を得た。

- (1) 振動型膜分離装置を使用して高濃度までの濃縮を行う際、限界透過流束以上に圧力を上昇させると膜表面の溶質がケーキとなって有効膜面積が減少し、圧力を上昇させると透過流束が減少する。

その状態でろ過を継続するとケーキが成長して膜モジュール内の流路の閉塞が起こる。そのため、テストを行い、ケーキが発生しない操作条件をつかむ必要がある。

- (2) (1)で得られた操作条件で濃縮を行っても、濃縮液の流速が小さければ、膜モジュール内の流路の閉塞は発生する。閉塞を防止するためには、濃縮液の膜表面での流速を濃縮液の粘性係数の上昇に合わせて大きくする必要がある。しかしながら、粘性係数の上昇の割合と比較して流速の上昇の割合は小さくて良い。また高粘性係数の流体でも濃縮液の膜面流速は0.2 m/s程度で良く、1~3 m/sの膜表面流速を必要とする従来のクロスフロー方式と比較して、低流速でのろ過が可能である。

高濃縮操作を行う際は、振動型膜分離装置を使用しても閉塞の危険性を完全に無くすことはできないが、本稿で示した条件を守って運転を行うことにより、閉塞を防止しながら効率的な高濃縮操作を行うことができる。

<記号の説明>

- A : サイズミックマスの慣性モーメント [kg/m²]
- B : 膜モジュールの慣性モーメント [kg/m²]
- d : 代表長さ [m]
- k : トーションスプリングのバネ定数 [m²/kg]
- u : 膜表面の平均流速 [m/s]
- μ : 粘性係数 [Pa · s]
- ν : 振動周波数 [Hz]
- ρ : 液密度 [kg/m³]

[参考文献]

- 1) 谷田克義ほか：神鋼パンテック技報，Vol.43，No.1，(1999)，p.40~58
- 2) B. Culkin : U.S. Patent, No.4, 952, 317 (1990)
- 3) B. Culkin : U.S. Patent, No.5, 014, 564 (1991)
- 4) 小西嘉雄ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.2，(1999)，p.28.

連絡先

谷田克義	技術開発本部 研究開発部 第3研究室	高田一貴 (工学博士)	技術開発本部 研究開発部 第3研究室 室長
	TEL 078-992-6525		TEL 078-992-6525
	FAX 078-992-6504		FAX 078-992-6504
	E-mail k.tanida@pantec.co.jp		E-mail k.takada@pantec.co.jp

PABIO DENI プロセスによる窒素除去の新たな展開

Reinforced Nitrogen Removal with PABIO DENI



(環)製品開発室
野 中 信 一
Shinichi Nonaka
川 嶋 淳
Jun Kawashima

流動床式生物膜処理装置 PABIO MOVER を用いた窒素除去プロセス PABIO DENI は高い窒素除去能力を有していることを前報で報告した。

当社では、脱窒槽と硝化槽を多段に配置して原水を各段に分配注入する、担体投入型ステップ流入式多段硝化脱窒法の開発に取り組んでいる。実下水を対象としたパイロット実験では HRT 5 hr にて処理水 T-N10 mg/L が得られることが確認できた。

The moving bed biofilm treatment process (PABIO DENI), the activated sludge method combined with carrier elements shows high efficiency in nitrogen removal, as previously reported. Reinforced nitrogen removal was conducted, by distributing inflow direct to three units composed of nitrification and denitrification tanks. This pilot test using actual sewage achieved the performance of T-N 10 mg/L with hydraulic retention time of 5 hours.

Key Words :

硝	化	Nitrification		
脱	窒	Denitrification		
M	B	B	R	Moving Bed Biofilm Reactor
ステップ流入式多段硝化脱窒法				Nitrogen removal with step feeding

まえがき

閉鎖性海域の富栄養化の進行を防止するため1998年10月より、窒素・リンの排水規制が本格運用されることになった。各事業所においては地方自治体の指導のもとに鋭意対応策の検討がなされている状況にある。窒素除去は生物学的処理方法が最も経済的

と言われており、下水及び廃水処理分野で多くの実設備が稼動している。生物学的処理には各種の方式があり、従来は活性汚泥法が多く採用されてきたが、より省スペース、省コストな装置開発をめざして各機関で研究が行われている。

既報¹⁾で紹介したように流動床式生物膜処理装置

PABIO MOVER は、反応槽に特殊な形状の担体を投入して流動化させ、高活性の汚泥（細菌）を担体に付着保持させることでより高負荷処理を可能とする装置であり BOD、窒素いずれの除去分野にも適用できる。PABIO MOVER を窒素除去に適用するに当っては各種のプロセスがあり、原水水質及び処理目標水質ならびに経済性等を考慮して最適なプロセスを選定する。

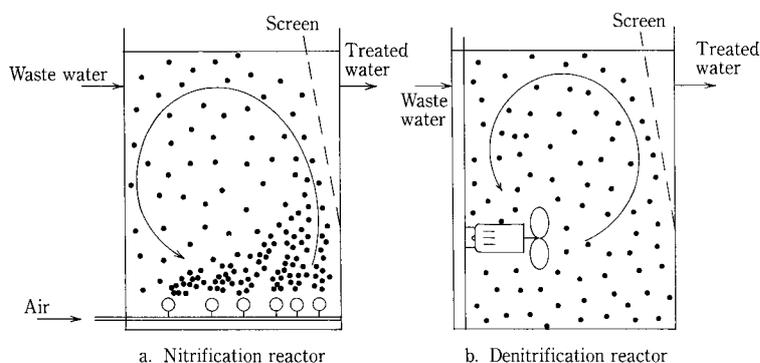
当社では窒素除去分野への新たな展開として、担体—活性汚泥併用法によるステップ流入式多段硝化脱窒法の開発に取り組んでおり、今回、実下水を用いたパイロット実験の実施例を紹介する。

1. PABIO MOVER の概要

1.1 原理・構造

当社では BOD 除去分野には PABIO MOVER を、窒素除去分野には PABIO DENI を商標として用いており、本報ではこれ以降 PABIO DENI の名称を使用する。

PABIO DENI プロセスにおける硝化槽及び脱窒槽の概念図を第 1 図に示す。硝化槽、脱窒槽内に充填した担体は、第 1 図 a, b に示したように硝化槽ではエアレーションによって、脱窒槽では機械攪拌によって流動化される。硝化槽のエアレーション装置はラテラル管方式の簡易な構造で、目詰りがなく圧損もほとんどつかないといった特長を有している。一方、脱窒槽ではエネルギー効率の面から通常はプロペラ型の攪拌機を使用するが、担体を投入しない場合と同程度の少ない動力で攪拌できる。各々の槽には担体が流出しないようにスクリーンを設けている。担体は材質がポリエチレン（密度約 0.95 g/cm^3 ）で、形状は直径 10 mm 、高さ 7 mm の円筒型である。円筒内は十字の仕切が、また周囲にはフィンが付いている。十字の仕切は担体強度のアップと表面積の増加に、フィンは攪拌効率の向上に役立っている。



第 1 図 PABIO DENI 装置概念図
Fig. 1 Scheme of PABIO DENI

る。担体の有効比表面積は約 $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ である。汚泥は写真 1 に示したように主として担体の内部に付着する。

1.2 特長

PABIO DENI プロセスに用いる担体は、その独特な形状により次のような特長を有する。

- ①有効表面積が広く、高活性の微生物を保持できるため高負荷処理が可能である。
- ②担体は物理強度が高いため寿命が 20 年と長く、この間の補充は不要である。また、径が大きいため担体分離用に目幅の大きいスクリーンを使用でき、運転管理が容易である。
- ③担体の激しい攪拌、流動により増殖微生物による目詰まりがなく、逆洗が不要である。

2. 窒素除去プロセス PABIO DENI

PABIO DENI では排水の種類、処理目標値等に応じて様々なプロセスの適用が可能である。プロセスは(A)処理関与汚泥による分類と(B)排水の流向による分類の 2 つに大別される。次に各種プロセスを紹介する。

2.1 処理関与汚泥による分類

A-1. 担体単独法

担体に付着した汚泥単独で処理する方法であり、返送汚泥が不要のため運転管理が容易であるといった特長を有している。本法では槽有効容積の 60~70% の担体を投入する。

A-2. 担体—活性汚泥併用法

担体付着汚泥と活性汚泥の両汚泥で処理する方法であり、主として硝化処理に適用される。この方法は増殖速度の遅い硝化細菌を多量確保することを目的として、担体を 20~50% 程度投入する。活性汚泥法と同様に沈殿槽からの汚泥返送が必要である。

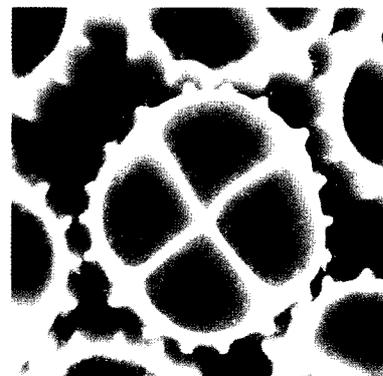


写真 1 汚泥付着状況
Photo.1 Biofilm-formed carrier elements

2.2 排水流向による分類

プロセス例を第2図に示す。

B-1. 直列式硝化脱窒法

このプロセスは有機物濃度 (BOD) の低い排水に適用される。通常、硝化槽には pH 調整用にアルカリ剤が、脱窒槽にはメタノール等の水素供与体が外部注入される。アルカリ剤削減のため脱窒処理水を硝化槽に循環することもある。

B-2. 循環脱窒法

このプロセスは下水のように BOD と窒素 (N) を含む排水に適用される。一般に、原水の BOD/N 比は 3 以上あることが望ましいとされる。この方法は硝化処理水を脱窒槽に循環返送することによって脱窒反応に必要な水素供与体や硝化槽での pH 調整剤を節減する方法である。硝化槽の後段に第 2 窒槽と再曝気槽を設けることでより高度な処理水質を得ることができる。

B-3. ステップ流入式多段硝化脱窒法

従来の有機物に加えて、窒素・リンの除去を含めた下水の高度処理化に対応できる有望な技術としてステップ流入式多段硝化脱窒法 (以下多段硝化脱窒

法と称する) が挙げられる。多段硝化脱窒法は脱窒槽と硝化槽を 1 組とし、これを多段に配置して各脱窒槽に原水を等分割投入する方法である。多段硝化脱窒法において各段の脱窒槽、硝化槽それぞれに担体を投入することで、窒素処理に必要な滞留時間 (HRT) をさらに短縮化することが可能になる。

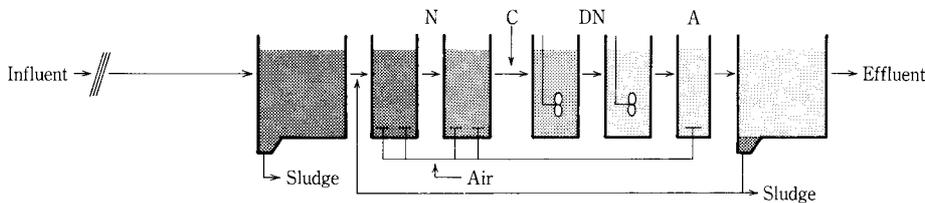
3. パイロット実験

分流式下水処理場の最初沈殿池流出水及び流入水を対象として、担体を用いるステップ流入式多段硝化脱窒法 (以下、担体多段硝化脱窒法と称する) によりパイロット実験を行った。

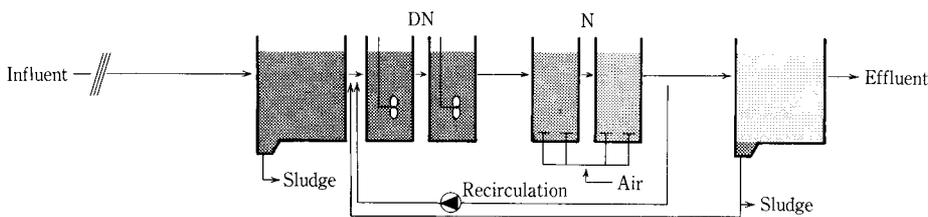
3.1 担体多段硝化脱窒法の概要

2.2項に示したように多段硝化脱窒法は短い HRT で BOD と同時に窒素、リンを除去でき、既設処理場の高度処理化に対応できる方法として期待されている。下水処理では従来 BOD を除去対象として標準活性汚泥法が多く採用されてきた。この方式は一般に HRT 約 8 hr で設計されているが、BOD と同時に窒素を除去するためには HRT 約 16 hr 必要であり、現状の約 2 倍の反応槽増設が必要となる。多段硝化脱窒法は 3 段式の場合で HRT

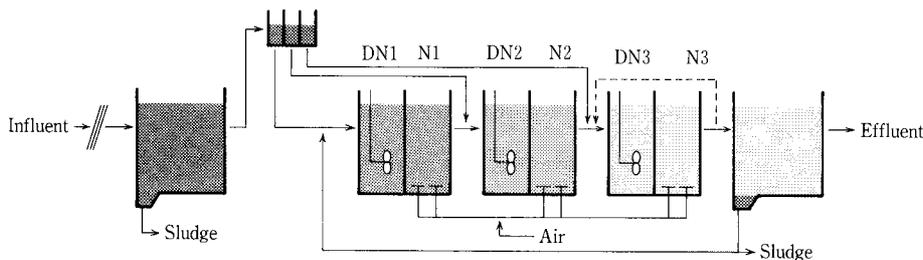
B-1 直列式硝化脱窒法—Series Nitrogen Removal



B-2 循環式脱窒法—Circulation Nitrogen Removal



B-3 ステップ流入式多段硝化脱窒法—Nitrogen removal with step feeding



N : Nitrification reactor
 DN : Denitrification reactor
 A : Aeration reactor
 C : Carbon source

第2図 PABIO DENI 窒素除去プロセス例
 Fig. 2 Process examples of PABIO DENI

11~13 hrにて窒素除去が可能とされているが²⁾、担体を投入することでHRTを5hr程度に短縮することも可能である。なお、本法ではリン除去は通常最終段の硝化槽に無機凝集剤を添加することで達成される。

3.2 原理, 特長

多段硝化脱窒法は日本下水道事業団において開発が進められてきたもので、基本原理や最大理論除去率計算方法等が各種文献^{3,4,5,6)}に紹介されている。多段硝化脱窒法の基本原理は次の通りである。

- ①各反応槽は完全混合を基本とし、一対の脱窒・硝化槽を複数段直列に配置する。
- ②原水を等分割し、各段の脱窒槽に流入させる。
- ③各段の活性汚泥量が等しくなるように槽容積を決定する。
- ④必要に応じて最終段の硝化槽~脱窒槽間の内部循環を行なう。

本法の硝化・脱窒反応による理論最大窒素除去率は、硝化槽での完全硝化、脱窒槽での完全脱窒を仮定した時、(1)式により定められる。

$$\eta_{TN} = \left(1 - \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{1+r+R}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

ここに、 η_{TN} : 理論最大窒素除去率 (%)

N : 多段化の段数

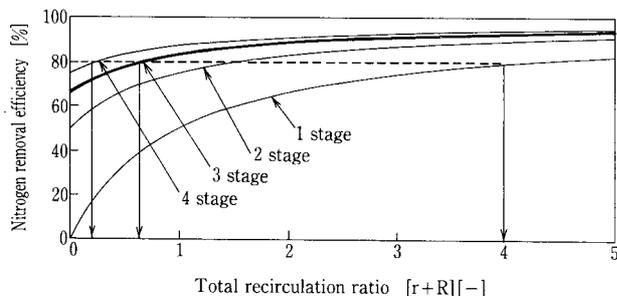
r : 汚泥返送比 (-)

R : 最終段における内部循環比 (-)

汚泥返送比と最終段における内部循環比の合計を総合循環比とすると、硝化脱窒による理論最大窒素除去率は第3図の関係となる。

多段硝化脱窒法の特長としては次の点が挙げられる。

- a) 反応タンク的大幅増設なしに、既設処理場の一部改造によって窒素・リン除去の高度処理に



第3図 総合循環比と理論窒素除去率の関係
Fig. 3 Relation between total recirculation ratio and theoretical nitrogen removal efficiency

対応できる。

- b) 第3図に示したように、硝化液の循環がなくても高い窒素除去率が得られるため、循環脱窒法に比べて動力費が少なく済む。
- c) 各段に保持される活性汚泥量が同じとなるよう設計されているため、各段の反応が等量となり、多段化しても維持管理が容易である。硝化槽では送風量を一定とすれば溶存酸素濃度(DO)は同じとなり、1箇所のDO測定で済む。pHについても各硝化槽は等しい値になるため1箇所の測定で十分である。
- d) 最終沈殿池流入MLSS濃度を標準活性汚泥法と同じとした場合、多段硝化脱窒法は平均MLSS濃度を高めることができ、容積当りの窒素除去効率が高くなる。

3.3 実験装置

実験フローを第4図に示し、装置仕様を第1表に示す。また、装置外観を写真2に示す。本プロセスは3段の脱窒・硝化槽と沈殿槽で構成され、この他に硝化処理水ピット、凝集攪拌槽及び薬品注入設備を有している。原水は計量槽で等分割して1~3段の各脱窒槽に供給し、沈殿槽からの返送汚泥は1段目の脱窒槽に導入する。硝化槽の汚泥滞留時間(A-SRT)管理を容易にするため、余剰汚泥引抜きは硝化処理水ピットより行った。反応槽内の活性汚泥及び担体の混合攪拌は、硝化槽は全面曝気により、脱窒槽は堅型攪拌機により行った。脱窒、硝化反応槽は、第1表に示すように寸法が幅1.5m、長さ5.88m、水深2.5mであり、有効容積は22.1m³である。

各段の容積比率は上述の設計計画に関する考え方に基づき1段目:2段目:3段目=1:1.4:1.8とした。脱窒槽、硝化槽には各々所定量の担体を投入した。

3.4 実験方法

1) 実験場所

分流式下水処理場にて実験を行った。

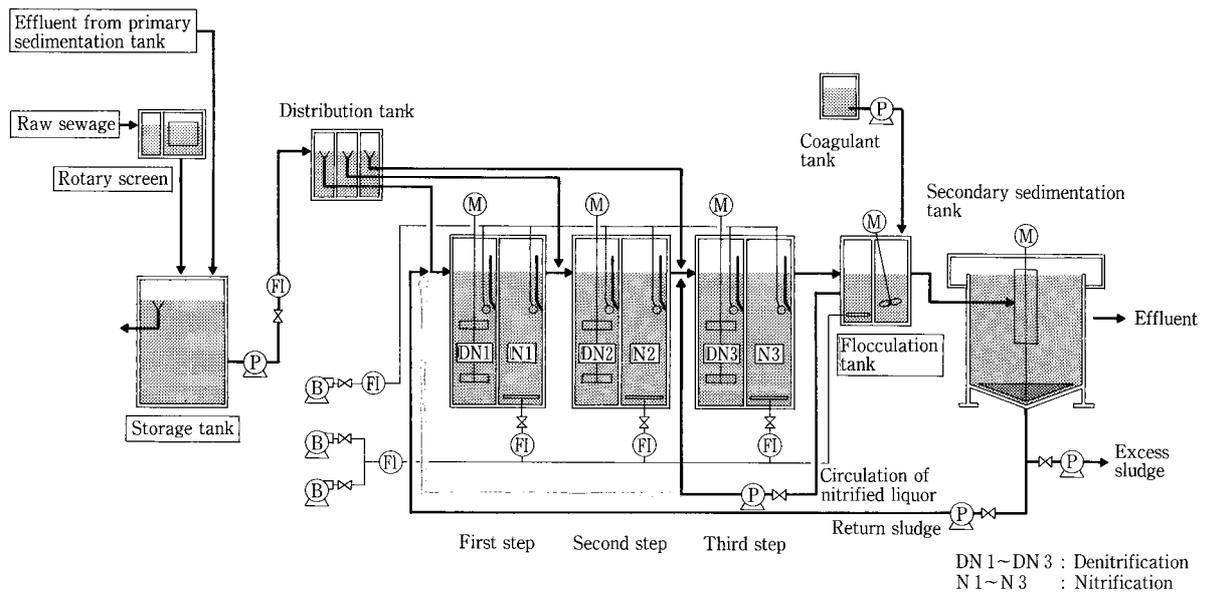
2) 目標値

総反応槽HRT: 5hr

処理目標水質: T-N10mg/L以下

3) 実験条件

第2表に実験条件を示す。実験原水には初沈流出水と初沈流入水を用い、総反応槽HRT及び汚泥返送比をそれぞれ5hr、0.5と一定にして実験した。硝化槽部のA-SRTは1.5~2.6日の範囲とし、最終段の硝化液の内部循環は行わなかった。硝化槽の設



第 4 図 パイロットテストフローシート
Fig. 4 Flow sheet for pilot test

第 1 表 実験装置概略仕様
Table 1 Specification for test equipment

Equipment name		Dimensions	Effective capacity (m ³)	Q'ty
Storage tank of raw sewage		1 050 mm ϕ × 1 300 mm ^H	1	1
Tank for Multi-Step (Denitrification and nitrification)	1 st	1 500 mm ^W × 700 mm ^L × 2 500 mm ^{WD}	2.63	2
	2 nd	1 500 mm ^W × 980 mm ^L × 2 500 mm ^{WD}	3.68	2
	3 rd	1 500 mm ^W × 1 260 mm ^L × 2 500 mm ^{WD}	4.73	2
Nitrified water pit		700 mm ^W × 700 mm ^L × 1 000 mm ^{WD}	0.49	1
Flocculation tank		400 mm ^W × 700 mm ^L × 1 000 mm ^{WD}	0.28	1
Secondary sedimentation tank		3 000 mm ϕ × 2 500 mm ^{WD}	15.3	1

第 2 表 実験条件
Table 2 Operation condition

	Effluent from primary sedimentation tank ①	Raw sewage	
		②	③
HRT [hr]	5	5	5
A-SRT [days]	2.6	1.5	2.1
Control DO in nitrification tank (N1~N3) [mg/L]	3	3	2
MLSS (3rd stage) [mg/L]	1 180	1 320	1 600
Temperature (3rd stage) [°C]	22.0	21.7	23.5



写真 2 パイロットテスト装置外観
Photo.2 Pilot test equipment

定 DO は初沈流出水では 3 mg/L としたが、初沈流入水では 3 mg/L と 2 mg/L の 2 条件で実験した。

最終段の MLSS 濃度は 1 180~1 600 mg/L の範囲であり、水温は 21.7~23.5 °C の範囲であった。

なお、今回は窒素除去についての実験とし、リン除去のための凝集剤添加は行わなかった。

3.4 実験結果

1) 窒素除去性能

原水及び処理水の水質の平均値を第 3 表に示し、T-N と NH₄-N の推移を第 5 図に示す。初沈流出水及び初沈流入水を実験原水としたときの処理水 NH₄-N は概ね 1 mg/L 以下の安定した硝化処理性能が得られた。処理水 T-N は、初沈流出水の場合は原水 BOD/T-N 比が 1.8 と低く、脱窒槽での NO_x-N 除去が不十分であったため 18 mg/L と高くなった。一方、初沈流入水の場合は原水 BOD/T-N 比が 2.9 と高くなったため処理水 T-N は約 11 mg/L に減少した。しかし、処理目標値には至らず、原因として硝化槽からの持込み DO によって脱窒に必要

な BOD が不足すると考えられた。そこで、硝化槽設定 DO を 3 mg/L から 2 mg/L に下げたところ、処理水 T-N は 8.7 mg/L となり目標の 10 mg/L 以下を得ることができた。

2) その他の水質

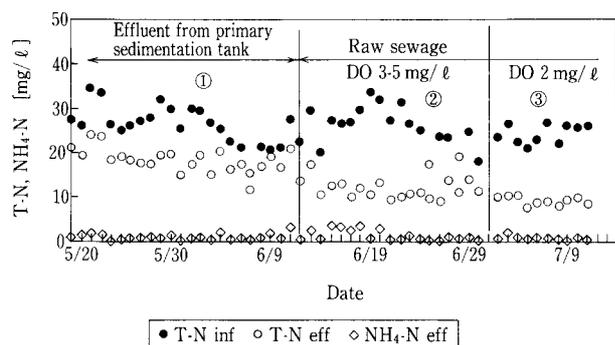
処理水 BOD (C-BOD) 及び SS はそれぞれ 5 mg/L 以下、8 mg/L 以下となっており、実験原水の種類に関わらず、良好な水質が得られることが確認できた。

3) 担体の硝化、脱窒能力

担体の硝化及び脱窒能力を下水試験方法に準じて回分試験により測定した。比較のため担体と活性汚泥の双方について測定し、単位容積当りの硝化、脱窒速度 (mg/L·h) として算出した。測定結果を第 6、7 図に示すが、硝化速度は担体が 27.5 mg/L·h、活性汚泥が 4.5 mg/L·h であった。硝化速度は担体の方が約 6 倍大きく、担体の投入効果が大きいことが判る。活性汚泥法においては A-SRT が 2 日程度では硝化はほとんど起こらないと言われているが、本実験の活性汚泥の硝化速度が 4.5 mg/L·h あったのは、担体多段硝化脱窒法の活性汚泥中には担体から剥離した硝化細菌が含まれているためと考えられる。一方、脱窒速度は担体が 6 mg/L·h、活性汚泥が 4.1 mg/L·h で大きな差は見られず、脱窒は硝化に比べると担体投入の効果は小さいと予想される。

3.5 今後の課題

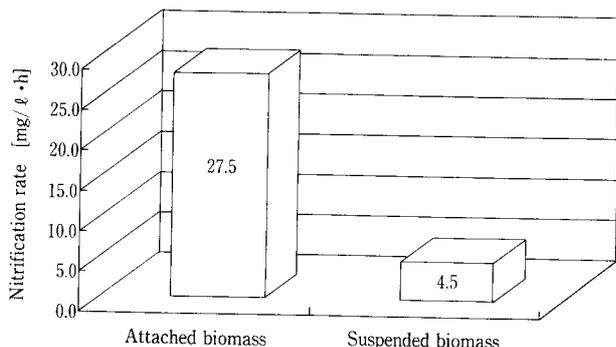
今回の実験により担体多段硝化脱窒法では、HRT 5 hr にて処理水 T-N 10 mg/L 以下が得られることが確認できた。しかし、更に低い処理水 T-N を得るためには、脱窒槽において水素供与体である原水 BOD を効果的に利用することで NO_x-N 除去



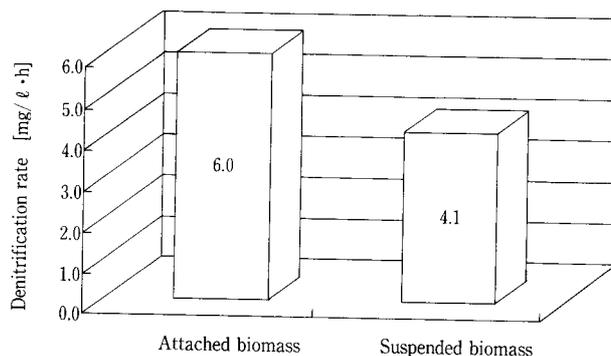
第 5 図 実験結果
Fig. 5 Pilot test result

第 3 表 原水及び処理水水質 (平均値)
Table 3 Water quality of pilot test (Mean values)

		Effluent from primary sedimentation tank ①	Raw sewage	
			②	③
BOD/-N ratio of influent		1.8	2.9	2.9
T-N	Influent [mg/L]	25.9	25.1	24.0
	Effluent [mg/L]	18.0	11.3	8.7
NH ₄ -N	Influent [mg/L]	19.8	18.9	17.0
	Effluent [mg/L]	0.7	1.1	0.5
NO _x -N	Effluent [mg/L]	17.0	9.8	7.1
BOD	Influent [mg/L]	45.5	73.5	85.7
	Effluent [mg/L]	< 5	< 5	< 5
SS	Influent [mg/L]	52	111	113
	Effluent [mg/L]	7.8	5.9	5.3



第6図 硝化速度測定結果
Fig. 6 Nitrification rate of biomass



第7図 脱窒速度測定結果
Fig. 7 Denitrification rate of biomass

率を高める必要がある。このためには硝化槽の DO 制御や脱窒槽の攪拌方法等の運転方法の最適化が課題となる。また、リン除去についても、最終段の硝化槽に無機凝集剤を添加する方法による実験を実施し、窒素・リン除去システムとしての確立を図る必要がある。

むすび

ここに紹介した担体を用いたステップ流入式多段硝化脱窒法は1999年度の日本下水道事業団の共同研究テーマ「既設処理場の高度化を可能とする下水処理システムの開発」に採用され、今後約3年間に亘って実用化のためのパイロット実験を行う予定になっている。負荷変動に対応でき、安定した処理水質を得るための運転技術の確立及び運転動力の低減化等、実用化に向けての研究開発を鋭意進める所存である。

[参考文献]

- 1) 野中信一ほか：神鋼パンテック技報，Vol.41，No.2，(1997)，p.10
- 2) 堺好雄ほか：既設処理場の高度処理化，第36回下水道研究発表会講演集（1999年），p.526
- 3) 堺好雄ほか：ステップ流入式多段硝化脱窒法について，第33回下水道研究発表会講演集（1996年）
- 4) 堺好雄，小池秀三：ステップ流入式多段硝化脱窒法について，—第2報— 第34回下水道研究発表会講演集（1997年）
- 5) 堺好雄，小池秀三：ステップ流入式多段硝化脱窒法の設計手法について，第35回下水道研究発表会講演集（1998年）
- 6) 堺好雄：既設処理場の高度処理化と超高度処理日本下水道事業団における高度処理技術開発，月刊下水道 Vol.20，No.5（1997）

連絡先

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

川 嶋 淳 環境装置事業部
 製品開発室
T E L 078 - 992 - 6532
F A X 078 - 992 - 6503
E-mail j.kawashima@pantec.co.jp

生物高速ろ過装置 (BRF) の開発

Development of Biological Roughing Filtration



(環)製品開発室
玉井 秀 恭
Hideyuki Tamai
(環)技術部第2技術室
水澤 秀 樹
Hideki Mizusawa
(環)製品開発室
知 福 博 行
Hiroyuki Chifuku

本研究は、凝集沈澱処理における残留アルミニウム濃度を低減するために、生物ろ過の除濁機能を向上させることにより生物処理機能と固液分離機能を併せ持った凝集沈澱代替システムを開発、実証するものである。

パイロットプラントを阪神水道企業団猪名川事業所内に設置し、淀川表流水を原水として実験を行った。ろ層構成は多孔質ポリプロピレンと多孔質セラミックを使用し、凝集沈澱処理と同等以上の処理水質を得ることを目的とする。

The aim of this developing is to decrease the concentration of remaining Aluminium in tap water. We develop and prove the new system substitute for Coagulation/Sedimentation process by improving the biological filtration's function of separating solid and liquid. So that new system have two functions, biological treatment and separating solid and liquid together.

The pilot plant uses the surface water of Yodo river, and settled in the Water Treatment Center of Hanshin Water Supply Authority. The biological filtration layer is composed with porous polypropylene media and porous ceramic media. The achievement goal is to get a processing water quality equal to or more than Coagulation/Sedimentation process.

Key Words :

生 物 処 理
ろ 過
凝 集 沈 澱
濁 度

Biological treatment
Filtration
Coagulation/Sedimentation
Turbidity

ま え が き

今日、浄水処理技術では、固液分離操作として凝集沈澱/急速ろ過方式が広く採用されている。凝集沈澱は、原水中の濁質を凝集剤を用いてフロック化し、沈降分離することで、後段の急速ろ過の負荷を軽減することを目的としている。そのため、凝集沈澱処理では凝集剤の適正な注入管理が必要となる。

近年、凝集沈澱処理において原水中の藻類の増加などの影響により、原水濁度に対するアルミニウム系凝集剤の注入率が増加する傾向がある。その結果、発生汚泥量増加、発生汚泥の脱水性悪化、薬品コスト増といった問題や、浄水中の残留アルミニウム濃度の増加への懸念が生じている。

これらの状況から、凝集沈澱に代わる固液分離操

作が必要となっているが、凝集沈澱/砂ろ過装置の代替として注目されている膜処理装置では、大規模浄水場に適用することはスケールメリットに乏しい。また、浮上分離装置は湖沼水等藻類を多量に含む原水処理には効果的であるが、高濁度時の対応が難しい。

阪神水道企業団は、この方策として生物ろ過の濁度除去性に注目し、充填材と運転条件の最適化により、凝集沈澱代替プロセスになり得ると考え、生物高速ろ過装置（BRF）の開発を、当社、(株)クボタ、日本鋼管(株)のプラントメーカー3社に提案した。

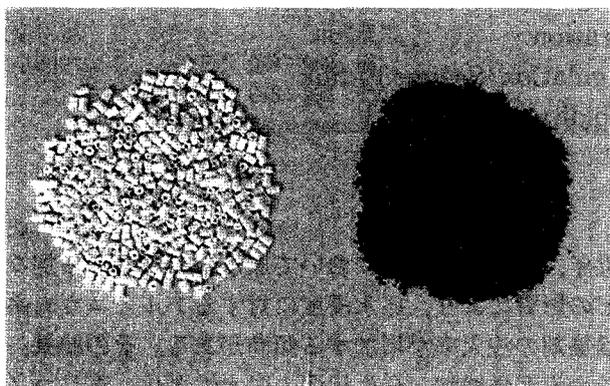
この提案を受けた3社と阪神水道企業団は、BRFのパイロットプラントを淀川表流水を原水とする阪神水道企業団猪名川浄水場内に設置し、4者共同による実験を開始した。

また、本実験は1999年3月より、(財)水道技術研究センターらによる高効率浄水技術開発の「河川系原水」を対象とした研究グループに持ち込み研究として参画している。

1. 本研究における BRF の基本原理

一般的な生物ろ過プロセスは、活性炭、アンフラサイト、砂利、セラミック、合成樹脂製品などのろ材を用い、そこに棲息する硝化菌等の有用細菌の働きにより、アンモニア性窒素や異臭味物質などの除去を行うことを目的とし、通常は凝集沈澱処理の前段に設置されている。そして、生物ろ過プロセスは、ある程度の濁度除去性を有することが知られている。

本研究における BRF は、生物ろ過の有する除濁機能を比較的高い流速のもとで増強したもので、



第1図 BRFろ材（左：中空ポリプロピレン 右：球状セラミック）

Fig. 1 Filtration media of BRF (Left:Hollow polypropylene Right:Sphere ceramic)

それにより凝集沈澱池と同程度の処理水質を得る事を目的としている。

濁度除去性を向上させるためにカラム予備実験などにより選定されたろ材は第1図に示す多孔質球状セラミックろ材と多孔質中空ポリプロピレンろ材である。これらを上層に中空ポリプロピレンろ材、下層に球状セラミックろ材の二層構成とすることで、生物処理機能に加えて濁度除去機能を併せ持ったBRF塔となる。そして、第2図に示すようにその前段に凝集剤注入および急速混和槽を設けたものが本研究における基本システムとなる。

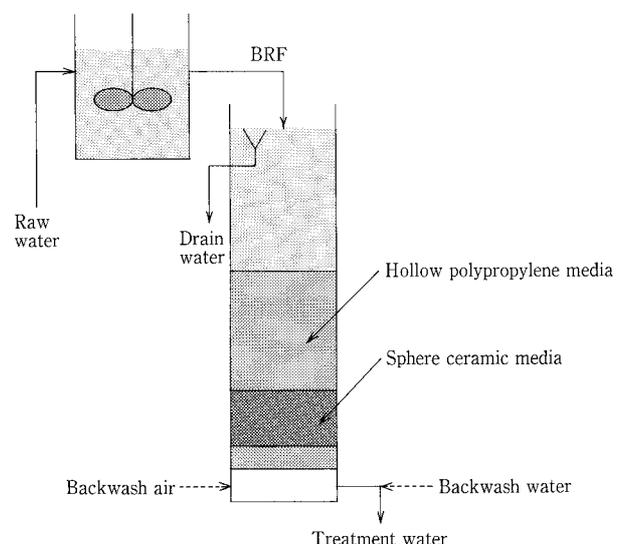
この BRF 塔における濁度除去機構は、

- (1) 急速混和槽において原水中濁質と凝集剤とが攪拌されることによりマイクロフロックが生成する。
- (2) マイクロフロックは中空ろ材層を通過する際に成長すると共に、上層中空ろ材に捕捉される。
- (3) 中空ろ材層で捕捉されなかった濁質はセラミックろ材層にて抑止される。

である。中空ポリプロピレンろ材層は大きな濁質捕捉量を持ち、捕捉されなかった小さなフロックは下層の粒径の小さい球状セラミックろ材層で抑止することができ、濁度除去性の高い層構成となっている。

2. BRF 二段プロセスによる実験¹⁾

最初に、BRF塔を二段直列に配置して通水するシステムによる実験をおこなった。当初、二段直列としたのは高濁度時においても濁度除去性を確保するためである。



第2図 BRF 基本システム

Fig. 2 Basic system of BRF

2.1 実験プラント

パイロットプラントの概略フローを第3図、BRF塔の諸元を第1表に示す。

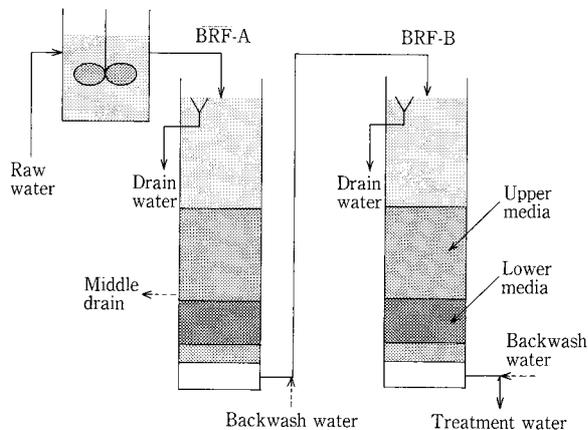
このシステムは2層構成のBRF塔を2段直列に配置したもので、それぞれのろ層の洗浄は空気+水の併用洗浄方式とし、A塔損失水頭1000 mmAq、B塔損失水頭1800 mmAqで自動的に洗浄を行った。なお、A塔については、高濁度時にA塔処理水濁度が100度を越えた時点で、空気単独洗浄を行いながら上下ろ材界面の上部から中間排水を行う逆洗水を使用しない簡易洗浄も行うこととした。

凝集剤注入率は各期間毎に第2表のように設定した。ここで、RUN②の濁度制御注入とは原水濁度に応じて注入率を自動制御し、原水濁度10度以下の場合は無薬注で、それ以上の場合には原水濁度のほぼ1/2乗に比例するように設定したものである。なお、同じ原水を用いている猪名川浄水場高度浄水処理実証プラント凝集剤注入率は平均40 mg/Lであった。

2.2 実験結果

(1) 濁度除去性

全期間中の濁度除去性を第4図に示す。RUN①では、原水濁度が10度程度であれば無薬注でも処理水濁度2度以下が得られた。RUN②では原水最高濁度290度、原水濁度30度以上の期間が1.7日継続する状態を経験したが、この間にA塔の簡易洗浄を1回、B塔の通常洗浄を1回行うことで処理水B濁度5度以下が得られた。なお、この間の硫酸バンド最大注入率がBRFで22 mg/L、実証プラント凝集沈澱池で140 mg/Lであった。RUN③~⑤では凝集剤の注入率を増加させることにより濁度の除去性は高くなった。



第3図 BRF 2段プロセス概略
Fig. 3 Rough sketch of Two Step BRF process

(2) 主要水質項目

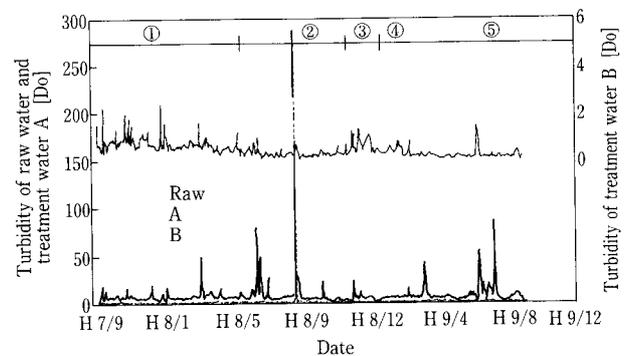
濁度以外の水質項目については、無薬注では凝集沈澱と比較して除去率が低いため、凝集剤注入率を15 mg/Lと一定として連続運転を行った。無薬注時と15 mg/L注入時の平均除去率の凝集沈澱との比較を第5図に示す。無薬注時には凝集沈澱と比べて除去率の悪かった過マンガン酸カリウム消費量、色度、UV260、THMFP、総生物が硫酸バンド15 mg/Lの一定注入運転とすることでほぼ凝集沈

第1表 BRF 2段プロセス諸元
Table 1 Data of Two Step BRF process

		BRF-A	BRF-B
Treatment quantity		120 m ³ /d	
LV		240 m/d	
Upper filter	Material	Porous polypropylene	
	Shape	Hollow cylinder	
	Size	4 mmφ×5 mmL	
	Hight	2.0 m	1.5 m
Lower filter	Material	Porous ceramic	
	Shape	Sphere	
	Size	E.S. 1.26 mmφ	E.S. 0.69 mmφ
	Hight	0.5 m	

第2表 凝集剤注入率
Table 2 Injection rate of coagulant

Run	Period	Injection rate of coagulant
①	H 7. 9.18~H 8. 6.13	No Injection
②	H 8. 6.14~H 8.12. 4	Proportional to turbidity
③	H 8.12. 5~H 9. 1.28	5 mg/L
④	H 9. 1.29~H 9. 3. 4	10 mg/L
⑤	H 9. 3. 5~H10. 8	15 mg/L



第4図 濁度推移
Fig. 4 Change of turbidity

澱池と同等の処理性を示していることがわかる。またこのとき、凝集沈澱では除去されないアンモニア性窒素は、無薬注時で平均86.9%，硫酸バンド15 mg/L 注入時でも平均85.0%の除去率を示した。

本浄水システムの構成において、濁度については凝集沈澱と同程度の除去性が得られたが、濁度以外の水質項目については凝集沈澱と同程度の除去性を達成できていなかった。しかし、凝集剤を一定注入することにより、濁度以外の水質項目においても、凝集沈澱と同程度の処理性が得られることがわかった。また、凝集剤を15 mg/L 一定注入しても、使用する凝集剤の量は50%以上の低減が可能であり、残留アルミニウムについても通年の運転実績から50%以下に抑制することができることを確認した。

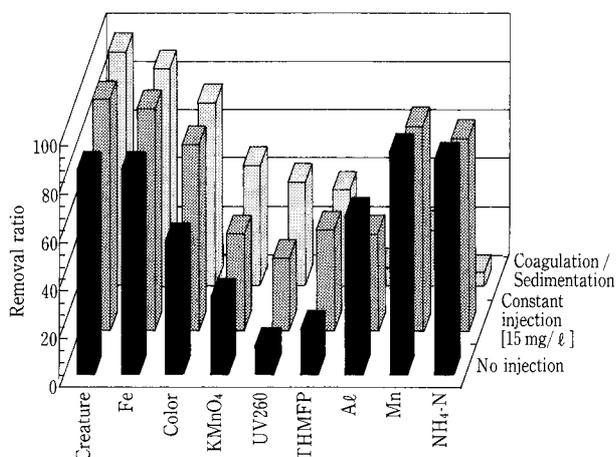
(3) 発生汚泥の性状

A塔洗浄排水汚泥（無薬注時、硫酸バンド15 mg/L）と実証プラントの凝集沈澱池汚泥（硫酸バンド40 mg/L）について汚泥性状を分析し、固形物中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を比較するとそれぞれ、3.3, 1.7, 0.97であった。固形物中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は脱水処理時のろ過速度と正の相関があり、BRFから発生する汚泥は凝集沈澱池汚泥と比べてかなり脱水性が良好であることが示唆されるので、脱水機の規模縮小などが期待できる。

3. BRF 一段プロセスに関する基礎実験²⁾

3.1 目的

BRF 二段プロセスによる調査では凝集剤の低減、アンモニア性窒素の除去、残留アルミニウムの抑制等の効果が確認された。しかしながら、二段の生物ろ過から構成されるため、運転管理や敷地面積等の面では凝集沈澱に対してメリットを得難く、実用化



第5図 主要水質項目の比較
Fig. 5 Comparison of main water quality

に際してはよりシンプル且つ高効率のプロセスが望まれた。

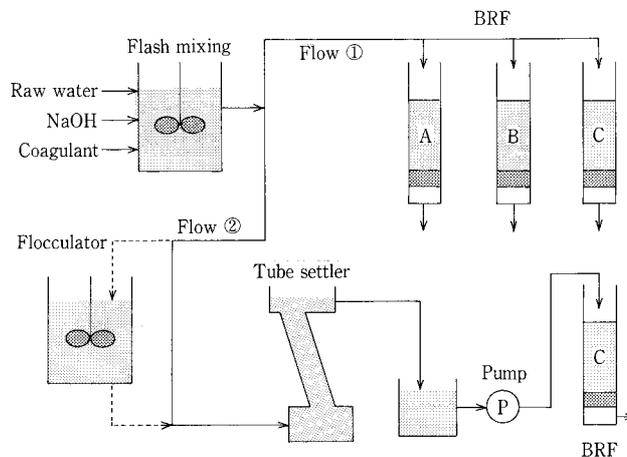
そこで、BRF プロセスを「二段プロセス」から「一段プロセス」へと改良することを目的とし、ミニプラントを用いて1段ろ過に適したろ層構成、並びに、高濁度原水流入時の対応として傾斜管を用いた簡易除濁装置とBRFとを連結したプロセスについて検討を行った。

3.2 BRF 一段プロセスに関する考え方

50度以下の比較的低濁度で安定した原水（湖沼水、ダム湖下流の表流水等）に対しては、一段プロセスの適用を検討することとした。一方、年に数日の割合で250~500度程度の高濁度となる原水（一般河川表流水等）に対しては、BRFの前段に濁度を50~100度まで除去するための簡易除濁装置を付加したプロセスの適用を検討することとした。また、両プロセスにおける濁度除去の目標性能は、後段プロセスとなる急速ろ過の高速化を想定し、処理水濁度1度以下を24時間以上維持できることとした。

3.3 実験装置および実験方法

第6図にミニプラントの概略フローを示す。実験用原水は急速攪拌槽内に流入する淀川表流水に、猪名川浄水場の高度浄水処理実証プラント受水池底泥、苛性ソーダおよび硫酸バンドを添加した人工原水を用い、これを塩ビ製カラムA~Cに固定床・下向流方式で通水した（実験フロー①）。高濁度原水流入時の簡易除濁装置には、塩ビ製傾斜管（0.05 m×0.16 m×1.3 m）を備えた沈澱池を用い、これとカラムCとを連結したプロセスに、実験用原水を通水した（実験フロー②）。第3表にミニプラントおよびろ材の概略仕様を示す。



第6図 ミニプラント概略フロー
Fig. 6 Flow of mini plant

第3表 ミニプラント諸元
Table 3 Data of mini plant

BRF		Tube settler	
Size	0.1 m ϕ × 4 mL	Size	0.05 m × 0.16 m × 1.3 m
Layer height	1.75 ~ 2.5 m	Mean stream velocity	417 mm/min
Direction	Down stream	Direction	Upper stream
LV	240 ~ 300 m		
Upper layer media		Lower layer media	
Shape	Hollow cylinder	Shape	Sphere
Size	4 mm ϕ × 5 mmL	Size	0.69 ~ 1.26 mm
Specific gravity	1.1	Specific gravity	1.7

第4表 下層ろ材の比較
Table 4 Comparison of lower media

	E.S. of lower media De (mm)		
	0.69	0.83	1.26
U.C.	1.5	1.7	1.5
L/De	725	602	397
Continued time (Hr)	9.5	24.5	17.6
Loss water head at last (cm)	79	65	27

また、緩速攪拌による効果を見るため、急速攪拌槽と傾斜管式沈澱池との間に緩速攪拌槽を設けた実験についても行った。

3.4 実験結果

(1) 下層ろ材粒径 (実験フロー①)

第4表は上層厚および下層厚を、それぞれ1.75 m および0.5 mとした時に、下層のろ材粒径を変化させた場合のろ過継続時間および到達損失水頭を示したものである。これにより、有効径が大きい程到達損失水頭は低い値を示したが、ろ過継続時間は有効径0.83 mm のろ材を用いた場合に24 hr 強と最も高い値を示したため、下層に充填するセラミック製ろ材には有効径0.83 mm のものを選定した。

(2) 簡易除濁装置の検討 (実験フロー②)

下層に①で選定した有効径0.83 mm のセラミック製ろ材を0.5 m、上層には4 mm ϕ × 5 mmL のポリプロピレン製ろ材を1.75 ~ 2.0 m 充填し、簡易除濁装置と連結した際の濁度除去性能を調査した。

簡易除濁装置として用いた傾斜管式沈澱池は、平均上昇流速417 mm/min と一般的な沈澱池上昇流速(10 ~ 100 mm/min 程度)と比較して非常に高い上昇流速での通水を行ったが、第5表に見られるように攪拌条件の違いに関わらず、250度以上の高濁度原水を100度未満まで除去することが可能であった。

BRF については、急速攪拌のみによりフロック

第5表 攪拌条件の比較
Table 5 Comparison of mixing

Mixing chamber	Flash mixing	Flash+Flocculation	
Mean of raw water turbidity (DO)	256	245	284
Mean of sedimentation water turbidity (DO)	84	56	78
Upper layer height (m)	1.75	1.75	2.0
Lower layer height (m)	0.5	0.5	0.5
Continued time (Hr)	9.5	19.8	24.8
Loss water head at last (cm)	17	23	32

形成を行った場合のろ過継続時間が9.5 hr であったのに対し、緩速攪拌を加えてフロック形成を行った場合のろ過継続時間は、19.8 hr と約2倍の値を示しており、本プロセスでの濁質除去に対してフロック形成が重要な役割を果たしているものと考えられた。さらに、緩速攪拌を加えたフローにおいて上層厚を1.75 m から2.0 m へと0.25 m 積み増ししたところ、ろ過継続時間は約25%増加しており、長いろ過継続時間を保持するためには上層厚をできるだけ大きくすることが有効であると考えられた。

4. BRF一段プロセスのパイロットプラント実験

これまでの基礎実験などを踏まえて、実施設へ適用可能なシステムとしてのBRF一段プロセスのプラント実験を開始し、1999年3月にACT 21第2研究グループの持ち込み研究として承認され、現在連続運転中である。

4.1 実験プラント

実験プラントのフローを第7図に、装置の仕様を第6表に示す。BRF-B塔は、基礎実験の結果から最適と考えられた粒径の下層ろ材を使用した。BRFの通水LVは240 m/dとし、逆洗はA塔、B塔ともろ過抵抗の最大値1800 mmAqに達すると

水+空気併用による自動逆洗を行った。

4.2 性能目標

このBRF一段プロセスにおける性能目標としては、

- (1) 原水濁度50度以下の場合は前処理なしで処理水濁度1.0度以下とする。
- (2) 原水濁度50~500度の場合は前処理装置を併用することで処理水濁度1.0度以下とする。
- (3) ろ過継続時間24時間以上。
- (4) 他の水質項目はBRFを適用した浄水システム全体で従来の浄水システムと同程度が得られること。

とした。

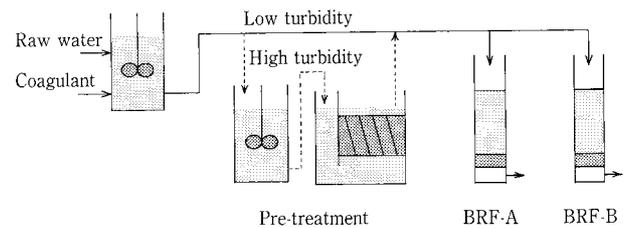
4.3 実験経過

(1) 凝集剤注入率

凝集剤注入率は15 mg/L一定の運転としたが、原水濁度が低かった1998年12月28日~1999年1月21日の間のみ7.5 mg/Lに減らした。

(2) 濁度除去性

処理水濁度、除去率、濁質捕捉量、ろ過継続時間を第7表に、原水濁度と処理水濁度の関係を第8図に示す。ここで、ろ過継続時間とは、逆洗してからろ過抵抗が1800 mmAqに達し、再び逆洗するまでの時間を表し、濁質捕捉量とは、原水濁度と処理水濁度の差にろ過継続時間の通水量を乗じ、それをろ過面積で除したものである。これによると、この期間においては、硫酸バンドを15 mg/L注入すること



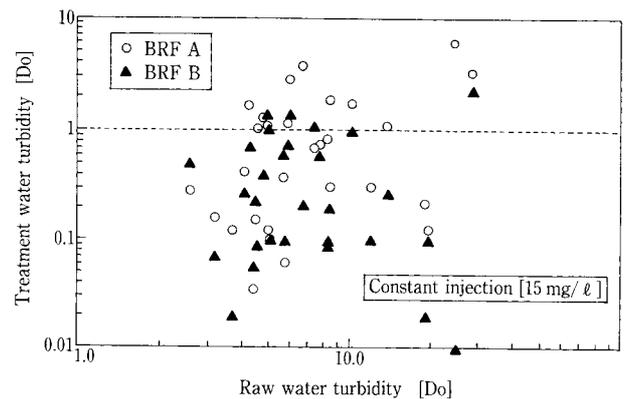
第7図 パイロットプラントフロー

Fig. 7 Flow of pilot plant

第6表 パイロットプラント諸元

Table 6 Deta of pilot plant

		BRF-A	BRF-B
Treatment quantity		120 m ³ /d	
LV		240 m/d	
Upper media	Material	Porous polypropylene	
	Shape	Hollow cylinder	
	Size	4 mmφ×5 mmL	
	Hight	1.8 m	
Lower media	Material	Porous ceramic	
	Shape	Sphere	
	Size	E.S. 1.26 mmφ	E.S. 0.83 mmφ
	Hight	0.5 m	



第8図 原水濁度と処理水濁度の関係

Fig. 8 Relation between raw water turbidity and treatment water turbidity

第7表 濁度除去性

Table 7 Removal of turbidity

		Turbidity			Removal rate		Supplementary quantity of SS		Continued time	
		Raw water	Treatment water A	Treatment water B	Treatment water A	Treatment water B	BRF-A	BRF-B	BRF-A	BRF-B
		(NTU)	(NTU)	(NTU)	(%)	(%)	(NTU·m ³ /m ³)	(NTU·m ³ /m ³)	(Hr)	(Hr)
Period I H10.11.26 ~H10.12.28	Max.	151.0	28.6	20.0	100.0	100.0	9 749	4 097	173	115
	Min.	0.7	0.0	0.0	0.1	59.4	3 744	711	49	20
	Ave.	11.3	2.2	0.6	78.1	95.2	6 126	1 267	130	28
Period II H10.12.28 ~H11. 2.8	Max.	24.2	12.7	4.8	100.0	97.8	7 129	5 846	170	77
	Min.	1.0	0.0	0.1	0.0	4.6	2 688	1 722	115	22
	Ave.	5.0	1.5	0.5	69.4	90.2	4 459	2 917	127	59

とにより、ろ過塔 B についてはろ過継続時間がほぼ24時間以上、処理水平均濁度はおおむね1.0 NTU 以下の結果が得られた。ろ過塔 A については下層のろ材径が大きく、ろ過抵抗の上昇が緩やかなためろ過継続時間は100時間を超えることが多かったが、濁質の抑止性が不十分で処理水濁度1.0 NTU を越えることが多かった。

目標処理水質を考慮した場合、この原水に対してはろ過塔 B のろ層構成（下層ろ材有効径0.83 mmφ）が望ましいと考えられるが、原水濁度が30度以上となる場合や、30度以下であってもときおり処理水濁度が1.0度を越えることがあり、凝集剤注入率など凝集条件を今後さらに検討する必要がある。

(3) 洗浄の状況

この運転条件におけるろ過塔 B の初期損失水頭は最大32 cm、最小15cmであり、実験期間中において初期損失水頭が大幅に上昇するといった傾向はみられず、これまでのところ、ろ層は良好に洗浄されていると思われる。

(4) 主要水質項目

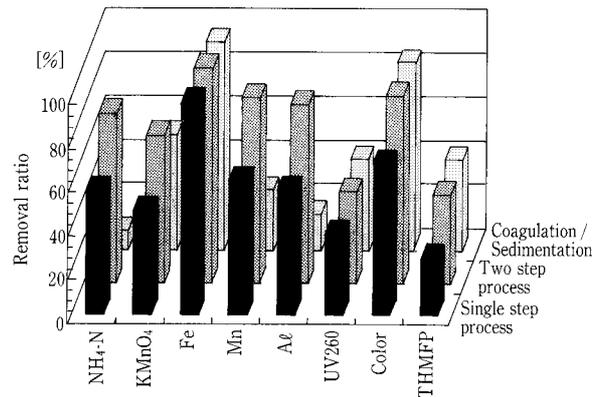
この期間中の原水のアンモニア性窒素、過マンガン酸カリウム消費量、総鉄、総マンガン、総アルミニウムおよびUV260の平均値を第8表に、これに対する各処理水の平均除去率を第9図に示す。この期間においてアンモニア性窒素および総マンガン、総アルミニウムの除去率は凝集沈澱を大きく上回り、過マンガン酸カリウム消費量、UV260の除去率は凝集沈澱とほぼ同程度、色度、THMFPは若干劣るという結果であった。これらの主要水質項目については凝集剤の注入率と密接な関係があると考えられ、今後とも濁度除去性だけでなくこれらの水質項目も含めた最適な凝集剤注入条件を検討していく必要がある。

むすび

今後は、連続運転を通じて、凝集剤注入率などの適正運転条件を把握すると共に、台風や梅雨時における高濁度時のシステムの検証や、冬期におけるア

第8表 原水水質
Table 8 Raw water quality

Water quality	Mean of raw water
N-NH ₄	0.16 mg/L
Potassium permanganate	5.2 mg/L
Total Fe	0.298 mg/L
Total Mn	0.029 mg/L
Total Al	0.22 mg/L
UV260	0.219
Color	20
THMFP	40.5 µg/L
TOC	2.0 mg/L



第9図 平均除去率
Fig. 9 Mean removal ratio

ンモニア性窒素の除去性の評価を行う。さらに、後段の砂ろ過や排水処理を含めた浄水システム全体での評価も行い、実施への適用条件を整理していく予定である。

【参考文献】

- 1) 表義雄, 長塩大司, 花元隆司, 布光昭, 水澤秀樹, 周藤孝雄; 凝集沈澱代替プロセスとしての生物高速ろ過に関する研究, 第49回全国水道研究発表会講演集, (1998), p.154
- 2) 辻猛志, 水澤秀樹, 花元隆司; 凝集沈澱代替プロセスとしての生物高速ろ過に関する研究(II), 第50回全国水道研究発表会講演集, (1999), p.150

連絡先

玉井 秀 恭 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail h.tamai@pantec.co.jp

水澤 秀 樹 環境装置事業部
技術部
第2技術室
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail h.mizusawa@pantec.co.jp

知福 博 行 環境装置事業部
技術士・水道部門
製品開発室
担当次長
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail h.chifuku@pantec.co.jp

溶媒抽出分解法によるダイオキシン類 汚染土壌のダイオキシン類除去ならび に触媒酸化法によるダイオキシン類汚 染排水中のダイオキシン類分解処理

Decomposition of contaminated dioxins by solvent
extraction of soil and catalytic oxidation of wastewater



(技)研究開発部第2研究室
西 村 裕 太
Yuta Nishimura
小 西 嘉 雄
Yohio Konishi
大 塚 剛 樹
Yoshiki Otsuka
川 井 隆 夫
Takao Kawai

当社は、土壌中のダイオキシン類を有機溶媒で抽出後、金属 Na 分散試薬で分解する溶媒抽出分解法および排水中のダイオキシン類を金属触媒と酸化剤で分解する触媒酸化法を開発した。

溶媒抽出分解法は処理前土壌中ダイオキシン類濃度22 ng-TEQ/g を0.086 ng-TEQ/g、触媒酸化法は処理前排水中濃度460 ng-TEQ/L を検出限界以下まで低減でき、環境基準（土壌：1 ng-TEQ/g、排水：0.01 ng-TEQ/L）を充たすことを確認した。

Shinko Pantec has developed the dioxins decomposition process: solvent extraction and decomposition for contaminated soil cleaning, and catalytic oxidation process for contaminated wastewater treatment.

Via solvent extraction and decomposition process, the dioxins contaminated in soil specimen are reduced from 22 ng-TEQ/g to 0.086 ng-TEQ/g. And dioxins contaminated in the wastewater samples are also decomposed from 460 ng-TEQ/L to lower than 0.0016 pg-TEQ/L. From the results, it is confirmed that these process satisfies the reduction of dioxins concentration lower than the Japanese environmental standard.

Key Words :

ダイオキシン類 (ダイオキシン, ベンゾフラン, コプラナ PCB)	PCDD, PCDF, Coplanar PCB
溶媒抽出分解法	Solvent extraction
触媒酸化法	Catalytic oxidation
S P プロセス	SP process

まえがき

ごみ焼却炉から発生するダイオキシン類による土壌や排水などの周辺環境汚染が問題となっている。特に大阪府能勢町の汚染は他に類を見ない高濃度汚染であり¹⁾、処理法の開発が急がれている。

ダイオキシン類などの難分解性有機塩素化合物処理法としては、燃焼法、超臨界水酸化法、紫外線+

酸化剤法など²⁾の他、最近では化学処理法も検討されている。

なかでも物理化学法ならびに化学法は密閉系でも燃焼法に比べて低温で処理できるため、リスクを低減できる。従って、当社ではより温和な処理方法を開発するため、溶媒抽出法の汚染土壌への適用ならびに触媒酸化法の汚染排水への適用を検討した。

1. 溶媒抽出分解法による汚染土壌のダイオキシン類処理

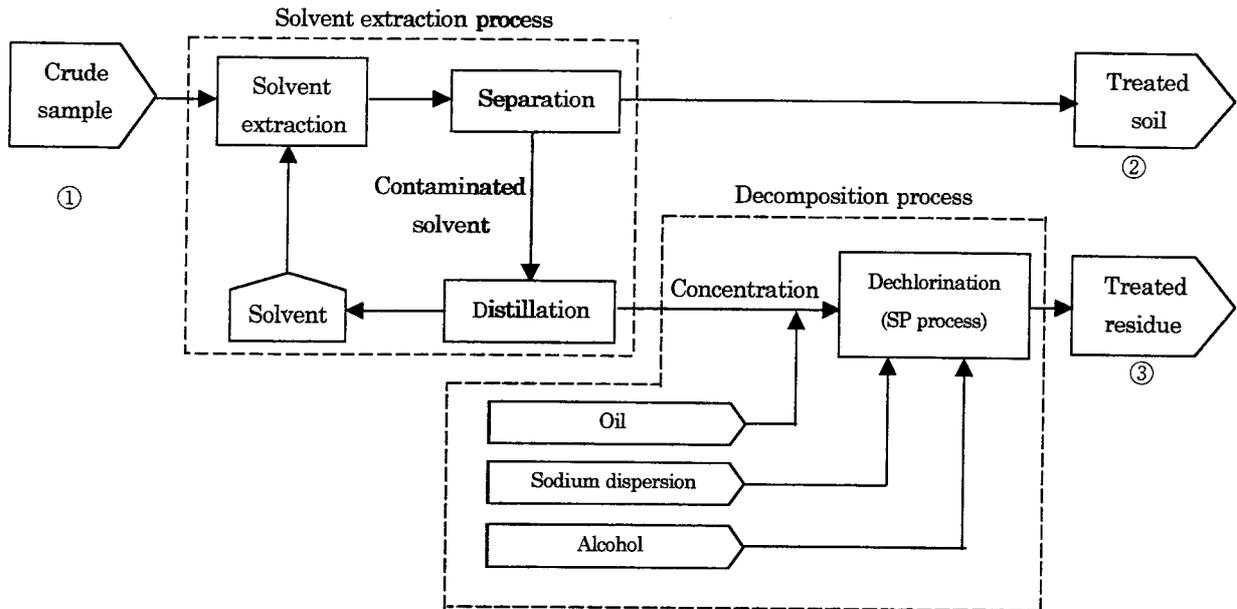
1.1 試験方法

試験はまず1 kg 容量試験により、抽出溶媒量とダイオキシン残留濃度の関係を検討し、その結果に基づいて5 kg 容量による実証試験を行った。

溶媒抽出分解法は土壌中のダイオキシン類を抽出する抽出工程と抽出されたダイオキシン類を分解する分解工程で構成される（第1図）。

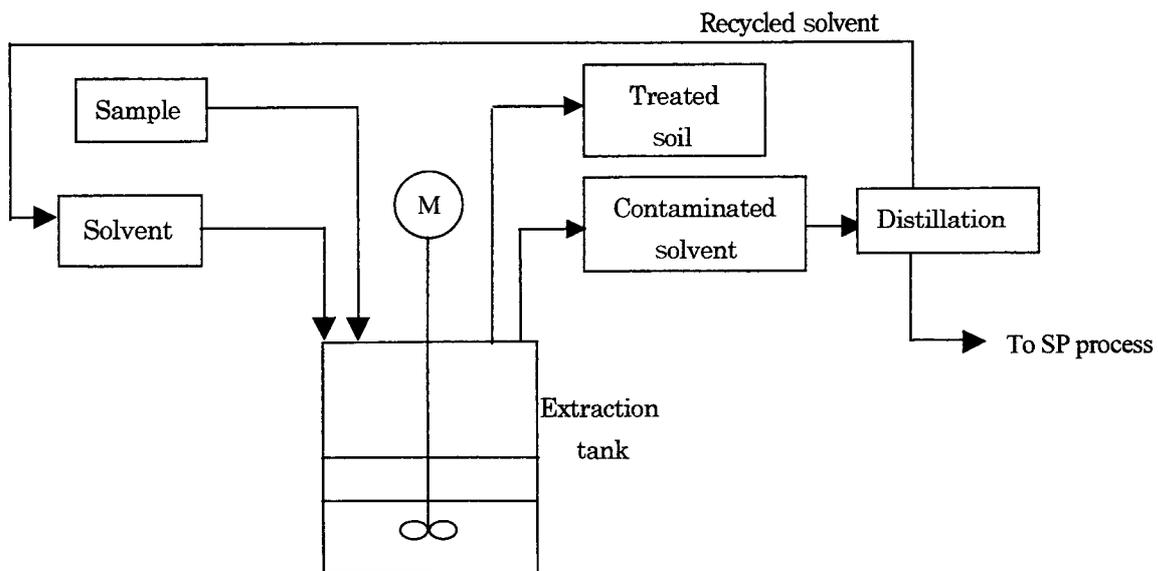
溶媒抽出工程は溶媒比1.5、抽出温度60℃で20分間攪拌してダイオキシン類の抽出を行い、静置分離により土壌と溶媒を分離した。汚染溶媒は蒸留により再生使用した（第2図）。

分解工程はPCB処理法³⁾に準じ、蒸留濃縮物を全量1Lの炭化水素系溶媒中に分散させて90℃に加熱した。この溶液にダイオキシンの塩素：Naモル比1/1000の反応薬剤を加え、攪拌しながら促進剤としてアルコールを少量添加し、2時間保持して



第1図 溶媒抽出分解法の処理フロー

Fig. 1 Flow diagram of solvent extraction and decomposition process



第2図 溶媒抽出装置の模式図

Fig. 2 Schematic flow of solvent extraction process

ダイオキシン類の脱塩素化反応を行った。

試料のサンプリングは第1図の丸数字で示す原試料、処理試料及び処理物について行い、分析に供した。分析方法は環境庁水質保全土壤農薬課発行のダイオキシン類に係わる土壤暫定マニュアル⁴⁾に準じた。

1.2 結果ならびに考察

1 kg 容量試験の分析結果を第1表に、試料中のPCDDs+PCDFs (以下PCDD/F) 残留濃度と使用溶媒量の関係を第3図に示す。

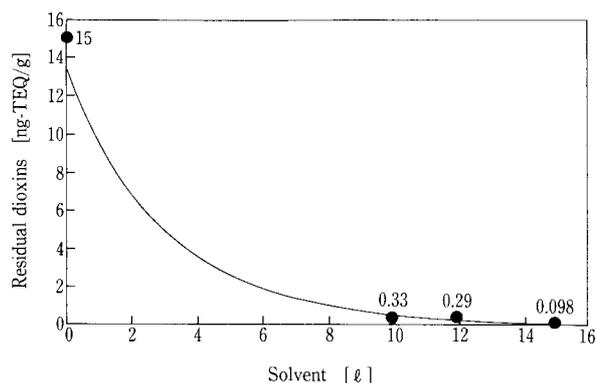
未処理試料中のPCDD/F濃度は15 ng-TEQ/gであったが、10 Lで0.33 ng-TEQ/g、15 Lで0.098 ng-TEQ/gまで除去された。

5 kg 容量試験を3バッチ行った結果を第2表に示す。残留ダイオキシン類濃度は加重平均で0.086 ng-TEQ/gとなった。

抽出、蒸留濃縮されたダイオキシン類の分解処理後の分析結果を第3表に示す。溶媒抽出されたダイオキシン類は、0.000055 ng-TEQ/gまで分解された。

ダイオキシン類の各処理での濃度変化とマスバランスを第4図と第4表に示す。未処理試料中のダイオキシン類の総量が440 000 ng-TEQであったのに対して、溶媒抽出分解処理後は土壤中、処理物中を合わせて1 400 ng-TEQまで減少しており、全体の99.7%のダイオキシン類が分解された。

本試験の結果、土壤の15倍量の溶媒を用いた繰り返し抽出操作によって、土壤中のダイオキシン類を99.7%まで除去できた。これはアメリカにおいてオンサイトの有機塩素化合物処理の実績があるRCCI社の溶媒抽出による土壤中のPCBなどの有機塩素化合物の除去実績(96~99.8%)⁵⁾とほぼ同等であり、溶媒抽出法はダイオキシン類に対しても他の有機塩素化合物と同様に99%以上除去できる



第3図 PCDD/F 残留濃度と溶媒量の関係
Fig. 3 Relationship between solvent consumption and residual dioxins (PCDD/F) in soil

第1表 抽出試験の残留ダイオキシン類濃度結果 (1 kg 容量試験)
Table 1 Result of soil treatment

Sample		PCDD/F (ng-TEQ/g)	Coplanar PCB _s (ng-TEQ/g)	Dioxins (ng-TEQ/g)
Before treatment		15	6.8	22
After treatment	Test 1	0.33	—	—
	Test 2	0.29	—	—
	Test 3	0.098	0.0043	0.10

第2表 ダイオキシン類濃度抽出試験結果
Table 2 Result of extraction test

Sample		PCDD/F (ng-TEQ/g)	Coplanar PCB _s (ng-TEQ/g)	Dioxins (ng-TEQ/g)
Crude sample		15	6.8	22
After treatment	Test 1	0.068	0.0027	0.071
	Test 2	0.11	0.0032	0.11
	Test 3	0.076	0.0018	0.078
	mean	0.083	0.0026	0.086

ことが確認できた。

前述のことからダイオキシン類に対して溶媒抽出分解法を PCB 等と同等に適応でき、除去率から考えると濃度100 ng-TEQ/g 以下のダイオキシン類汚染土壌に対しては環境庁の環境基準値案 1 ng-TEQ/g を十分クリアできると考えられた。

しかしながら、さらに除去できることが望ましく、より効果的な除去方法を検討中である。

2. 触媒酸化法による排水処理

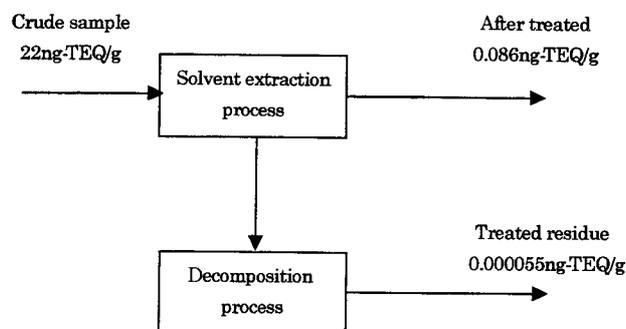
2.1 用いた試料ならびに試験方法

モデル排水で基礎試験を行った後、試料 A および試料 B の 2 種類の試料を用いて 20 L 試験を行った。

基礎試験にはダイオキシン分析用標準液を添加し、PCDD/F 濃度を 0.14 ng-TEQ/L に調整したものを 1 バッチにつき 15 L 用いた。酸化剤は次亜塩素酸ナトリウムを用い、SV (通水速度) は 0.5 (1/h) とした。

処理前後の試料 10 L を分析に供し、分解率を調べた。

20 L 試験は 0.8 μm 径のメンブラン (MF) 処理を行い、原試料中の SS 成分を除去した後、逆浸透膜 (RO) 処理を行い、pH を約 9 に調整し、触媒酸化処理を行った。MF および RO 濃縮水は溶媒による抽出・置換を行い、SP プロセスにより分解した (第 5 図)。



第 4 図 ダイオキシン類の各工程による濃度変化
Fig. 4 Change of residual dioxins concentration via each treatment

第 3 表 ダイオキシン類濃度分解試験結果

Table 3 Analytical result of residual dioxins in extracted residue

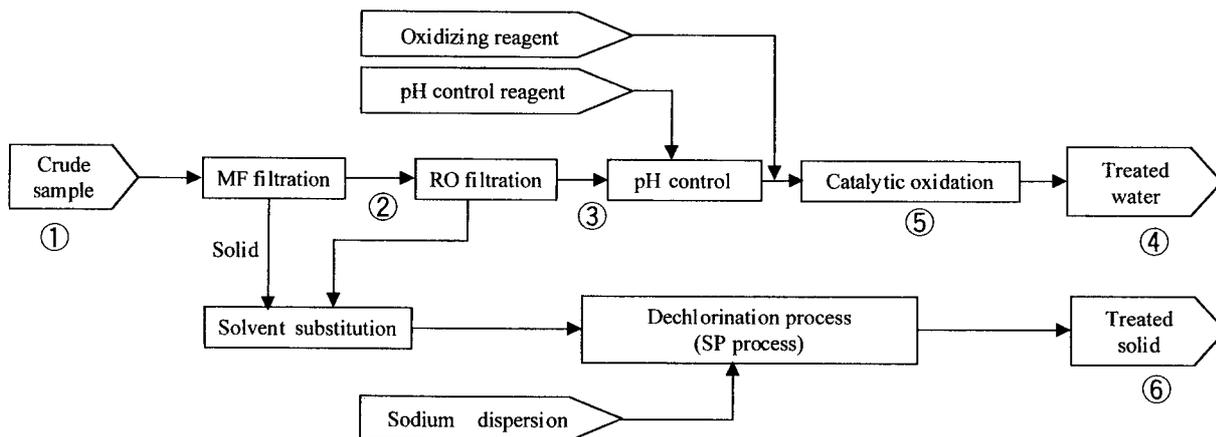
	PCDD/F (ng-TEQ/g)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/g)	Dioxins (ng-TEQ/g)
Treated residue	0.000055	7.4×10^{-9}	0.000055

第 4 表 ダイオキシン類マスバランス

Table 4 Total dioxins balance sheet of soil treatment

	Crude sample	After treated	Extracts	Treated residue
Total Dioxins conc. [ng-TEQ/g]	22	0.086	—	0.000055
Sample weight [kg]	20	16.4	210	1
Total amount [ng-TEQ]	440 000	1 400	(438 600)	0.055
Residual rate [%]	100	0.32	(99.68)	0.000013
Removal rate [%]	0	99.68	—	99.99999

*Figures in parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.



第 5 図 触媒酸化法のフローと分析試料
Fig. 5 Flow diagram of catalytic oxidation process

第 5 表 触媒酸化法の試験条件
Table 5 Experimental condition of basic experiment for catalytic oxidation

Sample	Treated volume (L)	Space velocity (1/h)	Oxidizing reagent	Catalyst volume (L)
A	10	0.5	H ₂ O ₂	0.5
B	5	1		

第 6 表 PCDD/F 分析結果
Table 6 Analytical result of dioxins concentration

Sample	Crude sample (ng-TEQ/L)	After treatment (ng-TEQ/L)	Decomposition rate (%)
1	0.14	0.0036	97.4
		0.0032	97.7
2	0.095	0.013	86.3
3	0.14	ND (<0.001)	>99.9

触媒酸化処理は第 5 表に示す条件で酸化処理を行った。

試料のサンプリング及び分析は第 5 図の丸文字で示す工程ごとに行った。

2.2 試験結果

基礎試験の PCDD/F 分析結果を第 6 表に示す。

PCDD/F 濃度はいずれの試験においても 0.013 ng-TEQ/L から検出限界以下 (最大見積濃度: 0.001 ng-TEQ/L) となり, 分解率は 86.3 から 99.9 % 以上を示した。

20 L 試験の試料 A の分析結果を第 7 表に示す。

原試料のダイオキシン類濃度は 460 ng-TEQ/L と非常に高濃度であるが, 最終処理水は 0.0023 ng-TEQ/L 以下, SP 処理後の RO 濃縮残渣中濃度は 0.00096 ng-TEQ/g となった。酸化触媒へのダイオキシン類吸着は認められなかった。

pH, COD_{Mn}, BOD, SS は触媒酸化処理後には排出基準を充たした。

ダイオキシン類の各処理工程における濃度変化およびマスバランスを第 6 図および第 8 表に示す。原

試料中のダイオキシン類はMF処理により約70%，RO処理で99.9994%が除去された。濃縮残渣はSPプロセスにより99.997%が分解され、実験に供したダイオキシン類はほぼ完全に分解された。

試料Bの結果を第9表に示す。

原試料のダイオキシン類濃度92 ng-TEQ/LがRO処理後には0.016 ng-TEQ/L以下となった。触媒酸化処理による分解はRO処理による除去率が非常に高かったために確認できなかった。

SP処理後のRO濃縮残渣中濃度は0.00005 ng-TEQ/gとなった。酸化触媒中のダイオキシン類濃

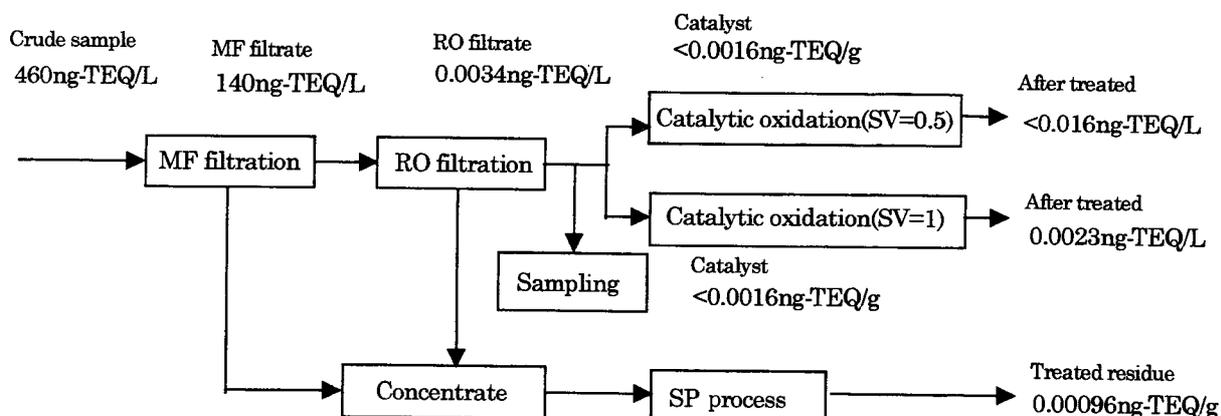
度は0.00056以下を示し、吸着が生じていないことが確認された。

pH, COD_{Mn}, BOD, SSは触媒酸化処理後には排出基準を充たした。

ダイオキシン類の各処理における濃度変化およびマスバランスを第7図および第10表に示す。試料Aと比較してMF処理によるダイオキシン類除去率が21%となったが、RO処理後には99.994%以上が除去され、触媒酸化処理水のダイオキシン残存率は0.00057%であった。濃縮残渣はSPプロセスにより99.9994%が分解された。

第7表 試料Aの試験結果
Table 7 Analytical result of sample A

Sample	PCDD/F (ng-TEQ/L)	Co-PCBs (ng-TEQ/L)	Total Dxn (ng-TEQ/L)	pH	COD _{Mn} (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)
① Crude sample	460	3.9	460	8.2	14.5	1.6	<0.5
② MF filtrate	140	0.33	140	8.3	11.2	0.9	—
③ RO filtrate	0.0034	ND (<0.00061)	0.0034	7.3	<0.5	—	—
④ Catalytic oxidation (SV=0.5)	ND (<0.016)	ND (<0.0016)	<0.016	8.3	—	—	—
④ Catalytic oxidation (SV=1)	0.0023	ND (<0.00056)	0.0023	8.3	—	—	—
⑤ Catalyst (SV=0.5) (ng-TEQ/g)	ND (<0.0016)	ND (<0.00056)	<0.0016	—	—	—	—
⑤ Catalyst (SV=1) (ng-TEQ/g)	ND (<0.0016)	ND (<0.00056)	<0.0016	—	—	—	—
⑥ Treated residue (ng-TEQ/g)	0.00096	4×10 ⁻¹⁰	0.00096	—	—	—	—



第6図 ダイオキシン類の各工程による濃度変化 (試料A)
Fig. 6 Change of residual dioxins concentration via each treatment (sample A)

第 8 表 試料 A のダイオキシン類収支

Table 8 Total dioxins balance for waste water treatment of sample A

	Crude sample	MF filtrate	RO filtrate	Catalyst (SV=0.5)	After treated (SV=0.5)
Total Dxns [ng-TEQ/L]	460	140	0.0034	<0.0016 [ng-TEQ/g]	<0.016
Sample volume [L]	20	20	15	483 [g]	5
Total volume [ng-TEQ]	9 200	2 800	0.051	(<0.017)	(<0.017)
Residual rate [%]	100	30.4	0.00055	<0.00018	<0.00018
Removal rate [%]	0	69.6	99.9994	—	—
	MF residue	RO concentrate	Treated residue	Catalyst (SV=1)	After treated (SV=1)
Total Dxns [ng-TEQ/L]	—	(560)	0.00096 [ng-TEQ/g]	<0.0016 [ng-TEQ/g]	0.0023
Sample volume [L]	—	5	240 [g]	483 [g]	5
Total volume [ng-TEQ]	(6 400)	(2 800)	0.24	(<0.017)	0.012
Residual rate [%]	(69.6)	(30.4)	0.0026	<0.00018	0.00012
Removal rate [%]	—	—	99.997	—	—

※Figures in parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.

第 9 表 試料 B の試験結果

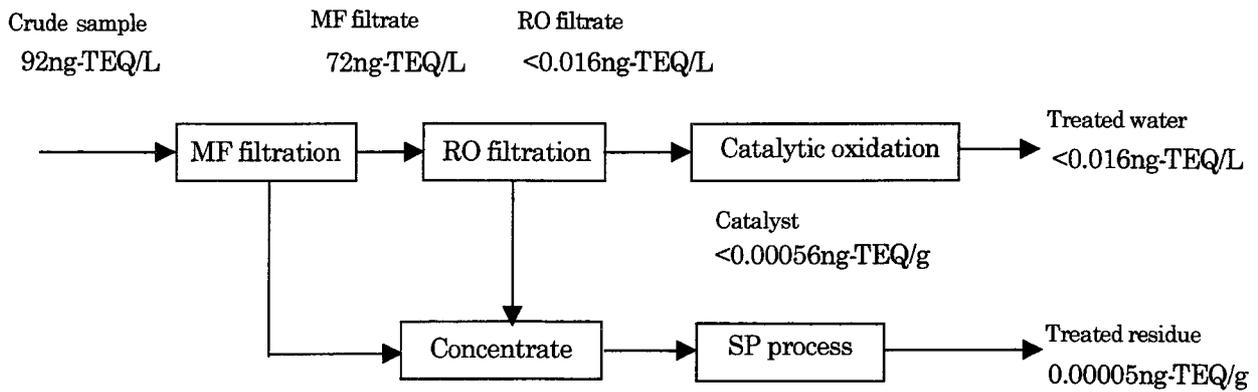
Table 9 Analytical result of sample B

	Sample	PCDD/F (ng-TEQ/L)	Co-PCBs (ng-TEQ/L)	Total Dxns (ng-TEQ/L)	pH	COD _{Mn} (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)
①	Crude sample	91	1.0	92	8.8	64	0.8	2
②	MF filtrate	71	0.58	72	8.7	53	<0.5	—
③	RO filtrate	ND (<0.016)	<0.00001	<0.016	9.0	1.4	—	—
④	Catalytic oxidation (SV=1)	ND (<0.016)	<0.00001	<0.016	8.6	—	—	—
⑤	Catalyst (SV=1) (ng-TEQ/g)	0.0000047	ND (<0.00056)	<0.00056	—	—	—	—
⑥	Treated residue (ng-TEQ/g)	0.00005	5×10 ⁻¹⁰	0.00005	—	—	—	—

試料 A についてはダイオキシン類濃度0.0034 ng-TEQ/L の RO 処理水が SV=1 では分解率32% に対し, SV=0.5では検出限界以下を示した。

金属触媒と酸化剤による分解方法としてはダイオ

キシン類濃度12 pg-TEQ/L の低濃度ダイオキシン類汚染水で分解率99%以上のダイオキシン類分解が認められている。⁶⁾ 今回直接高濃度排水を処理した結果, 110 ng-TEQ/L が4.2 ng-TEQ/L となった



第7図 ダイオキシン類の各工程による濃度変化 (試料B)
 Fig. 7 Change of residual dioxins concentration via each treatment (sample B)

第10表 試料Bのダイオキシン類収支
 Table 10 Total dioxins balance for waste water treatment of Sample B

	Crude sample	MF filtrate	RO filtrate	Catalyst (SV=0.5)	After treated (SV=0.5)
Total Dxns [ng-TEQ/L]	92	72	< 0.016	< 0.00056 [ng-TEQ/g]	< 0.016
Sample volume [L]	23	23	7.6	483 [g]	7.6
Total volume [ng-TEQ]	2 100	1 660	< 0.12	(< 0.12)	< 0.12
Residual rate [%]	100	79.0	< 0.0057	< 0.0057	< 0.0057
Removal rate [%]	0	21.0	> 99.994	> 99.994	> 99.994
	MF residue	RO concentrate	Treated residue		
Total Dxns [ng-TEQ/L]	—	(108)	0.00005 [ng-TEQ/g]		
Sample volume [L]	—	15.4	240 [g]		
Total volume [ng-TEQ]	(440)	(1 660)	0.012		
Residual rate [%]	(21.0)	(79.0)	0.00057		
Removal rate [%]	—	—	99.9994		

*Figures in parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.

ことから、二段処理を行うことにより十分低減可能であると考えられた。

濃縮残渣についてはSPプロセスの有効性が確認された。

むすび

溶媒抽出分解法により土壤中のダイオキシン類濃度を0.086 ng-TEQ/gまで低減でき、土壌から抽出分離されたダイオキシン類は0.000055 ng-TEQ/gまで分解できることが示された。

また、本試験結果により、排水はRO処理によってもダイオキシン類が低減でき、触媒酸化処理でも、ダイオキシン類を分解低減できることが明らかとなり、濃縮物もSPプロセスで分解できることが確認できた。

以上から、溶媒抽出分解法および触媒酸化法がダイオキシン類汚染土壌および汚染排水中のダイオキシン類処理に有効であることが確認できた。

本報告は平成10年度厚生省委託試験「高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理実証試験」として当社が分担した試験結果⁷⁾に若干の考察を加えたものであり、本結果の公表を承諾頂いた(財)廃棄物研究財団に感謝いたします。

[参考文献]

- 1) 厚生省・生活審・廃棄物処理部会：都市と廃棄物，vol.29, No.1 (1999), p49-57.
- 2) 川本克也：エネルギー・資源，vol.20, No.1 (1999), p.78-86.
- 3) 川井隆夫ほか：神鋼パンテック技報，Vol.41, No.2 (1998), p.90-97.
- 4) 環境庁水質保全局土壌農薬課：ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル (1998)
- 5) RCCI社カタログ
- 6) 鈴木重浩ほか：産業機械，No.589 (1999), p.50-51.
- 7) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課：高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル (1999)

連絡先

西村 裕太
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 y.nishimura@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 078-992-6504

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

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 078-992-6504

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

大塚 剛樹
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 y.otsuka@pantec.co.jp

水素の安全性

Safety of hydrogen



(技)研究開発部第1研究室
多井 勉
Tsutomu Oi
豊島 学
Manabu Toyoshima
石井 豊
Yutaka Ishii
UC事業室
廣瀬 潤
Jun Hirose

世界で消費されるエネルギーの約90%は石炭、石油、天然ガス等の化石燃料でまかなわれている。化石燃料を使い続けると空気中の二酸化炭素濃度が上昇し、地球温暖化、気候変動を起こす。また来世紀には化石燃料は枯渇すると予想されている。水素エネルギーは地球環境問題、資源枯渇化問題を解決するクリーンエネルギーとして期待されている。水素エネルギーを幅広く用いるためには、従来の化石燃料システム同等以上の安全性を確立する必要がある。本報告では水素の安全性についてのべる。

About 90% of the world energy demand is met by fossil fuels such as coal, oil and natural gas at the present time. The consumption of fossil fuels will cause the carbon dioxide accumulation and threatening consequences such as global warming and climate changes. The drain of fossil fuels is forecasted in the next century. Hydrogen is expected as a clean energy to solve the global environmental problem and drain problem of fossil fuels. The safety of hydrogen equal or higher than that of fossil fuel system must be established in order to use hydrogen energy system widely. The safety of hydrogen is shown in this report.

Key Words :

水素エネルギー	Hydrogen energy
安全性	Safety
水素ガス	Hydrogen gas
液体水素	Liquid hydrogen
燃料電池	Fuel cell
固体高分子電解質型水電解装置	Water electrolyzer using the proton exchange membrane
燃料電池自動車	Fuel cell vehicle
水素供給ステーション	Hydrogen fueling station

まえがき

現状では石油、石炭等の化石燃料が経済的に最も競争力のあるエネルギーである。これが全世界で使用されるエネルギー源の90%以上が化石燃料である理由である。しかし化石燃料の燃焼に伴って排出される気体が地表表面に蓄積し、地球規模で環境に

重大な影響を与える。排出される気体は水蒸気、二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物である。二酸化炭素は地球温暖化の原因となる。一方窒素酸化物と硫黄酸化物は酸性雨の原因となる。エネルギー消費量が巨大化すると、特定地域に限定されずに、地球規模での環境問題が発生する。日本の場合に運輸部

門からの二酸化炭素排出量が全体の20%を占めている。また発電分野が全体の30%を占めている。化石燃料は有限の資源であり、発展途上国でのエネルギー消費量の増加を考慮すると来世紀の前半には枯渇すると予想されている。水素エネルギーはこれらの地球環境問題、資源枯渇化問題を解決するクリーンエネルギーとして期待されている。^{1,2)} 発電時に二酸化炭素の排出がなく、従来の発電装置に比較して高い発電効率を有する燃料電池の出現によりエネルギー分野において水素が使用されようとしている。自動車分野においては自動車メーカーが2003年頃に市場投入を目指して、燃料電池搭載自動車の開発を進めている。またコジェネレーションシステムとして使用できる小型の家庭用燃料電池の開発が進められている。

現在、世界での水素消費量は年間5000億 m³ と推定されている。その90%以上が天然ガスの改質ガス、工業副製ガスから得られている。残りは水電解により生産されている。この水素の99%以上がアンモニアの合成、メタノールの合成、石油の脱硫、鉍石の還元等の工業プロセス用原料として使用されている。エネルギー利用としては人工衛星打ち上げ用ロケットの燃料に液体水素が使用されている。

将来の水素エネルギー・システムの姿を想定すると大量に水素が使用される地域では大規模プラント

で水素を製造し、パイプラインにより輸送される。また安価な天然ガスが得られる所では大規模プラントで天然ガスの水蒸気改質し、水素を製造する。この水素は液化され、極低温容器につめて、トラックで輸送される。小規模使用の場合には、オンサイト型天然ガス改質装置、またはオンサイト型水電解装置が使用される。将来水素はバイオマス、太陽光などの再生エネルギーから製造される。

このように水素エネルギーを用いて地球環境問題、資源枯渇問題を解決するためには、水素エネルギーのインフラストラクチャーが整備されるとともに、従来の化石燃料システムと同等以上の安全性があることを一般ユーザに認知されることが重要である。このためには従来の水素を用いる工業プロセスの設計方法をベースにして水素エネルギーの新たな使用形態を考慮し、安全性を確保できる使用法、設計法等を確立することが必要である。本報告では水素の安全性について述べる。

1. 安全の観点からの水素の性質

1.1 水素の性質

安全な水素関連装置を設計するためには水素の特性とそれらに伴った危険性を理解しておかなければならない。水素ガスには多数の点で一般に使用されている気体燃料と類似性がある。しかしいくつかの点で異なった特性を示す。水素ガスの物性を第1表、

第1表 水素ガスの物性値

Table 1 Physical and thermodynamic properties of gaseous hydrogen

Property	Unit	Value
Density at 273.15 K	kg/m ³	8.99×10 ⁻²
Compressibility factor at 273.15 K	—	1
Adiabatic compressibility at 300 K	MPa ⁻¹	7.03
Coefficient of volume expansion at 300 K	K ⁻¹	3.33×10 ⁻³
Cp at 273.15 K	J/(kg·K)	1.42×10 ⁴
Cv at 273.15 K	J/(kg·K)	1.01×10 ⁴
Enthalpy at 273.15 K	J/kg	3.84×10 ⁶
Internal energy at 273.15 K	J/kg	2.72×10 ⁶
Entropy at 273.15 K	J/(kg·K)	6.92×10 ⁴
Velocity of sound at 273.15 K	m/s	1246
Viscosity at 273.15 K	Pa·s	8.39×10 ⁻⁶
Thermal conductivity at 273.15 K	W/(m·K)	1.74×10 ⁻¹
Dielectric constant at 273.15 K	—	1
Isothermal compressibility at 300 K	MPa ⁻¹	-9.86
Self-diffusion coefficient at 273.15 K	m ² /s	1.29×10 ⁻⁴
Gas diffusivity in water at 298.15 K	m ² /s	4.8×10 ⁻⁹

第 2 表 液体水素の物性値

Table 2 Physical and thermodynamic properties of liquid hydrogen

Property	Unit	Value
Triple point temperature	K	13.8
Normal boiling temperature	K	20.27
Critical temperature	K	32.98
Critical pressure	MPa	1.29
Critical volume	m ³ /kg	3.18×10 ⁻²
Density		
at normal boiling temperature	kg/m ³	70.78
at triple point	kg/m ³	77.02
Compressibility factor		
at triple point	—	1.61×10 ⁻³
at normal boiling temperature	—	1.71×10 ⁻²
at critical point	—	3.03×10 ⁻¹
Adiabatic compressibility		
at triple point	MPa ⁻¹	8.13×10 ⁻³
at normal boiling temperature	MPa ⁻¹	1.19×10 ⁻²
Coefficient of volume expansion		
at triple point	K ⁻¹	1.02×10 ⁻²
at normal boiling temperature	K ⁻¹	1.64×10 ⁻²
Heat of vaporization		
at triple point	J/kg	4.49×10 ⁵
at normal boiling temperature	J/kg	4.46×10 ⁵
Cp		
at triple point	J/(kg·K)	6.51×10 ³
at normal boiling temperature	J/(kg·K)	9.69×10 ³
Cv		
at triple point	J/(kg·K)	4.71×10 ³
at normal boiling temperature	J/(kg·K)	5.74×10 ³
Enthalpy		
at triple point	J/kg	-3.09×10 ⁵
at normal boiling temperature	J/kg	-2.56×10 ⁵
Internal energy		
at triple point	J/kg	-3.09×10 ⁵
at normal boiling temperature	J/kg	-2.58×10 ⁵
Entropy		
at triple point	J/(kg·K)	4.96×10 ³
at normal boiling temperature	J/(kg·K)	7.98×10 ³
Velocity of sound		
at triple point	m/s	1.27×10 ³
at normal boiling temperature	m/s	1.09×10 ³
Viscosity		
at triple point	Pa·s	2.6×10 ⁻⁵
at normal boiling temperature	Pa·s	1.33×10 ⁻⁵
Thermal conductivity		
at triple point	W/(m·K)	7.3×10 ⁻²
at normal boiling temperature	W/(m·K)	9.9×10 ⁻²
Dielectric constant		
at triple point	—	1.252
at normal boiling temperature	—	1.23
Surface tension		
at triple point	mN/m	2.99
at normal boiling temperature	mN/m	1.93
Isothermal compressibility		
at triple point	MPa ⁻¹	-0.0011
at normal boiling temperature	MPa ⁻¹	-0.0199

液体水素の物性を第2表に示す。また安全上、考慮しなければならない水素の物性値を第3表に示す。

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1気圧でパラ水素99.8%となる。水素を液化した場合、オルソ水素からパラ水素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している。このようなことから第1、3表の水素ガスはオルソ水素が75%、パラ水素が

25%の割合で混合しているもの、第2表の液化水素はパラ水素を表す。

気体燃料である水素、メタン、プロパンと液体燃料であるガソリンの物性の比較を第4表に示す。一般的に危険性の点では水素はメタン、プロパン、ガソリンと同程度である。短時間、水素が漏洩しても浮力が大きいメタン、プロパン、ガソリンよりも速く上昇し、即座に発散する。そして閉空間でなければ、他の燃料よりも短時間で安全な許容値まで水素濃度は下がる。プロパン、ガソリン蒸気の密度は空気よりも大きいので、漏洩すると地表面近くに滞留する。

浮力効果と大きな拡散速度によって水素が短時間漏洩しても空気とは他の燃料よりも速く混合する。室内においては部屋の大きさ、形状に依存して水素の拡散が火災を小さくすることもあるし、逆に大き

第3表 安全上考慮しなければならない水素の物性値

Table 3 Properties of hydrogen of interested in safety consideration

Property	Unit	Value
Diffusion coefficient in air	m ² /s	6.1×10 ⁻⁵
Limits in air		
Flammability	volume %	4.0~75.0
Detonation	volume %	18.3~59.0
Limits in oxygen		
Flammability	volume %	4.5~94.0
Detonation	volume %	15.0~90.0
Ignition temperature		
in oxygen	K	833.15
in air	K	858.15
Flame temperature	K	2318.15
Heat of combustion	J/kg	1.12×10 ⁸ ~1.42×10 ⁸
Thermal energy radiated from flame	%	17~25
Burning velocity in air	m/s	2.65~3.25
Detonation velocity in air	m/s	1.48×10 ³ ~2.15×10 ³

第4表 水素、メタン、プロパン、ガソリンの物性値

Table 4 Properties of gaseous hydrogen and other fuels

Property	Unit	Hydrogen	Methane	Propane	Gasoline
Molecular weight	kg/mol	2.02×10 ⁻³	1.60×10 ⁻²	4.41×10 ⁻²	~1.07×10 ⁻¹
Density of gas at 293.15 K and 0.1 MPa	kg/m ³	8.38×10 ⁻²	6.51×10 ⁻¹	1.87	4.4
Viscosity of gas at 293.15 K and 0.1 MPa	Pa·s	8.9×10 ⁻⁶	1.12×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁶	5.2×10 ⁻⁶
Diffusion coefficient in still air at 293.15 K and 0.1 MPa	m ² /s	6.1×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁶
Buoyancy (Density relative to air)	—	0.07	0.55	1.52	3.4~4.0

くすることもある。水素は開放空間では他の燃料よりも速く拡散する。この特性は事故の状況によって有利にもなるし、逆に不利にもなる。

安全性に関連した水素の特性は次のとおりである。

- (1) 密度
水素は全ての元素の中で最も軽い。
- (2) 浮力
大気温度における水素ガスの密度は空気に比較して小さいため、空気中では浮力が大きい。
- (3) 拡散
浮力による水素ガスの移動よりも拡散による水素ガスの移動が小さいにもかかわらず、水素は空气中を他の気体燃料よりも速く拡散する。
- (4) 無色，無臭，無味，無毒
メタン，プロパンと同様に無色，無臭，無味，無毒の気体である。
- (5) 火炎
空気中において広範囲の濃度で水素は燃焼する。そして不純物がなければ，その火炎は非常に見えにくい。
- (6) 発火エネルギー
濃度が非常に薄いか，もしくは濃くなければ水素は非常に小さなエネルギーで発火する。
- (7) 爆発限界
閉じこめられると水素は広範囲の濃度において容易に爆発する。しかし開放された空間では水素は爆発しにくい。
- (8) 火炎の伝搬速度
水素濃度が非常に薄いか，もしくは濃い状態でなければ他の燃料よりも火炎の伝搬速度は速い。
- (9) 発火温度
通常の燃料よりも水素の発火温度は高い。

1.2 水素の漏洩

溶接部の欠陥，腐食による欠陥，バルブ，フランジ等の各種継ぎ手，ガスケット等の各種シール等から水素は漏れる。これらの箇所からの漏れは3種類に分類される。

層流の漏れ量は次式のように漏れる気体の動粘度に反比例する。

$$Q = \pi D^4 (P_1 - P_2) / 128 \nu L \quad (1)$$

- ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 D : 漏れの内直径 (m)
 L : 漏れの長さ (m)
 P_1 : 漏れの上流側圧力 (Pa)
 P_2 : 漏れの下流側圧力 (Pa)
 ν : 気体の動粘度 (m^2/s)

流れが乱流になると次式のように漏れ量は気体の密度の平方根に比例する。

$$Q = \alpha \pi D^2 \{2(P_1 - P_2)\rho\}^{1/2} / 4 \quad (2)$$

- ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 α : 漏れの流量係数 (-)
 D : 漏れの内直径 (m)
 P_1 : 漏れの上流側圧力 (Pa)
 P_2 : 漏れの下流側圧力 (Pa)
 ρ : 気体の密度 (kg/m^3)

圧縮性を考慮した漏れの場合，漏れの下流側圧力を一定に保持し上流側圧力を徐々に上昇させると，漏れ量は上流側圧力の上昇に伴って増加する。そして下流側圧力と上流側圧力の比 r が臨界圧力比 r_c よりも小さくなると r の値に関係なく，漏れ量は一定になる。このことは臨界圧力比以下の条件ではもれる気体が断熱膨脹により漏れ出口で音速に達し，上流側圧力が上昇しても流速が変化しないことを意味する。

臨界圧力比は以下の式で与えられる。

$$r_c = \{2/(\kappa + 1)\}^{\kappa/(\kappa - 1)} \quad (3)$$

ただし κ : 比熱比 (-)

下流側圧力と上流側圧力の比が臨界圧力比よりも大きい時には次式で漏れ量は与えられる。

$$Q = \pi D^2 r^{1/\kappa} \{2\kappa P_1 \rho_1 (1 - r^{(\kappa - 1)/\kappa}) / (\kappa - 1)\}^{1/2} / 4 \quad (4)$$

- ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 D : 漏れの内直径 (m)
 r : 圧力比 P_2/P_1 (-)
 κ : 比熱比 (-)
 P_1 : 上流側圧力 (Pa)
 P_2 : 下流側圧力 (Pa)
 ρ_1 : 上流側圧力，上流側温度における気体の密度 (kg/m^3)

下流側圧力と上流側圧力の比が臨界圧力比以下になると次式で漏れ量は与えられる。

$$Q = \pi D^2 (2/(\kappa + 1))^{1/(\kappa - 1)} \times \{2\kappa P_1 \rho_1 / (\kappa + 1)\}^{1/2} / 4 \\ = \pi D^2 (2/(\kappa + 1))^{1/(\kappa - 1)} \times \{2/(\kappa + 1)\}^{1/2} \rho_1 V_s / 4 \quad (5)$$

- ただし Q : 漏れ量 (kg/s)
 D : 漏れの内直径 (m)
 κ : 比熱比 (-)
 ρ_1 : 上流側圧力，上流側温度における気体の密度 (kg/m^3)
 V_s : 漏洩気体中の音速 (m/s)

以上のように層流の漏洩量は漏洩気体の動粘度に逆比例する。乱流の漏洩量は漏洩気体の密度の平方根に逆比例する。音速流の漏洩量は漏洩気体中の音

速に比例する。小さな漏れ箇所は層流の漏れになる。高圧下の漏れは音速流の漏れになる。容積、エネルギーについて大気温度の水素、メタン、プロパンの漏れの比較を第5表に示す。乱流と音速流の水素の容積的漏洩量はメタン、プロパンよりも大きい。水素のエネルギー的漏洩量は層流、乱流、音速流ともにメタン、プロパンよりも小さい。

1.3 液体水素の特性

液体水素は容易に蒸発するため、水素ガスと同様の危険性がある。極低温であるがために、危険性を検討する場合には以下の特性を考慮しなければならない。³⁾

(1) 低沸点

- ① 1気圧における沸点は20.3 Kである。
- ② 急激に蒸発し、発火源があると爆発を起こす。
- ③ 極低温流体であるため、液体水素、もしくは極低温の水素ガスが皮膚、目等にかかると凍傷を起こす。
- ④ 極低温の水素ガスを吸い込むと呼吸不全、窒息を起こす。

(2) 氷の生成

- ① 貯槽から液体水素を抜いているときに、抜き方が悪いと配管内に空気中の水分、または空気が凍結することがある。そして貯槽の内圧が上昇して、貯槽が破壊することがある。

(3) 空気の凝縮

- ① 断熱していない配管に液体水素、もしくは極低温の水素ガスを流すと、配管表面は90 K以下の極低温になる。そして配管の外側に空気が凝縮する。
- ② 凝縮して配管からしたたる液体空気に人体、可燃物をさらしてはならない。
- ③ 炭素鋼のような低温脆性を示す材料は使用できない。

第5表 気体燃料の漏れ量の相対的比較

Table 5 Comparison on the leak rates of fuel gases

Fuel gas	Laminar	Turbulent†	Sonic
Hydrogen Volume	1.00	1.00	1.00
Energy	1.00	1.00	1.00
Methane Volume	0.80	0.35	0.34
Energy	2.66	1.18	1.14
Propane Volume	1.11	0.21	0.19
Energy	9.38	1.80	1.63

(4) 連続蒸発

- ① 液体水素を連続蒸発させるときには安全な方法で、安全な場所に放出しなければならない。
- ② 空気の流入を防止するために、液体水素用貯槽の内圧は大気圧よりも高くしておかなくてはならない。
- ③ 液体水素には凝縮空気等が混入しやすい。
- ④ 貯槽に液体水素を繰り返し充填していると、貯槽内にある程度まとまった量の酸素が蓄積される。この状態の水素と酸素の混合物は容易に発火する。そして爆発する。

(5) 圧力上昇

- ① 液体水素用貯槽への入熱が冷却されなくて、液体水素は完全に閉じこめられた状態におかれると超臨界状態となり、液体と同じ密度の気体になる。そして貯槽内圧力は超高圧になる。

(6) 高密度

- ① 蒸発直後の水素ガスの密度は若干高い。このため液体水素が漏れた直後は水平方向か、下方向の水素蒸気の雲が発生する可能性がある。

1.4 水素用使用材料の選択

水素用装置は構造メンバー、タンク、配管、バルブ、ガスケット、接着剤、電気絶縁材、断熱材等から構成される。これらの部品用として最適な材料を選択するためには以下の点を考慮しなければならない。

- (1) 設計・運転条件に適合した特性を持つこと
特にジョイントとコネクター部の振動を考慮すること
- (2) 運転環境に適合していること
- (3) 選択した材料の試験データがあること
- (4) 耐食性があること
- (5) 製作、組立、検査が容易であること
- (6) 材料欠陥がないこと
- (7) 毒性がないこと
- (8) 水素火災による高温にさらされても耐熱性があること
- (9) 水素脆性がないこと

水素脆性がおこると機械的特性、特に延性、引張強度が大きく低下する。水素脆性の状態は温度、圧力、純度、濃度、水素に暴露される時間等によって変化する。また材料の応力状態、物性、材料組織、表面状態によっても変化する。

(10) 極低温

液体水素用材料を選択するときには次の点を考慮しなければならない。

- ① 低温脆性
- ② 熱収縮
- ③ 極低温での物性の変化

2. 水素の事故の歴史

2.1 ヒンデンプルグ号の事故

水素の安全性が議論されるときには必ずと言って良いほど、水素を充填した飛行船ヒンデンプルグ号の火災事故が述べられる。ヒンデンプルグ号が1937年5月6日に63回目の飛行を終了して、米国ニュージャージー州のLakehurstに繫留しようとした時に火災により墜落した。そして多数の死傷者が出た。この飛行船の重量は240トン、長さは245m、最大外径は41m、最大水素充填量は20万Nm³、乗客数は72人であった。当時のアメリカとドイツの事故調査委員会は、ある量の漏洩した水素が静電気により発火し、そして爆発したと結論付けた。

墜落時の撮影フィルムをBain達は詳細に分析した。⁴⁾ 水素の燃焼炎は無色である。しかしヒンデンプルグ号の撮影フィルムでは有色の燃焼炎が観察される。また水素は上方に向かって燃焼する。しかしヒンデンプルグ号の撮影フィルムでは下方方向の燃焼が観察される。また瞬間的な爆発を起こしていない。飛行船の後部から火災を起こしながら、飛行船本来の飛行姿勢を保持している。

Bain達は事故からの生還者、事故の目撃者のインタビューを行った。過去の資料、文献を精密に再分析した。また機体に使用されていた繊維を入手し、電子顕微鏡による観察、遠赤外線分析を行った。

飛行船の外被材は綿繊維で製作されていた。この外被材には太陽光と大気に対する保護塗料として、第1層に鉄酸化物が、その後の4層にはアルミニウム粉末を含有するセルロース・ブチール・アセテートが塗られていた。外被材に塗られた材料はロケットの推進燃料であることから、現在の技術的判断ではこの塗装材料の選択はまったく非論理的なものである。

外被材はヒンデンプルグ号の筐体にラミー麻により固定されていた。そして隙間は木製のスペーサにより埋められていた。このような構造にしたため、外被材の電気伝導性が非常に悪くなった。その結果外被材に静電気が蓄積し、電流が流れた。そして外被材とそれの塗料が発火し、大火災に至った。

Bain達は以上の調査を行うとともに、ヘリウムが充填された飛行船においてもヒンデンプルグ号と同じような火災事故をおこしていることを指摘し、水素がヒンデンプルグ号の火災事故の原因でない

結論付けている。

2.2 米国 Directed Technologies 社の調査

米国の Directed Technologies 社が米国エネルギー省とフォード社のために過去の水素に関する事故を調査し、次の内容の報告書を提出した。⁵⁾

- (1) 1800年代の初期から都市ガスとして水素52%、メタン31%、一酸化炭素7%のークス炉ガスが一般家庭の燃料に安全に使用されてきた。
- (2) 水素と他のガスの混合ガスが多く工業分野において定常的に使用されている。
- (3) 水素が石油プラント、化学プラントにおいて安全に使用されている。
- (4) 液体水素が米国内の高速道路を使って1年間に7000万ガロン(26.5万m³)、安全に輸送されている。
- (5) 通常の安全の観点から考えた場合、水素を自動車用燃料として使用できない明白な証拠はない。
- (6) 正規の設計をされた水素自動車と水素供給ステーションであれば、通常のガソリン以上の危険性があるといった徴候はない。

2.3 我が国における事故

高圧ガス保安協会が水素ガスの消費貯蔵所を対象とした保安教育用テキストを作成している。⁶⁾ その中で1953年から1995年までの水素が原因の事故に関して、件数、死者の数、負傷者の数がまとめられている。それらを第1～3図に示す。

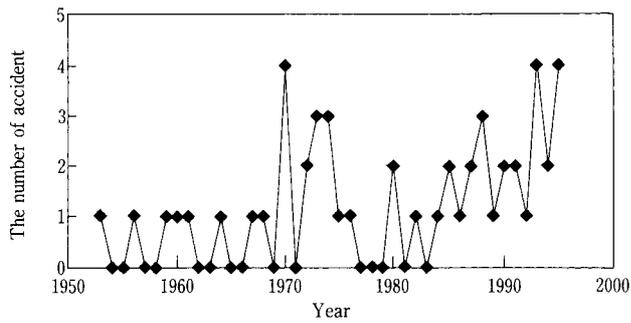
1953年には風船に詰める水素ガスを通気の悪い物置に置いていて、多数の負傷者を出す事故を起こしている。1960年代までは数年に1回の頻度で事故が発生していた。そして事故が起こると死者が出ていた。1970年代前半では事故件数は増加し、後半になると減少した。しかし1980年代以降では事故件数は増加している。1970年代前半以降、死者が出る事故は1972年をのぞき、発生していない。しかし1992年には石油精製工場において熱交換器からの水素漏洩により、死者10名の重大事故を起こしている。

3. 水素の安全に対する基本的原則

水素の物理的性質、化学的性質、熱的性質を理解し、適切なコード、標準等に従うならば、水素は安全に使用できる。過去50年間に工業分野において大量の水素が安全に、定常的に製造、貯蔵、輸送、使用されてきた。これらの実績が工業プロセス以外の分野にも適用できる。その安全に対する基本的原則は次の通りである。

3.1 火災の防止

次の3条件が重なると火災が起こる。



第1図 水素が原因の事故件数
Fig. 1 The number of accident caused by hydrogen

- ・ 燃焼可能な気体、蒸気 の存在
- ・ 空気、酸素のような酸化剤と燃料が発火可能な上限と下限の範囲内で混合した場合
- ・ 発火源の存在

これらの内、火災防止のためには2条件が取り除かれねばならない。まずは発火源となるものを取り除く。そして装置周辺の換気を充分に行って、水素と空気が燃焼可能な範囲内で混合しないようにしなければならない。

3.2 本質的安全設計

(1) 水素量の制限

水素量が増加するとコード類の要求事項が大きく変化する。事故を防止するためには、貯蔵水素や、取扱水素の量を必要最小限にとどめる必要がある。

(2) 危険性の排除

水素の量を必要最小限にとどめても、適切な換気、漏洩防止の設計と運転、潜在的発火源の除去を行わなければならない。

(3) 安全システム

危険な状態を感知する安全システムを付けなければならない。またこの安全システムは正常状態と異常状態の両ケースを想定したメンテナンスがなされていなければならない。

3.3 制 御

(1) 警報システム

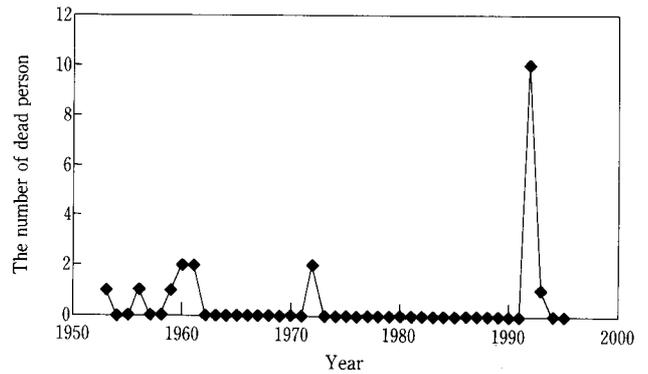
装置の異常状態、誤動作を検知し、視覚的に、聴覚的に警報を出せるシステムを付けなければならない。

(2) 定期的校正

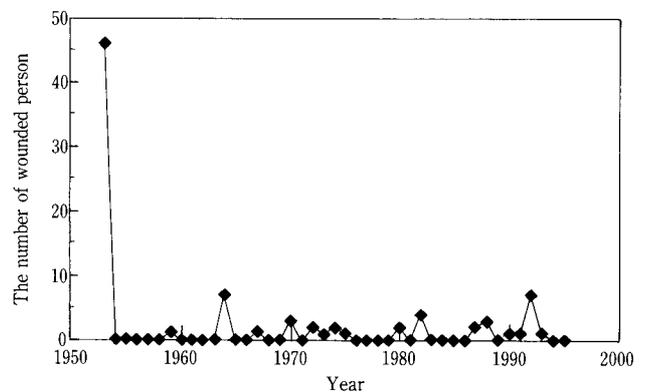
確実な計測器により制御機器を定期的に校正する必要がある。

(3) 流量制御

作業従事者と装置を保護するために、水素の貯



第2図 水素が原因の事故による死者の数
Fig. 2 The number of dead person in the accident caused by hydrogen



第3図 水素が原因の事故による負傷者の数
Fig. 3 The number of wounded person in the accident caused by hydrogen

蔵時、使用時等に装置の状態が変化しても対応できるための安全弁と流量制御機構を設けなければならない。

(4) 安全システム

危険を回避するために警報システムが作動した時には自動的に安全システムが動作しなければならない。手動操作時にもオーバーレンジにならないように自動的にリミット装置が動作しなければならない。

3.4 フェイル・セーフ設計

安全性を向上させるためにはフェイル・セーフ設計を積極的に導入しなければならない。特に水素プラントが大きくなれば運転も複雑になる。異常発生時に対応が遅れる可能性があるため、フェイル・セーフ設計は必須である。

潜在的に危険な状況を引き起こしかねない失敗を

しても従業員に対しては最も安全であり、装置を壊さないようにシステムの状態がなるように設計しておかなければならない。機器の故障により危険な状況になるのであれば、冗長系をつけておかなければならない。

3.5 訓練・教育

従業員に対する訓練・教育が重要である。過去の統計によると従業員の知識不足と不適切な操作によって多数の事故が起こっている。一般的には以下のことを教育する。

(1) 次のことを行うことによって、安全に水素を扱うことができることを教育する。

- ① 漏洩の防止
- ② 偶然による漏洩の検知と適切な処置の実施
- ③ 水素の滞留の防止
- ④ 発火源の除去

(2) 次の訓練・教育を行う。

- ① 水素を使った実地訓練で習熟しておく。
- ② 人間が処置できる内容とその限界を理解しておく。
- ③ 水素の取り扱い方法を教育する。
- ④ 水素が漏洩したときの緊急処置手順を教育する。
- ⑤ 標準、ガイドライン、基準を教育する。
- ⑥ 繰り返し、訓練・教育する。

(3) 次のことを盛り込んだ安全作業標準に従って作業を行わせる。

- ① 貯蔵、使用方法
- ② パージ方法
- ③ ガス・サンプリング方法
- ④ 警報システム
- ⑤ 換気の必要性
- ⑥ 火災の防止
- ⑦ 従業員の安全保護具
- ⑧ 緊急時の処置手順

4. リスクアセスメント⁷⁾

装置を建設する前に危険（リスク）を評価し、それに合致した対策、管理体制をとることが要求される時代になってきている。これがリスクアセスメントである。水素エネルギー・システムの設計、建設においても同様にリスクアセスメントが要求される。

リスクとは人間の生命、生産活動に対して不都合な事象が発生する不確かさの程度と、それによって発生した結果の重大さの程度の両方である。リスクは発生の頻度と被害の大きさの両方で、評価されるべきである。リスクアセスメントには次のような種々

の方法がある。

4.1 定性的評価法

(1) チェックリスト方式

チェックリストは評価の目的に合わせて準備された点検・確認項目をまとめた表である。評価する目的に合わせて所定の点検項目を抜け落ちなく評価する手段として、多くの産業分野で古くから使用されている。チェックリストの完成度が評価の質を決定するので、チェックリストの作成が特に重要である。

(2) 予備的危険度解析

1960年代後半からの米国の航空宇宙産業界を中心に使用されてきた。PHA (Preliminary Hazard Analysis) とも呼ばれている。設備、システムの計画段階、あるいは設計の初期段階に適用され、本格的な設計作業を開始する前に潜在危険の同定作業を行う。解析結果は設計、製作、建設の各段階での安全基準、安全対策立案のために使用される。

(3) FMEA

FMEA (Failure Mode and Effects Analysis) は1950年代から米国の航空宇宙産業界で使用され始めた方法である。現在では電子産業、機械産業、化学産業など、多くの分野で使用されている。この方法では設備やシステムを構成要素に分解し、その故障を想定する。そしてその故障が設備やシステムに与える影響を考察することによって、潜在している危険を抽出する。想定した故障、それにより発生した影響、その対応策をワークシートに記入して、まとめる。その検討結果を設備、システムの計画、設計にフィードバックし、安全性を確保する。

(4) HAZOP

HAZOP (Hazard and Operability Study) は英国のICI社が自社の化学プラントの安全性評価を行うために開発した方法である。この方法はプラントの計画、設計、建設、運転などの各段階に応じて、実施可能である。多くのプラントの設計段階で安全性を評価するために使われている。

HAZOPは、プラントの異常発生の原因とその結果について、逐一検討する。このため長時間の検討を要するが、プラントの潜在的な危険を見落とす可能性が極めて少ない手法である。

(5) What If 解析

この方法を米国のDu Pont社が最初に提唱した。設計者は「仮にこの機器が故障すれば、装置

はどのような動きをするだろうか」と考えながら装置の設計を進めている。またオペレータは同様なことを考えながら装置の運転を行っている。前述のような設計者、オペレータの日常的な発想をルール化したのが What If 解析法である。

4.2 定量的評価法

(1) 相対的危険度評価法

指標値を用いて、プラントを相対的に比較する方法を総称して AIChE (American Institute of Chemical Engineers) では相対的危険度評価法と呼んでいる。この代表的な方法は Dow 方式と呼ばれ、米国のダウケミカル社で考案された火災爆発指数を用いて危険度を相対的に評価する。日本の労働省通達「化学プラントのセーフティアセスメントに係わる指針」の第3段階で使用する評価もこの評価法に入る。

(2) FTA

FTA (Fault Tree Analysis) は米国国防省の委託を受けてベル・テレフォン研究所が1960年に開発した信頼性/安全性解析法である。確率値を用いて定量評価が行われるが、定性的評価も可能である。最初は宇宙航空産業界を中心に普及し始め、その後電気・電子産業、化学産業に広まった。1970年代には商業用原子力発電炉の安全性評価に適用された。

FTA においては設備、システムにおいて想定される“好ましくない事象”を解析対象におき、この事象を起こす要因を論理的に分析する。“好ましくない事象”をトップ事象として、論理的に分析された結果をフォルト・ツリーとして表現する。その要因ごとにその要因がおこる確率を割り当てる。そしてブール代数によりトップ事象である“好ましくない事象”が発生する確率を求める。

FTA は細かい解析が可能である。しかし解析に専門知識が必要であること、および他の方法と比較して解析に時間がかかると言った欠点がある。このため他の方法で網羅的な解析を行ない、その結果特に細密な解析が必要と判断される事象に適用するのが良い。

(3) ETA

ETA (Event Tree Analysis) は、事故の発端事象を出発点とする事故の進展過程を解析する方法である。事故の発端事象は他の方法で抽出される。この発端事象を起点に事故の進展状況とこの事故の進展に関係する設備の関係をイベント・

ツリーとして表現する。発端事象の発生確率、事故の進展に伴う設備の作動状況の確率を与えて、最終事象の発生確率を定量的に求める。ETA は FTA と合わせて実施されることが多い。

(4) C&C 解析

C&C 解析 (Cause and Consequence Analysis) は事故の引き金となる事象の発生原因とそれによる事故の進展状況を定量的に解析する方法である。事故の引き金となる事象の発生原因については FTA 相当の方法を用いる。また事故の進展状況については ETA 相当の方法を用いる。

(5) 人間信頼性解析

この方法ではマン・マシン・インターフェイスにおいて発生するヒューマン・エラーを対象に、ヒューマン・エラーから生じる異常の伝達過程を定量的に解析する。通常、他の網羅的な解析方法による結果において人的操作が重要であるといった結果が得られたときに実施する。

5. 水素に関する法律、標準

5.1 米 国

Department of Transportation (DOT) が水素の運搬に関して規制している。また Occupational Safety and Health Administration (OSHA) が工場内での水素の安全的取り扱いに関して規制している。

ASME の Pressure Vessel Code, NFPA50B のような標準はそれだけで規制力のあるものではないが、種々の標準に従って、連邦政府、州政府では規制を行っている。文献8に米国とカナダの水素に関連するコード、標準、ガイドラインが紹介されている。

International Standard Organization for Hydrogen Technology (ISO/TC197) が1990年に設立された。この機関の技術委員会が水素の製造、貯蔵、輸送、計測、使用等のシステム、デバイスの標準を作成している。

5.2 日 本

水素を使用するプラントの安全設計指針については高圧ガス保安法が主体であり、必要に応じて消防法、労働安全衛生法が参考にされる。現状では安全設計指針としてまとまったものはない。燃料電池自動車に水素を供給する水素ステーションについては設置地域によって建築基準法により水素貯蔵量の規制値がある。

高圧ガス保安法に基づく一般高圧ガス保安規則、

コンビナート等保安規則において、水素を含む可燃性ガスの安全面での規定が定められている。一般高圧ガス保安規制においては次のとおりである。

(1) 火気取扱設備に対する保安距離

可燃性ガスの製造設備はその外面から火気取扱設備まで8 m以上、離さなくてはならない。また漏洩した可燃性ガスの火気取扱設備への流動を防止する設備を設けなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項3号)

(2) 他の可燃性ガス設備、酸素設備に対する保安距離

可燃性ガス製造設備の高圧ガス設備はその外面から他の可燃性ガス製造設備の高圧ガス設備に対して5 m以上、酸素製造設備の高圧ガス設備に対して10 m以上離さなくてはならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項4号)

(3) 他の可燃性ガスの貯槽、酸素の貯槽に対する保安距離

可燃性ガスの貯槽はその外面から他の可燃性ガス貯槽、または酸素の貯槽に対して、1 m以上、またはこれらの貯槽の最大直径の1/4のいずれか大きい距離を離さなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項5号)

(4) 可燃性ガスの表示

可燃性ガスの貯槽には貯槽の直径の1/10以上の幅で赤色塗料を塗り、貯蔵ガス名を表示しなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項6号)

(5) 可燃性液化ガス貯槽の防液堤

貯蔵能力が1000トン以上の貯槽の周囲には漏洩時の流出を防止する防液堤を設けなければならない。またこの防液堤内には当該設備の付属設備以外を設置してはならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項7号、8号)

(6) 可燃性ガスが滞留しない構造

可燃性ガス製造設備を設置する部屋は、可燃性ガスが滞留しない構造でなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項9号)

(7) 気密な構造

可燃性ガスのガス設備は気密な構造でなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項10号)

(8) 安全弁、破裂板の放出管の開口部の位置

可燃性ガスの貯槽に取り付けた安全弁、または破裂板の放出管の開口部は、地面から5 mの高さか、もしくは貯槽の頂部から2 mの高さのい

ずれか高い方であって、周囲に着火源がない所に設けねばならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項20号イ)

(9) 可燃性ガス低温貯槽の外圧による破壊の防止対策

内圧が外圧よりも低くなっても、可燃性ガス低温貯槽が破壊しないように措置を講じなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項21号)

(10) 可燃性ガス低温貯槽の液面計

液面計を設けなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項22号)

(11) 緊急遮断装置

可燃性ガスの貯槽には当該貯槽の外面から5 m以上離れた位置から操作のできる緊急遮断装置を設けなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項25号)

(12) 防爆構造

可燃性ガス設備の高圧ガス設備に係わる電気設備は防爆構造でなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項26号)

(13) 可燃性ガス漏洩検知器、警報装置の設置

可燃性ガスが滞留するおそれのある場所にガス漏洩検知器と警報装置を設置しなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項31号)

(14) 貯槽の支柱の温度防止装置

可燃性ガスの貯槽の支柱には温度上昇の防止処置をしなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項32号)

(15) 静電気除去装置

可燃性ガス製造設備に生ずる静電気を除去する装置を講じなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項38号)

(16) 防消火設備

可燃性ガス製造設備には防消火設備を設けねばならない。

(一般高圧ガス保安規則第6条1項39号)

(17) 可燃性ガスの廃棄

火気取扱場所、引火性・発火性物質の堆積場所等以外の通風の良い場所で、少量ずつ大気中に廃棄しなければならない。

(一般高圧ガス保安規則第62条1項2号)

なお一般高圧ガス保安規則の第7条に「圧縮天然ガススタンドに係わる技術上の基準」が定められている。燃料電池自動車用酸素ステーションにも同様な基準が定められるものと思われる。

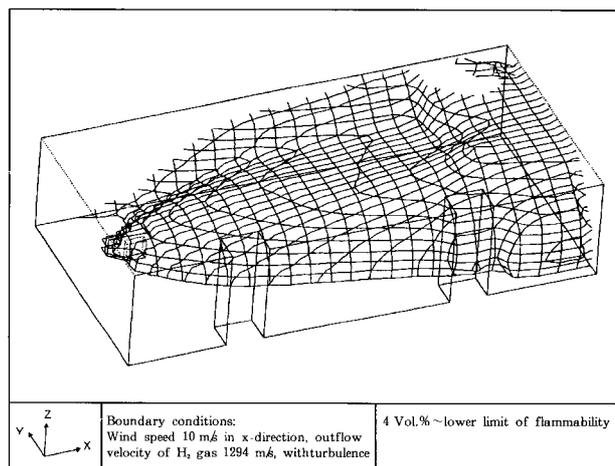
6. 水素の流れ解析

近年流れの数値解析技術が大きく進歩し、水素漏洩時の流れ解析が行われるようになった。例えば D.Schmidt 達⁹⁾はビルディングの間に設置された貯蔵タンク、パイプから水素が漏洩した時の水素と空気の混合状態を数値解析し、第4図に示すような爆発下限界4%の濃度分布を求めている。このように水素漏洩時の安全性を予測するために、流れの数値解析技術が有力な手段として使用できる。

7. HHOG の安全性

当社では固体高分子電解質膜を使って水電解により水素を発生させるオンサイト型水素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator) を半導体工業、化学工業、発電所向けに納入してきた。^{10,11,12)}

この HHOG についてトップ事象として“水素と酸素の混合および爆発”とした場合の HHOG の



第4図 4%等濃度線図

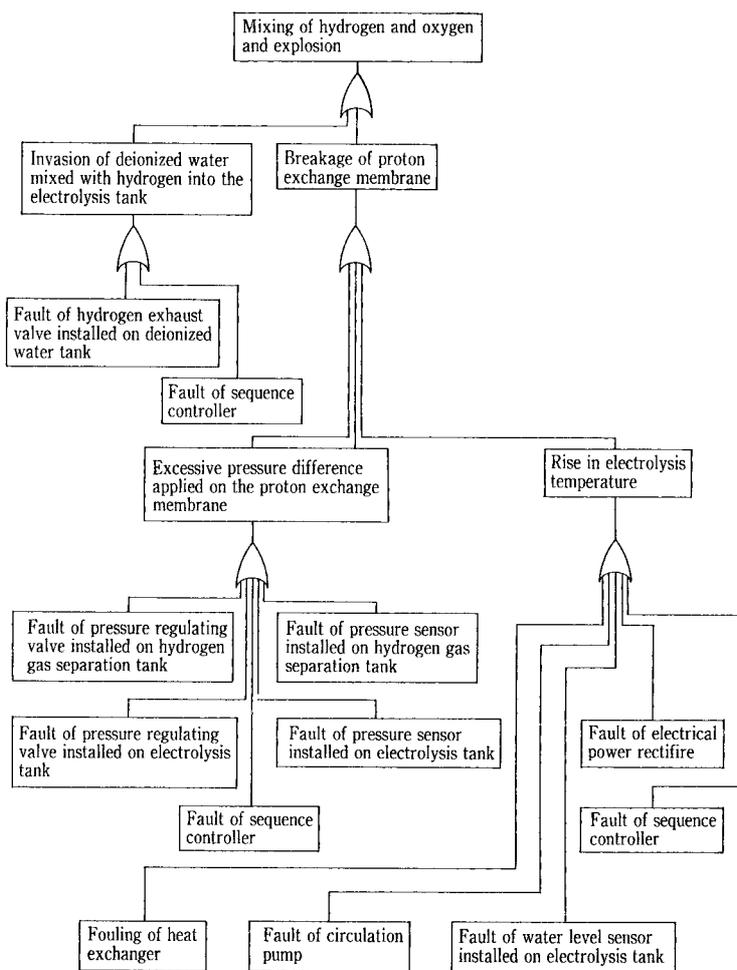
Fig. 4 4 volume % iso-surface

Fault Tree 図を第5図に示す。水素と酸素を防止するために第5図の Fault Tree に従って、HHOG では以下の安全対策がなされており、半導体工場、発電所等において安全に連続運転されている。

水素ガス分離タンクで水素と分離された純水は純水循環ラインに戻される。戻される純水中には水素の非常に小さな気泡が含まれている。このため純水循環ラインに戻す手前にスクラバーを設けて純水中に溶け込んだ水素の気泡を除去する。

電解モジュール中の固体高分子電解質膜は水素と酸素の隔壁の役割を果たしており、固体高分子電解質膜が破損すると、水素と酸素は混合する。このため、水素と酸素の差圧は固体高分子電解質膜が破損しない範囲内で常に一定に保たれている。この差圧は電解タンクと水素ガス分離タンクに取り付けられた圧力調整弁の開度を調整することによってコントロールされる。これらのことから、酸素中水素濃度が爆発下限界に達していないことが常に水素濃度計により監視されている。

純水が供給されていない電解モジュールに通電すると冷却が不十分であるため、固体高分子電解質膜が焼損する。このため常に電解モジュールが水没するように電解タンク内の水位はある一定の範囲内に保たれている。また電解モジュールの陽極側に供給される循環純水ラインの純水流量は一定以上流れていることが常に



第5図 HHOG のフォルト・ツリー

Fig. 5 Fault tree of HHOG

監視されている。

循環純水の冷却が熱交換器において不十分であると電解温度が上昇する。そして固体高分子電解質膜の強度が低下し、破損する。このため常に電解温度は一定温度になるようにコントロールされている。

なお水素と酸素の混合等の異常事態が発生した時には即座に電解モジュールへの電流供給は停止される。そしてすべてのバルブは安全側に動作し、HHOGは運転を停止する。また水素ガス分離タンクと配管から大気空間に漏洩した水素は即座に検知され、電解とHHOGの運転は停止される。

む す び

水素エネルギーは地球環境問題、資源枯渇化問題を解決するクリーンエネルギーとして期待されている。来世紀初頭には燃料電池自動車、家庭用燃料電池が我々の生活の中で使用されると予想されており、現在開発が精力的に進められている。エネルギーの安全性は重要な課題である。我々、人類は自動車用燃料の歴史の中でガソリンの安全な取り扱い方法を学んできた。水素エネルギーもこのような形で社会的に受け入れられるためには、従来の化石燃料と同様な安全な取り扱い方法を確立していく必要がある。一般的には「水素は危険なガスである」というイメージがある。しかし以上で述べたように安全性を確保できる水素関連装置の設計法、使用法を確立することによって安全に水素エネルギーを使用できると考えられる。

当社は固体高分子電解質膜を使ったオンサイト型水素発生装置(HHOG)を半導体工業、化学工業、発電所向けに納入してきた。このHHOGは燃料電池自動車用水素ステーションの水素発生装置として

使用される。このように来る水素エネルギー社会において、HHOGが重要な役割を担うと期待される。半導体工場等で1年間以上、安全に連続運転された実績をベースにして、より安全性の高い水素エネルギーシステム用HHOGとするように努めていく所存である。

[参考文献]

- 1) 多井勉ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.2 (1998), p.2
- 2) 多井勉ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.43, No.1 (1999), p.31
- 3) 花田卓爾, 低温工学, Vol.15 (1980), p.128
- 4) Addison Bain, Wm.D.Van Vorst, *Int.J.Hydrogen Energy*, Vol.24 (1999), p.399
- 5) Directed Technologies, Inc., DOE/CE/50389-502, May 1997
- 6) 兵庫県商工部計量保安課監修 社団法人兵庫県高圧ガス保安協会編集 水素ガスの安全な取り扱い (第2次改訂版, 平成8年)
- 7) 上原陽一, 小川輝繁監修 防火・防災対策技術ハンドブック 株式会社テクノシステム発行 (1994年, 東京)
- 8) Sourcebook for Hydrogen Applications Contributed by A.Bain, J.A.Barclay, T.K.Bose, F.J.Edeskuty, M.J.Fairlie, J.G.Hansel, D.R.Hay, M.R.Swain, J.M.Ohi and C.E.Gregorie Padro Hydrogen research Institute and National Renewable Energy Laboratory, 1998
- 9) D.Schmidt, U.Kruase and U.Schmidtchen, *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol.24 (1999), p.479
- 10) 廣瀬潤ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.40, No.2 (1996), p.48
- 11) 三宅明子ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.41, No.1 (1997), p.55
- 12) 平井清司ほか, 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.1 (1998), p.61

連絡先

多井 勉
(技術士・機械部門)

技術開発本部
研究開発部
第1研究室
室長

TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail t.oi@pantec.co.jp

豊島 学

技術開発本部
研究開発部
第1研究室

TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail m.toyoshima@pantec.co.jp

石井 豊

技術開発本部
研究開発部
第1研究室

TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail u.ishii@pantec.co.jp

廣瀬 潤

UC事業室
担当課長

TEL 078-232-8100
FAX 078-232-8110
E-mail j.hirose@pantec.co.jp

新型レオポルドブロックの紹介

Introduction of an Improved "Leopold Underdrain"



(環)技術部第2技術室
水澤 秀 樹
Hideki Mizusawa
石 丸 豊
Yutaka Ishimaru

当社では、上水道をはじめ工業用水、下水3次処理等のろ過設備を広く納入してきた。そのろ過設備の要である下部集配水装置は、空気、水洗浄式有孔ブロック（A/W式レオポルドブロック）を採用することにより、ろ過、洗浄時の均等性の向上、損失水頭の低減、また材質の改善による運搬、取り扱いの容易性、現場据え付けの簡素化が可能となっている。一方、新型レオポルドブロックは、従来のA/W式レオポルドブロックを発展、改良した新製品であり、多孔板をレオポルドブロック上面に取り付けることで、従来のろ過設備に不可欠であるろ材支持床（支持砂利）を不要とし、集配水装置据え付け時の簡素化はもとより、ろ材投入、入れ替え時の作業性を大幅に簡素化することが可能となった。また、レオポルドブロック本体の形状変更により空気、水洗浄時の均等分散性がさらに向上している。

本報では、この新型レオポルドブロックを紹介するものである。

Improvement was made with a filtering block for underdrain system used for treatment of city water and industrial water and also for tertial treatment of municipal wastewater. A plate of high density polyethylene beads sintered together (IMS Cap) mounted on the conventional air/water scouring type perforated filter block (Leopold block) eliminates the need for support gravel, and simplifies either installation of underdrain system and filling/replacement of filter media. In addition, uniform distribution of air and water is much enhanced by remodeling the block itself.

Key Words:

下部集配水装置	Underdrain
新型レオポルドブロック	Type S with IMS Cap
支持砂利	Gravels

まえがき

当社では、上水道をはじめとするろ過設備の下部集配水装置としてA/W式レオポルドブロックを広く納入してきた。このA/W式レオポルドブロックの特長は、ろ過工程における均等な集水性ならびに水、空気による逆流洗浄時における均等な分散性を

兼ね備え、また、損失水頭が低い状態でろ過、逆洗を行う事が可能なことである。しかし、従来の集配水装置は、A/W式レオポルドブロックを含め、ろ材の支持層として支持砂利を必要とするものが大半である。この支持砂利の敷き詰め作業には注意を要し、支持砂利の不陸などの施工不良が生じた場合ろ

材の漏出や、支持砂利の乱れによる不均一な逆洗が行われる等の支障発生が懸念される。そこで、当社の技術提携先である F. B レオポルド社では、従来の A/W 式レオポルドブロックの改良タイプの上に支持砂利が不要となる樹脂粒を焼結した多孔板を取り付けた新型下部集配水装置を開発した。本報では、この新型レオポルドブロックの紹介と各種試験結果を報告する。

1. 新型レオポルドブロック

1.1 装置概要

新型レオポルドブロック（以下、本体を Type S、多孔板を IMS Cap と分けて称す）は、A/W 式レオポルドブロックと同様に送水室と分散室に区分された 2 段構造になっており、その均圧効果により逆洗時噴出流量の均等性を向上させているが、さらに、空洗時の空気の均等分散性を高めるため、水のリターン流路を分離できるよう形状に改善を加えている。

IMS Cap (Integral Media Support: ろ材支持体) は、従来の支持砂利に代わるものであり、Type S の上面にタッピングねじで固定して使用する。これにより支持砂利の充填が不要となり、砂利層の乱れ等の心配が無くなる。また、活性炭吸着設備に用いた場合、支持砂利を用いた集配水装置では、活性炭再生作業の際、活性炭抜き取り時の支持砂利の混入が再生炉への障害となるため注意を要していたが IMS Cap ではそのような心配は無用となる。

1 ブロックの本体寸法は、 $1\,220\text{ mm}^L \times 285\text{ mm}^W \times 340\text{ mm}^H$ である。なお、高さには IMS Cap を

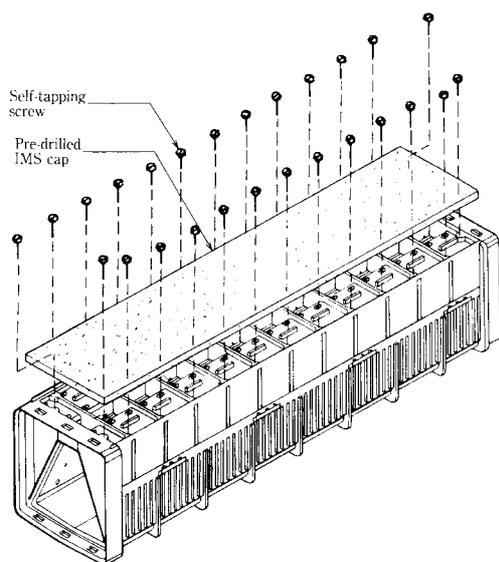
含めており、従来の A/W 式レオポルドブロックに支持床である砂利を充填した場合と比べて、 230 mm^H 以上集配水装置の高さを低くすることが可能である。

1.2 新型レオポルドブロックの特長

装置外観を第 1 図、写真 1 に、装置仕様を第 1 表に示す。ブロック上面中央部に窪みが設けられた。この窪みは、Type S の特長であり、空洗時におけるブロック外部周辺水のブロック内部へのリターン用オリフィスを設けており、空気の分散性の向上に寄与している。また、IMS Cap は、ポリエチレンの樹脂粒を焼結した公称孔径 $700\sim 800\ \mu\text{m}$ のポーラス状の多孔板であり、ろ過砂や活性炭等のろ材を確

第 1 表 IMS Cap 付 Type S の仕様
Table 1 Specifications of Type S with IMS Cap

Material	Type S—high density polyethylene
	IMS Cap—high density polyethylene beads sintered together
IMS Cap Pore Volume	30~50 %
IMS Cap Pore Size	$700\sim 800\ \mu\text{m}$
Weight	11.3 kg/block
Size	$1\,220\text{ mm}^L \times 285\text{ mm}^W \times 340\text{ mm}^H$



第 1 図 装置外観
Fig. 1 Configuration of Type S with IMS Cap.

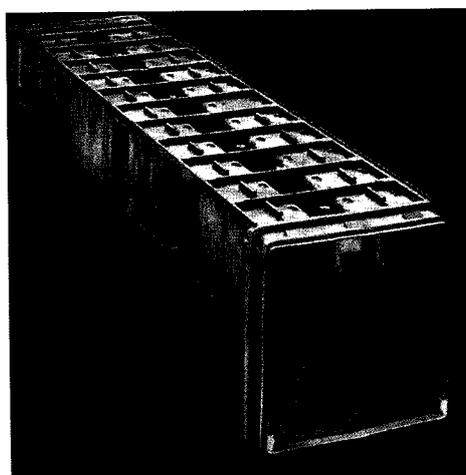


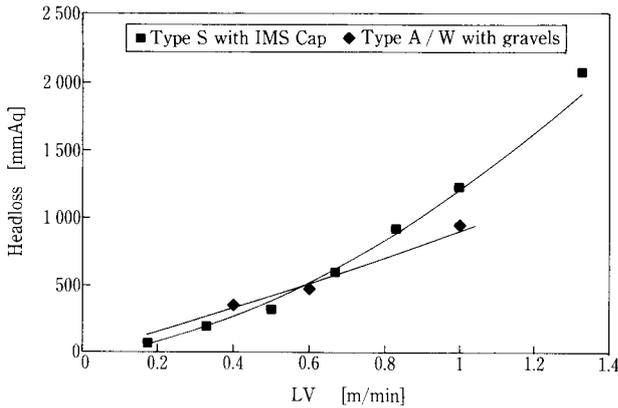
写真 1 レオポルド IMS 型集配水装置
Photo.1 Type S with IMS Cap

実に支持する。

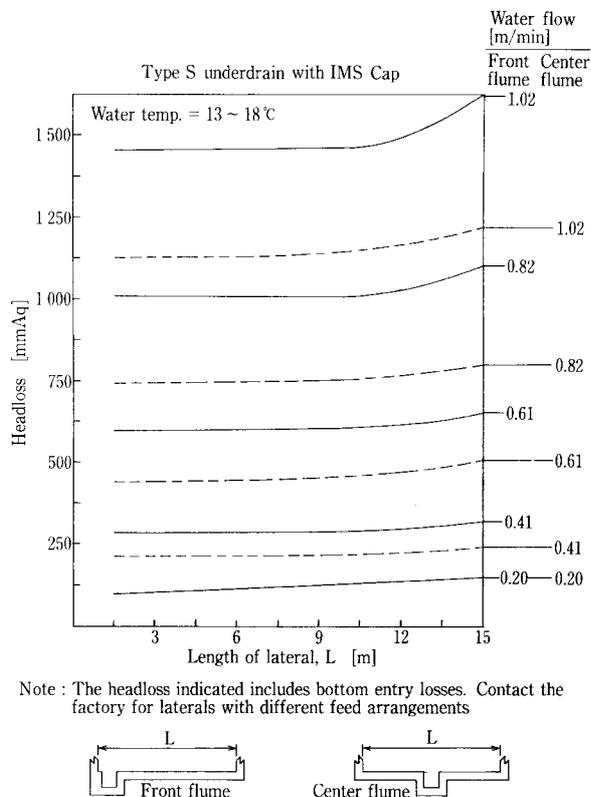
1.3 水理特性

1.3.1 損失水頭

1 m² × 5 m^Hの実験装置を用いて行なった水逆洗時の損失水頭の測定結果を第2図に示す。¹⁾ IMS Cap付 Type S と A/W 式レオポルドブロックに支持砂利(300 mm^H)を充填した(以下従来型と略す)損失水頭を比べると、LV0.7 m/min までは同



第2図 水逆洗時の圧力損失
Fig. 2 Headloss of backwash

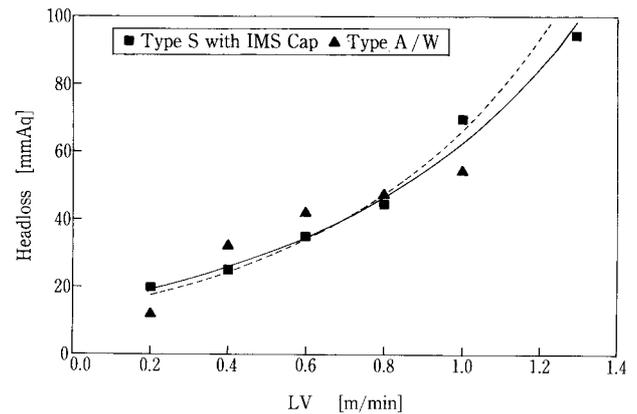


第3図 ラテラル長さの違いによる損失水頭
Fig. 3 Headloss on length of lateral

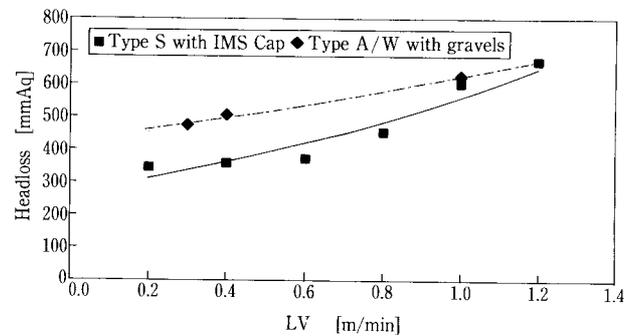
等であるが、LV1.0 m/minでは、従来型より約300 mmAq 増加している。これは、Type Sは従来型より高さが低く、送水室の断面積を少なくとっている影響である。また、第3図にIMS Cap付 Type Sのラテラル長さとの損失水頭のF. Bレオポルド社のエンジニアリングデータを示す。ラテラル長さ9 mまで損失水頭の大きな上昇はない。

空洗時の損失水頭の測定結果を第4図に示す。IMS Cap付 Type Sと従来型の圧力損失を比べると、10~20 mmAq程度の差でありほとんど同等である。

水、空気同時逆洗時の圧力損失の測定結果を第5図に示す。IMS Cap付 Type Sと従来型の圧力損失を比べると、空気LV0.4~1.0 m/minの範囲で、20~150 mmAq低くなっている。これは、空洗時におけるブロック外部周辺水の水のブロック内部へのリターン用オリフィスを設けており、空気の分散性が



第4図 空気洗浄時の圧力損失
Fig. 4 Headloss of air scour



第5図 水、空気同時洗浄時の圧力損失
Fig. 5 Headloss of air scour and water backwash

向上したため、空気洗浄の損失水頭が低くなったものと考えられる。

1.3.2 均等性

第6図に、IMS Cap付 Type Sのラテラル長さ和水逆洗時の均等性のF. Bレオポルド社エンジニアリングデータを示す。ラテラル長さ約10 mまで逆洗流速を変化させても非常に安定した均等性を示す。

1.4 物理特性

1.4.1 疲労試験

レオポルドブロックの主要材質は高密度ポリエチレンを使用している。製品としての本体強度は従来型と同様に十分であるが、IMS Capとブロック本体の接合部の耐久性を確認するため、疲労試験を行った。

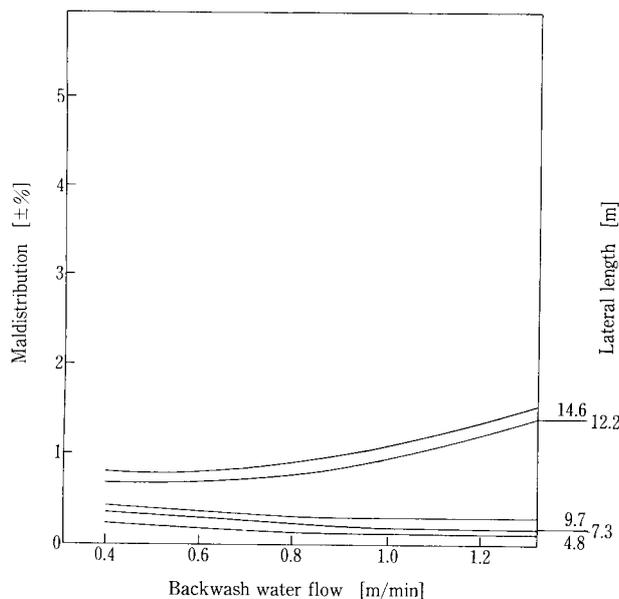
1) 試験方法

試験体は、IMS Cap付 Type S 1体を使用し、電気油圧型サーボ型疲労試験機を用いて試験を行った。試験概要を第7図に示し、試験条件を第2表に示す。

2) 試験結果

疲労試験に先立ち、タッピングねじ1本当たりの引き抜き強度を把握するため、引っ張り試験を行った。(写真2)

3回の試験を行ったところ、IMS CapとType S本体の接合部に用いているタッピングねじが抜け



第6図 ラテラル長さの違いによる均等性
Fig. 6 Maldistribution on length of lateral

出す平均荷重は、181 kgfであった。この結果、IMS CapとType S本体の接合強度は約4700 kgf (46000 N)である。疲労試験では、逆洗LV1.0 m/minの時の損失水頭が全てIMS Capにかかるものとして面積換算し、試験荷重を400 kgfに設定した。400 kgfの荷重においては、タッピングねじの抜け出しや、本体の破損等の異常はなく、 1.5×10^4 回まで全く変化がなかった。(これは1日1回の逆洗ををするとして41年間分に相当する)(写真3)その後800 kgfまで荷重を大きくしたところ、繰り返し回数 2.38×10^5 回でIMS CapとType S本体の接合部ではなく、試験機との固定部分に亀裂が生じた。亀裂状況を写真4に示す。

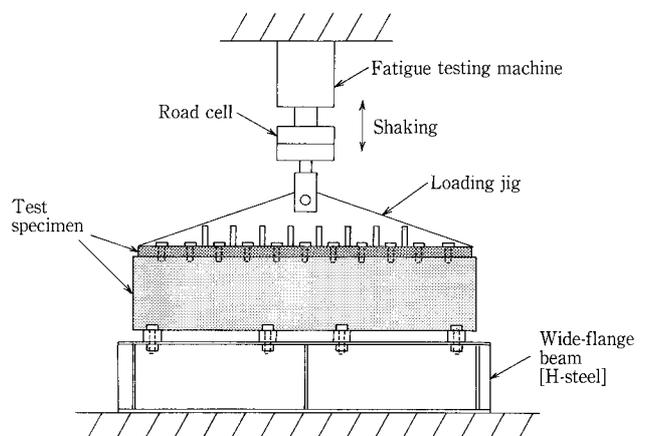
この結果、通常のろ過設備における実負荷荷重としては本試験条件以下であることから、IMS Capの接合強度に関して全く問題が無いといえる。

1.4.2 溶出試験

新型レオポルドブロックの主要材質(高密度ポリ

第2表 試験条件
Table 2 Test Condition

Testing machine used	±3-tonf electro-hydraulic servo type fatigue testing machine
Maximum load	400 kgf
Minimum load	0 kgf
Control method	Load control
Wave form	Sine wave
Test speed	1 Hz
Number of cycles	1.5×10^4 cycles



第7図 試験概要
Fig. 7 Epitome of fatigue test

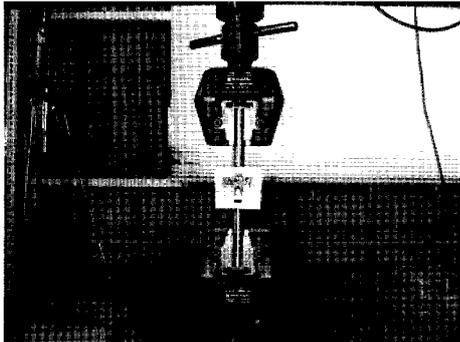
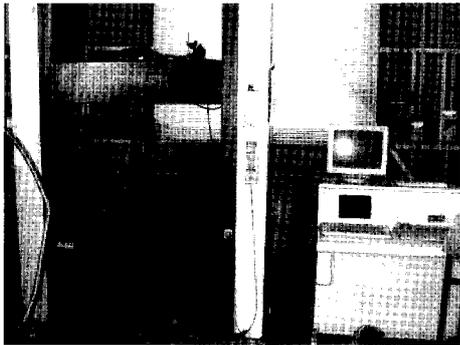


写真 2 タッピングねじの疲労試験
Photo.2 Tensile test site of the single piece

エチレン) よりの環境水中での使用における重金属及び昨今、生殖障害物質として注目を集めている環境ホルモン物質の溶出の有無について試験を行った。

1) 重金属の溶出試験

試験方法は、厚生省告示第20号(昭和57年)による重金属試験方法を用い、食品、添加物の規格基準第三器具及び容器包装のDの2の(1)及び(2)の3に準拠した。

試験結果より、材質試験では、カドミウム、鉛の含有は認められず、溶出試験については、重金属、過マンガン酸カリウム消費量ともに溶出は、適と認定された。また、蒸発残留物は、溶出液にn-ヘプタン、20%エタノール、水及び4%酢酸にテストピースを水没させ溶出液の分析を行ったが、それぞれの溶媒による溶出試験も適であった。

2) 環境ホルモン溶出試験

近年、生体内においてホルモンと類似の作用またはホルモン等の内分泌を攪乱させる作用を持つ化学物質(環境ホルモン)の問題がある。新型レオポルドブロックの主要材質は、合成樹脂の高密度ポリエチレンであることよりこれらの物質の溶出の有無について、JIS S 3200-7:1977により試験を行った。試験結果より、アルキルフェノール

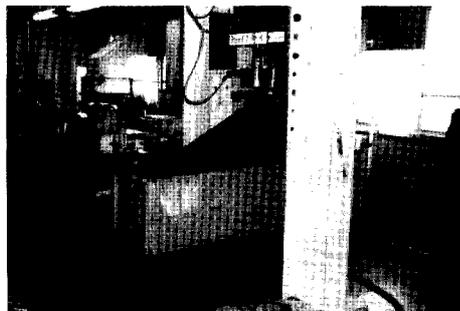
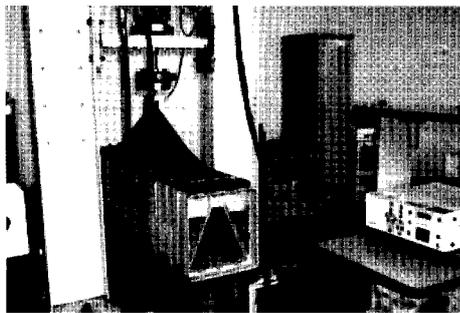


写真 3 疲労試験状況
Photo.3 Fatigue test site

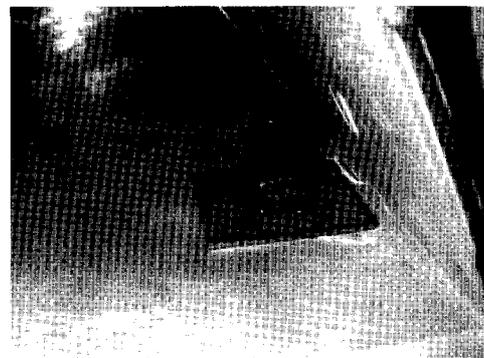
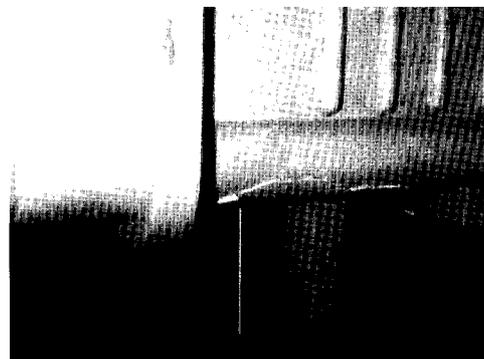


写真 4 亀裂状況
Photo.4 Crack generating condition

類及びビスフェノール A は検出されなかったが、フタル酸ジ-n-ブチルは、 $0.81\mu\text{g/L}$ と定量下限値 ($1.5\mu\text{g/L}$) を下回っているが、検出が認められた。また、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、 $1.72\mu\text{g/L}$ と定量下限値より ($1.5\mu\text{g/L}$) 僅かに越えた値を検出している。これらの物質は、上下水及び大気中に常に存在しているためブランク値が高く、現在使用されている水道用資機材からも同オーダーの濃度の検出が認められていることから従来の資機材と同程度の溶出であると評価でき、問題のないレベルといえる。

重金属、環境ホルモン溶出試験結果より、浄水施設をはじめとするろ過設備への適用に際し、高い安全性が示された。

2. 据え付け

2.1 新型レオポルドブロックの接続

新型レオポルドブロックの接続方法を写真5に示す。それぞれのブロックにOリングを取り付け、専用接続工具により簡単に接続することが出来る。ブロックの連結はメカニカルジョイントのはめ込み式となっており、接続部のシール性は完全となる。

2.2 据え付け

最初に、ろ過設備内部の寸法と底板の水平度を確認する。次に水平基準モルタルを敷き、各配列ブロック毎にブロック列を配置した後、さらにブロックとブロックの間にモルタルを充填する。

むすび

新型レオポルドブロックを用いた実験調査の結果、本下部集配水装置の性能及び優位性は次に示すとおりである。

- 1) IMS Cap付 Type Sは、従来の A/W 式レオポルドブロックと同等以上のろ過・洗浄時の均等性があることを確認できた。
- 2) 従来、ろ材支持床として用いられてきた支持砂利を使用しなくてよい。その結果、ろ過池高さの低減が図れ躯体築造コストの節減に効果がある。



写真5 Type Sの接続据付方法
Photo.5 Type S installation

3) ブロックの連結は、スナップのついたはめ込み式となっており、現場据え付けのさらなる簡素化を可能としている。

4) 将来のろ材入れ替えを行う場合においても支持床である砂利を考慮することなく容易に実施でき、作業性を大幅に向上させた。

今後これらの優位性を活かし、上水道、工業用水及び下水の三次処理等のろ過設備へ幅広く拡販する所存である。

[参考文献]

- 1) 石丸 豊ほか：第37回全国水道研究発表会講演集 (1986), p155

連絡先

水 澤 秀 樹 環境装置事業部
技術部
第2技術室
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail h.mizusawa@pantec.co.jp

石 丸 豊 環境装置事業部
(技術士・水道部門) 技術部
第2技術室
担当課長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail y.ishimaru@pantec.co.jp

冷却塔用新型充填材（ハイパーフィル）の紹介

New Fill for Cooling Tower (HYPER Fill : High Performance Fill)



(気)生産部冷却塔室
水 沢 充
Mitsuru Mizusawa

冷却塔の構成品である充填材は、水と空気の直接接触により熱交換を行い熱を大気へ放出する役割を果たす。スプラッシュ型（液滴型）とフィルム型（水膜型）の2種類の接触方式があり、現在はフィルム型が主流である。

フィルム型は主にPVCシート（ポリ塩化ビニールシート）を成形加工後接着して使用しているが、高い圧力損失、高い空隙率による輸送廃却コスト高等の問題があった。今回、これらの問題を解消した低圧力損失、輸送廃却コストの低減をめざした非接着サスペンド型充填材（Non-Bonded and Suspended Type Fill）を開発したので紹介する。

Fill, a component part for a cooling tower, is capable of exchanging heat by allowing water to directly contact with air, thereby releasing heat into the atmosphere. The contact system of the fill is available in two types: splash type and film type. The film type fill is being chiefly used at present.

The film type fill has been used by bonding mainly Polyvinyl chloride sheets (PVC sheets) after molded. However, the film type fill has been posing problem of a large pressure drop, an increase in transport and scrapping costs, etc. due to a high percentage of void. To solve this problems, Shinko-Pantec has lately developed a non-bonded and suspended type fill intended for and lowering of the pressure drop and the reduction of the transport and scrapping costs. This paper presents this new fill.

Key Words

冷 却 塔	Cooling Tower
充 填 材	Fill
フ ィ ル ム 型	Film Type
圧 力 損 失	Pressure Loss
サ ス ペ ン ド 型	Suspended Type

まえがき

冷却塔用充填材には木製バーなどを使用したスプラッシュ型とシートを使用したフィルム型があり、現在はPVCシートによるフィルム型充填材が主流である。フィルム型は比表面積が大きく高い熱交換性能を有している為、コンパクトな冷却塔が可能であり空調用室外機として設置面積の制限が多いビル

の屋上等に数多く設置されている。

当社では工業用冷却塔として悪水質の場合を除き90%以上にフィルム型充填材を採用している。

フィルム型充填材はPVCシートを真空成形後、積層接着によりブロッキング化され冷却塔の充填層部に積層して据付られる。充填材シートの表面にはシート間隔の維持、強度保持を目的として多数の接

着用突起 (Projection) が配置されている。この突起は通過空気の乱流生成による熱交換促進の効果も期待できるが、主には空力抵抗 (圧力損失) の増加要因となり冷却塔の送風機動力の低下を阻んできた。

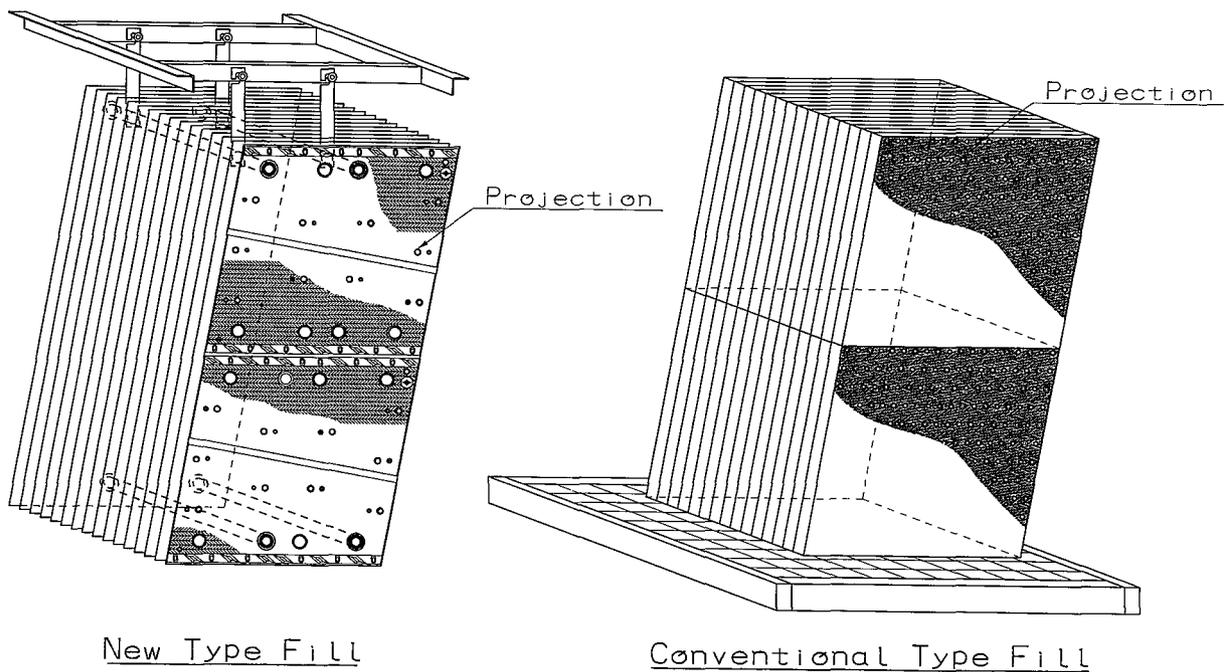
また接着されたシートの解体分離には多くの労力が必要であり、ブロック状態での廃棄処理によるコスト高などの問題があった。

本稿では、新型充填材として非接着型サスペンド式充填材の紹介を中心に従来型充填材との比較、特徴を紹介する。

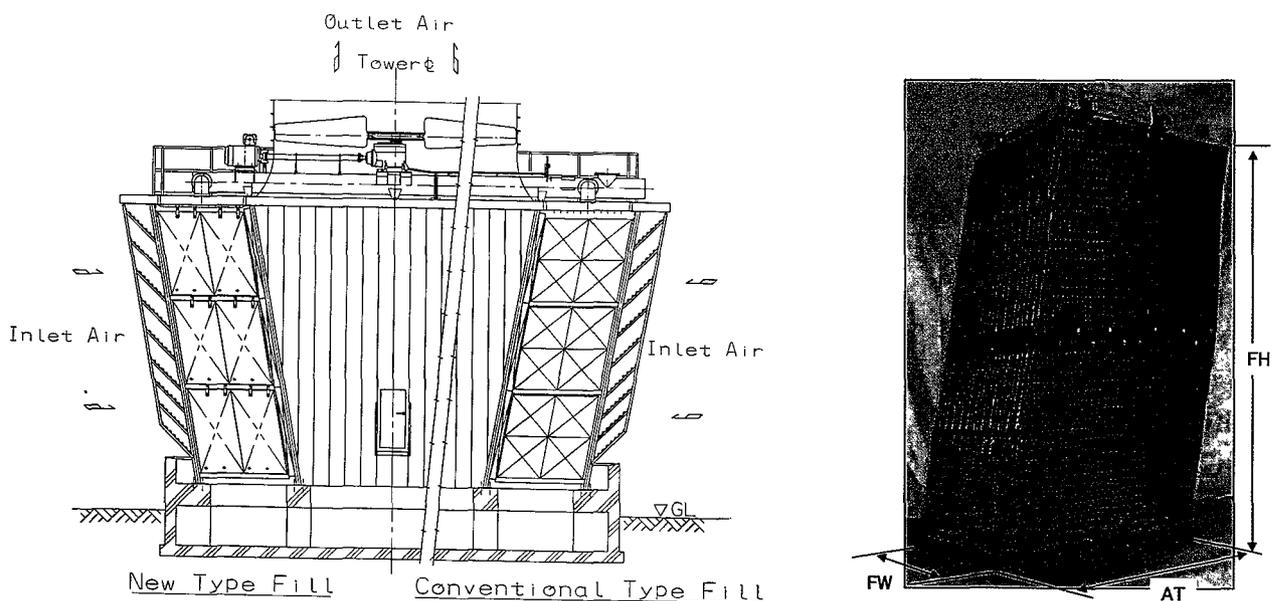
1. 非接着型サスペンド式充填材

1.1 新型充填材 (ハイパーフィル) の特長

第 1, 2 図は今回開発した新型充填材と従来型の外観比較図である。写真 1 は新型充填材の組立全景



第 1 図 新旧充填材外観比較
Fig. 1 View of New and Conventional Type Fill



第 2 図 新旧充填材断面比較
Fig. 2 Section View of New and Conventional Type Fill

写真 1 新型充填材全景
Photo.1 New Type Fill

である。

従来型が2段積設置であるのに対し新型充填材は2段分を1枚のシートによるサスペンド構造となっている。

サスペンド化により従来の接着用突起数を最小化(約1/10)し圧力損失の低減化を目指している。

充填材シートの基本表面パターン及びシート間隔は熱交換係数を従来品と同程度とするため同じ表面パターンを採用し比表面積をほぼ等しくしてある。

前述の形状採用により新型充填材は次の特長を有する。

- ① 圧力損失の低下(当社従来比10~20%低下)
- ② 保持強度の増加(当社従来比2.5~3倍)
- ③ 充填材シートの分解清掃が可能
- ④ 輸送, 廃却コストの低下
- ⑤ 冷却塔送風機動力の低下

反面, 充填材が現地組立となり工事工数, 日数の増加があるが, 接着コストの減少, 成形シートの歩留まり率の改善, 電動機動力減等により総合コストは従来品と同等程度以下となっている。

1.2 新型充填材の形状仕様

第1表に新型充填材の仕様を示す。

充填材の性能指標となる比表面積(Specific Area)は従来品と同程度にし, 圧力損失の要因である空気通過面積に対する接着突起の投影面積比

(S.A.P.S)を従来品に対し55~66%に減じ更に突起個数を1/10程度まで減らしてある。これは従来の据え置き式に必要な座屈強度がサスペンド化により不要となり可能となった。

一方, 充填材の圧力損失の要因としては次の点が挙げられる。

- ① 壁面摩擦損失 (比表面積)
- ② 乱流損失 (突起など障害物の数)
- ③ 落下水と空気との相対速度による摩擦損失 (水負荷量, 滴膜比率等)

このうち壁面摩擦損失と乱流損失は無通水時の圧力損失への影響が支配的であるのに対し通水時の圧力損失は水と空気の内部流動が複雑なため定量的な把握は困難であった。

本開発においては長年の充填材の比較試験結果から圧力損失要因の影響に着目し突起数減少による圧力損失の推定を行い充填材の形状を決定した。

2. 新型充填材の開発テスト結果

2.1 充填材性能試験

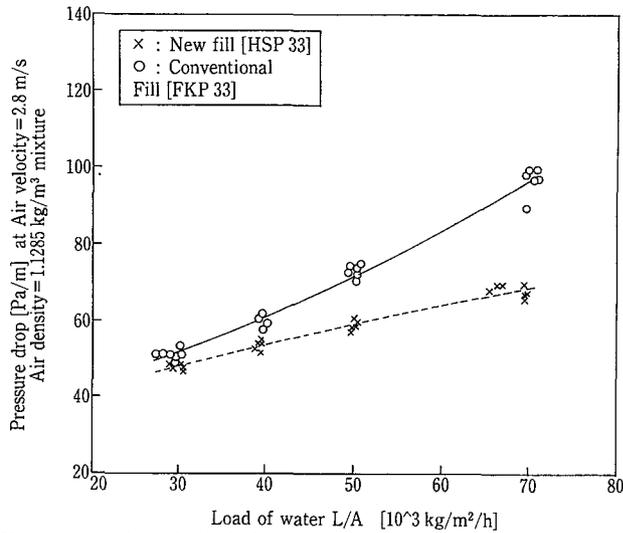
第3図は新型充填材と従来品との圧力損失測定結果である。また第4図は熱交換性能の比較結果である。

比表面積をほぼ同等とした事により熱交換性能は従来品と差がなく, 圧力損失の低下幅は約15%である。また水負荷の増加により低下割合は多くなる

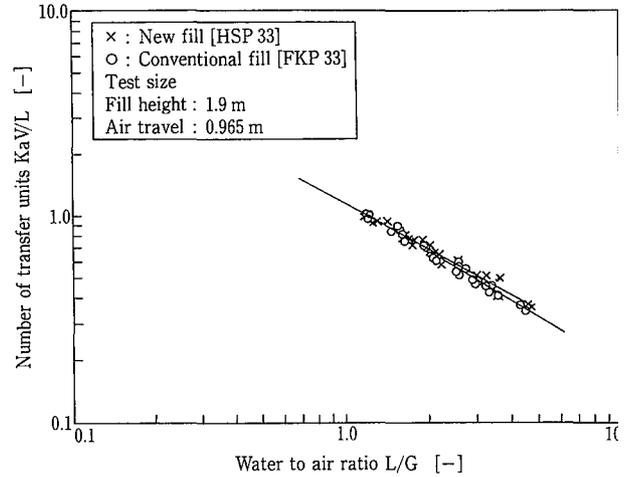
第1表 新充填材形状仕様
Table 1 Shape Dimension of New Fill

Name	unit	New Type Fill		Conventional Type Fill	
		HSP27DP4	HSP33DP4	FKP27	FKP33
Sheet Pitch	mm	27	33	27	33
Thickness	mm	0.4	0.4	0.4	0.4 or 0.5
Sheet Size					
Air Travel	mm	965	965	965	965
Height of Fill	mm	1900	1900	950	950
Width of Fill	mm	610 or 750	610 or 750	610 or 750	610 or 750
Specific Area	m ² /m ³	90	74	91	75
Dry Weight	kgf/m ³	30	25	29	24
S.A.P.S (*1)	m ² /m ²	0.111	0.107	0.166	0.195
Ratio of S.A.P.S	—	0.66	0.55	1.00	1.00
No. of Projection	p'cs/m ²	11	11	131	131

*1: Specific Area of Projection Shadow for Air



第3図 圧力損失試験結果
Fig. 3 Result of Pressure Drop Test



第4図 熱性能試験結果
Fig. 4 Result of Performance Test

第2表 充填材荷重試験結果
Table 2 Result of Force Load Test

Item	Unit	New Type Fill (HSP)							Conventional Type
Load Type	—	Tension							Compression
Load Speed	mm/min	10							10
Sample Size (W×H)	mm	630×475							965×950×810
Sheet Thickness	mm	0.4							0.4
Sample No.		1	2	3	4	5	Ave.		
No. of Sheets		5	5	5	1	1			
Max. Load (HSP27)	N/m ²	10 954	9 224	13 260	7 207	10 089	10 147	3 776	
(HSP33)	N/m ²	8 962	7 547	10 849	5 896	8 255	8 302	3 628	

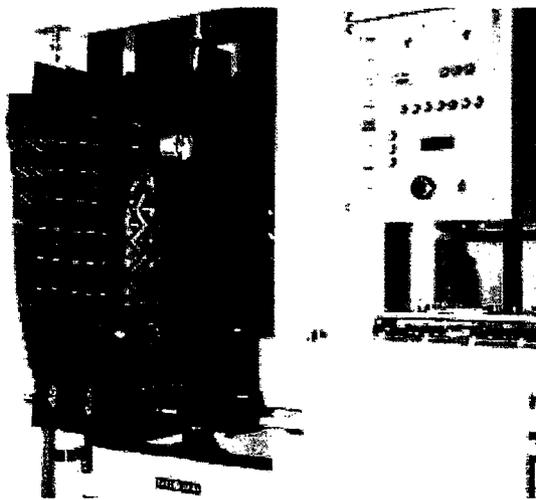


写真2 強度試験 (荷重 30 000 N/m²)
Photo.2 Load Test (Load 30 000N/m²)



写真3 組立試験
Photo.3 Fabrication Test

傾向を示している。従来のフィルム型では水量増加に伴い充填材シート間の水の閉塞影響を受け圧力損失が急増するのに対し新型充填材は圧力損失の増加傾向が少ない。

2.2 荷重強度試験

第2表は強度試験結果である。従来型 (Conventional Type) の充填材に対して約2.5~3倍に荷重強度が増加している。それは従来型が据置式のため圧縮荷重が作用するのに対し新型は荷重形態が引張荷重となった事による。

写真2は最大荷重の約3倍 (30 000 N/m²) 時の変形状況である。シート表面の変形が大きくなるがシート破断は発生していない。従来型で同様の荷重を負荷した場合充填材の座屈による脱落などが発生する事を考慮すれば、保持強度は飛躍的に向上している。

保持強度の向上により、従来スケール付着の懸念から適用困難であった悪水質に採用が可能となった。

2.3 組立試験

写真3は組立試験時に実施した分解、再組立時の状況である。

充填材シートが非接着である為、シート間での作業、一部シートの着脱等が可能であり、従来品では不可能であった清掃点検作業が可能となっている。

むすび

冷却塔用のフィルム型充填材において、従来の「接着据置式」から新型の「非接着サスペンド式」充填材を採用する事により充填材の低圧損化が可能となり冷却塔運転動力の低減、適用水質範囲の向上等の利点が得られた。また非接着化により充填材の分解清掃が可能となり充填材寿命の向上などのメリットがある。

尚、新充填材を採用した冷却塔は現在順調に稼働中である。今後は、これらの実機適用による経験を踏まえ、さらなる改善を行い、冷却塔ユーザー各位のご要望にお答えできるよう努力していく所存である。

連絡先

水 沢 充 気熱装置事業部
生産部
冷却塔室
T E L 078 - 232 - 8136
F A X 078 - 232 - 8066
E-mail m.mizusawa@pantec.co.jp

PV ミキサーの紹介

Introduction of the PV MIXER



(化)エンジニアリング部
半田 裕 利
Hirotohi Handa
戸 嶋 大 輔
Daisuke Tojima

新しい粉体混合乾燥機としてPV ミキサーを開発した。PV ミキサーは当社のSV ミキサーとは異なり、缶内に駆動部を有しないため、高圧下、高温下での運転が可能である。また、特殊攪拌翼により槽内全体を循環混合するため効率の良い混合乾燥が行える。本稿では、炭酸カルシウムをテスト試料に用い、PV ミキサーとSV ミキサー、ダブルリボン翼との比較検討を行い明らかになったPV ミキサーの特長を紹介する。

We have developed the PV MIXER that is the new equipment for powder mixing or powder drying. The SV MIXER has the gear unit inside the vessel, but the PV MIXER is mounted with the drive unit outside the vessel. Therefore the PV MIXER is able to operate under high pressure condition and/or high temperature condition. And, raw material is circulated in vessel for strong mixing of the special impeller, so to be possible good mixing or drying.

We have compared the efficiency of PV MIXER with SV MIXER and double ribbon impeller to use calcium carbonate powder, we show the result in this paper.

Key Words :

混	合	Mixing
乾	燥	Drying
S V ミキサー		SV MIXER
ダブルリボン翼		Double ribbon impeller
パドル翼		Paddle impeller

まえがき

当社では粉体混合乾燥機としてSV ミキサー、コニカルドライヤ、フィルタドライヤがあり、医薬中間体、化成品をはじめ幅広い分野で使用されている。特に粉体機器の主力製品であるSV ミキサーは、自公転の遊星運動によりマイルドに粉体を混合するため、粒子破壊が少なく壊れやすい物質の混合や攪拌熱の発生が少ないため熱に敏感な物質の混合乾燥に

有効である。しかし、より短時間での精密な混合や乾燥時間の短縮、高温、高圧下での処理に対しての混合機構、構造上の制限から対応が困難な場合が少なくない。また缶内に有する駆動部への製品の侵入を防ぐため、缶内圧力より常に駆動部圧力を高く保つように圧力バランスの制御が必要である。真空中ブレーク時の客先操作ミス、乾燥初期の急激な圧力上昇等の理由からシール部の製品の侵入のトラブル

発生し、さらにはオイルシールの破損によるオイル漏れをおこす可能性は皆無とは言えない。

これらのSVミキサーの弱点を補完し、より幅広い客先のニーズに応えるための高効率な混合乾燥機が望まれていたが、この度「PVミキサー」を開発したので紹介する。

構造

PVミキサーの概略を第1図に示す。

攪拌翼はパドル翼を多段に配置した形状とし、回転軸に補助翼（垂直羽根）を設けた構造とする。また攪拌翼下部にはセンターシャフトを有しないリボン翼を配置している。

容器はSVミキサーと同様の逆円錐形状とし、外殻を設けることで加熱、冷却することができる。

特長

1 PVミキサーの特長

一般的な特長としては次の点があげられる。

(1) 駆動部が缶内になく、コンタミがない。

摺動部での摩耗粉はゴミ受けを設けることが可能で製品に混入する可能性がない。

シールユニットはドライシールを標準採用している。用途に応じメカニカルシールを装着することも可能であり、高真空、高圧の処理の対応ができる。

(2) 内容物を全体に循環混合するため、短時間に混合乾燥が行える。また、缶壁での流動状態が良いため、缶壁での付着が少なく外套からの伝熱特性に優れている。

(3) 回転軸に設けた補助翼により、槽中心部の混合不良を解消し回転軸やサポート部での付着が抑えられる。さらに周速の遅い下部にはセンターシャフトを有しないリボン翼を配置し凝集性の強い粉体でも槽底部でのブリッジを軽減し良好な排出を行うことができる。

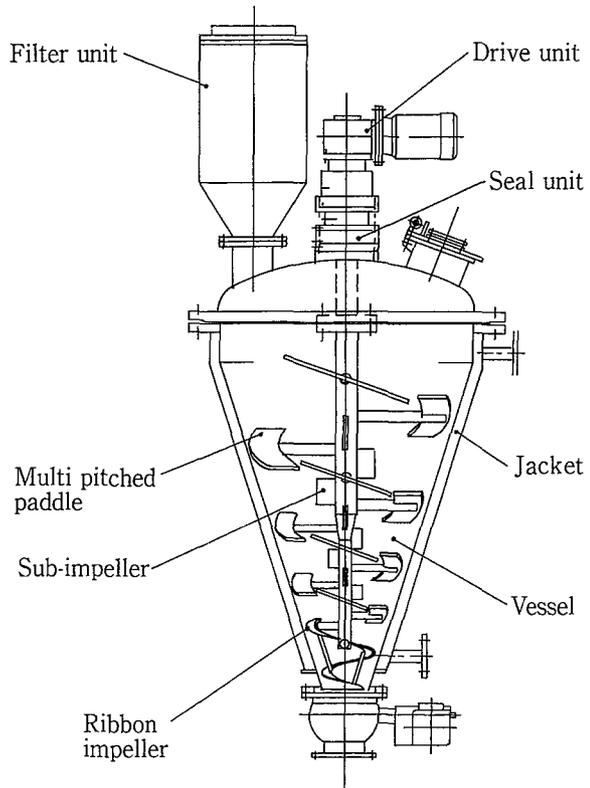
さらに、同様の混合、乾燥用途に使用されることの多いSVミキサーおよびダブルリボン翼とを3、4、項に述べる動力テスト、混合テスト、乾燥テストにて比較検討した場合のPVミキサーの特長を列挙する。

今回の比較テストに用いたテスト装置を第2図に、それぞれの攪拌翼の概略を第3図に示す。

2 SVミキサーとの比較

(1) 混合スピードが早い

内容物を全体的に循環混合するPVミキサーは、スクリュウ近傍のみ混合するSVミキサーに比べ、混合時間は短い。



第1図 PVミキサー
Fig. 1 PV MIXER

(2) 全容量に対する投入量が多い

SVミキサーは缶内に駆動部を有しており、仕込量は全容量の40%程度となり空隙率が大きい。

PVミキサーの最大仕込量は全容量の60~70%が可能である。SVミキサーよりモータ動力が大きいため駆動部分が大型化するが、全高はSVミキサーと同等もしくは低くすることが可能である。

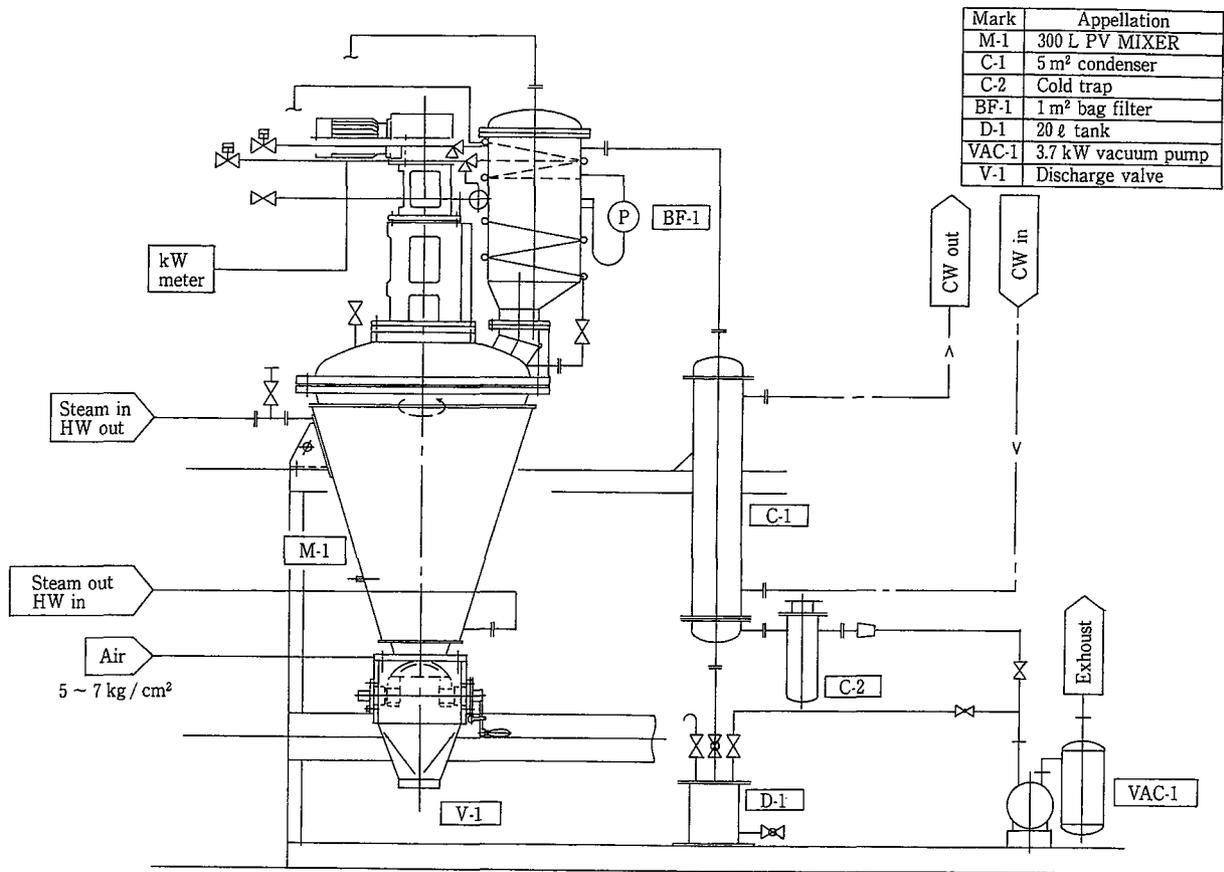
(3) 缶壁での付着が少ない。

PVミキサーは粉体を缶内全体で循環混合するため壁面での粉体の動きが速く缶壁に内容物が付着しにくい。SVミキサーではスクリュウと缶壁との間のクリアランス部で粉体層を形成し伝熱効率が低下する場合が多い。

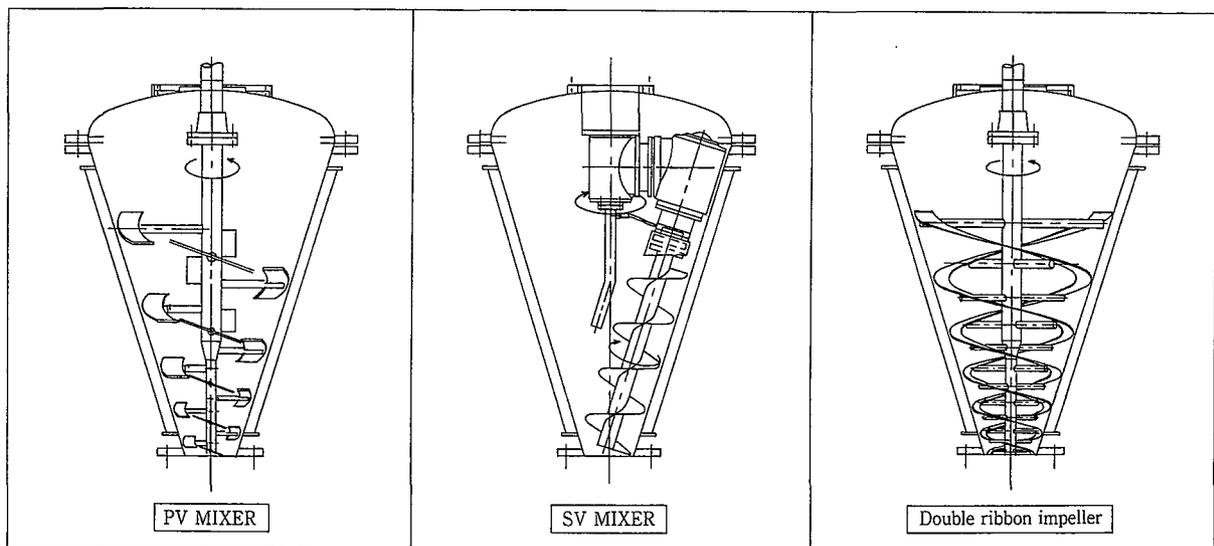
(4) 洗浄性は悪い。

SVミキサーは攪拌機の占有面積が少なく洗浄が比較的容易であり、缶内に人が入れることから洗浄後の確認が可能である。

PVミキサーは、内部に作業員が入ることはできるが下部まで十分確認することは困難である。しかし、満液に近い状態で洗浄が可能のため溶剤



第2図 300Lテスト装置
Fig. 2 300L PV MIXER test unit



第3図 各種テスト翼
Fig. 3 Test impeller

や水張り洗浄には適している。また、翼が連続していないため停止時に翼と翼との間から洗浄装置をある程度下部まで挿入が可能である。

(5) 粉体に与える剪断力が強い。

パドルのエッジ部での剪断力が強く、凝集物を解砕し均一な混合が行える反面、製品によっては粒子破壊の恐れがある。

2.3 ダブルリボン翼との比較

(1) 動力が小さい

同一条件下（軽質炭酸カルシウム $\rho_B=0.6$ ）で、ダブルリボン翼の約60～80%の消費動力である。

(2) 混合性能は同等以上

同一回転数での混合性能はダブルリボン翼と同等であった。動力一定で考えるとダブルリボン翼より優れている。

(3) ボルテックスの形成が少ない

粒径差、比重差の大きい粉体を混合する場合、ボルテックスが大きいと偏析を生じるためボルテックスの形成を防ぐためのバッフルを設けることがある。PV ミキサーは、翼が不連続であるためボルテックスが生じにくくバッフルを設ける必要がない。

(4) 少容量から均一な混合ができる。

少容量の場合、ダブルリボン翼では混合物のほとんどが翼上に乗る混合できない場合があるが、PV ミキサーは少容量から良好な混合状態を得ることができる。

(5) 総括伝熱係数が高い。

炭酸カルシウムでの乾燥テストで推定総括伝熱係数 $U \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{C})$ を比較するとダブルリボン翼128に対しPV ミキサーは158と良好な伝熱特性を示した。但し、攪拌熱により与えられる熱量はダブルリボン翼の方が大きく結果としては同等の乾燥性能となった。

(6) 攪拌熱による粉体の温度上昇がダブルリボン翼より小さく、製品温度の制御がし易い。

(7) ダマの発生が少ない。

連続したダブルリボン翼は、転動作用が強くダマが発生しやすく、乾燥ムラが生じやすい。

一方、PV ミキサーは、パドル翼のエッジ部でダマを解砕し未乾燥物の発生が抑えられる。

(8) 残粉量（缶内付着量）が少ない

炭酸カルシウムの乾燥テストにおいて、通常排出時（正回転+逆回転）での残粉量を比較するとダブルリボン翼は投入量の55%の残粉量に対し、PV ミキサーは11%とSV ミキサーの8%と同等の残粉量であった。

3. 動力テスト

3.1 テスト方法

缶内の翼をダブルリボン翼、PV ミキサーの2種類に変え、各翼にかかる動力を測定した。

テスト試料として、炭酸カルシウムを用い、比較的凝集性が強く流動性の悪いスーパー1500と流動性の良いNo.A重炭（いずれも丸尾カルシウム(株)製）について検討してみる。試料の物性を第1表に示す。

3.2 テスト結果及び考察

3.2.1 粉体混合時の消費動力

粉体が混合される要因は、

- ① 攪拌翼と粉体とのすべり、剪断作用による混合
- ② 粉体と容器内壁とのすべり、摩擦による混合
- ③ 粉体同志の速度差によるすべり、摩擦による混合に分類でき、これらの相互作用によって混合が進行していく。

攪拌翼の回転速度が遅い場合、掻き上げられた粉体は、翼と粉体とのすべりは少なく、翼上に乗った状態となり攪拌翼と共回りする。特に流動性の悪い粉体の場合、主として前記②の運動が支配的となり、動力の多くは、缶壁との摩擦により消費されると考えられる。さらに回転数を上げると遠心力により翼上に静止していた粉体は缶壁へ移動し缶壁に沿って押し上げられ、粉体層上面付近で槽中心部へ折り返

第1表 テスト試料
Table 1 Test materials

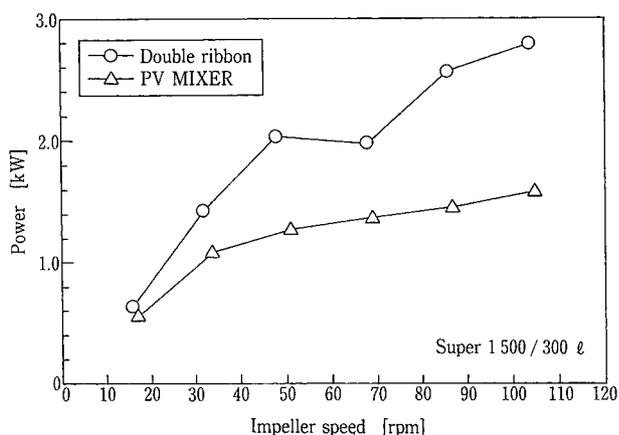
Test materials	Bulk density $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Angle of repose	Average particle diameter μm	Water content wt %
Super-1500	620	56°	2.3	0.19
No.A heavy calcium carbonate	1420	36°	200	0.04

し、全体的な循環混合を形成する。この際は、①～③の混合状態となるが、回転数が早いほど前記①の翼と粉体との剪断混合に動力の多くは消費されることになる。

3.2.2 動力値の比較

第4図に仕込容量300 L, 試料粉末をスーパー1500とした場合における回転数と動力の関係を示す。同図より、PV ミキサーはダブルリボン翼と比較して動力値は小さい値を示している。PV ミキサーの消費動力は回転数により異なるがダブルリボン翼の約60～80%である。

これは、PV ミキサーでは粉体と翼が接触している面積がダブルリボン翼より小さく攪拌翼にかかる負荷が小さくなっていること、また、粉体をパドルで断続的に掻き上げているので翼と粉体の相対速度はダブルリボン翼に比べ速く、翼に接している粉体の流動がよい、すなわち粉体の摩擦係数を減少させていることから、ダブルリボン翼より動力値が小さくなったと考えられる。

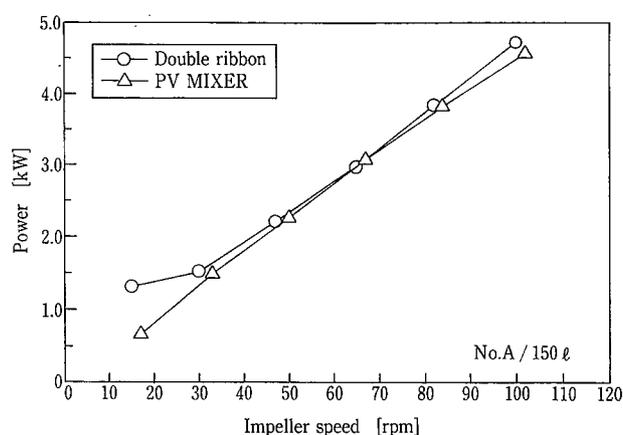


第4図 動力値と回転数の関係
Fig. 4 Relation between power and impeller speed (Test material: Super 1500)

また、ダブルリボン翼においては40～60 rpm 付近で顕著な動力のピークが認められた。¹⁾ これは粉体層が静止状態から運動状態に変化する際、粉体の摩擦係数が減少し攪拌動力が減少する領域、すなわち共回り状態から循環混合状態に移行する範囲である。PV ミキサーではダブルリボン翼に見られた極端なピークは見られなかったが、目視確認からも約30～40 rpm 付近が移行範囲と考えられる。

以上より、ダブルリボン翼とPV ミキサーを比較すると、PV ミキサーの方が低回転数からの循環混合が可能であり、かつ低動力で混合することができることが分かった。

第5図に仕込容量150 L, 試料粉末をA重炭とした場合における回転数と動力の関係を示す。同図ではダブルリボン翼、PV ミキサーともにほぼ同じ動力値を示している。これは、A重炭はスーパー1500と比較して流動性が良いため、前記①の翼と粉体との剪断混合が支配的となり、ダブルリボン翼とPV ミキサーとの動力の差が大きく生じなかったと



第5図 動力値と回転数の関係
Fig. 5 Relation between impeller speed and power (Test material: NO.A)

第2表 動力値の推定表

Table 2 Presumption of mixing power

Capacity of vessel V L	100	300	500	1 000	2 000	3 000
Powder upper level H mm	640	1 067	1 338	1 776	2 347	2 739
Impeller speed N rpm	62	45	40	36	32	30
PV MIXER Power kW	0.46	1.06	1.55	2.55	4.14	5.41
Double ribbon Power kW	0.70	1.66	2.43	4.11	6.81	9.01

考えられる。

3.2.3 動力値の推定

ここで、ダブルリボン翼、PV ミキサーについて、回転数と動力値との関係について検討する。

回転数、仕込量および装置容量の増加に比例して動力値は大きくなり、動力値を P [kW]、回転数を N [rpm]、粉面高さを H [m]、係数を K とすると $P \propto K \cdot H^\alpha \cdot N^\beta$ の関係式で表される。

テストデータより K 、 α 、 β を求め、一般的に標準粉体として扱われることの多いスーパー1500において実機ベースの動力を推定すると第2表のようになる。ただし乾燥用途の実機においては上記の2～3倍の値を考慮しモータ動力を決定する必要があると考えられるが、今後客先テスト等の実粉でより多くデータを取得し確認していく必要がある。

4. 混合テスト

4.1 テスト方法

缶内の翼をダブルリボン翼、PV ミキサー、SV ミキサーの3種類に変え混合テストを行った。テスト試料としてスーパー1500を使用し、弁柄(トダカラー140 ED: 戸田工業(株)製)と重量比95:5で混合した。なお、混合が進行するに従い弁柄が分散し試料は白から赤に着色される。所定の混合時間毎に缶内の上部、中部、下部の3カ所をサンプリングし、色差計を用いて明度を測定し最終到達度を求めた。

4.2 テスト結果及び考察

第6図に着色テストの結果を示す。なお、²⁾ 最終到達度 η は、混合度の指標の一つであり、軽質炭酸カルシウム95:弁柄5の割合で完全混合した場合を基準粉体とし、混合度1とするものである。

同図より、PV ミキサーが180分間において最終到達度 η の値がより1に近い値を示している。ダブルリボン翼と比較すると回転数(50 rpm)、仕込量(300 L)の運転条件が同一下での結果であり、PV ミキサーの消費動力はダブルリボン翼の約60%

であることからPV ミキサーの回転数を上げ動力一定とした場合その差はさらに大きくなると考えられる。従って、ダブルリボン翼よりも混合効率の良い攪拌翼といえる。

SV ミキサーと比較するとPV ミキサーは槽内を全体的に循環混合するため、はるかに混合速度が速いことがわかる。仮に到達度が0.5に達するまでの時間を比較すると、SV ミキサーが116分かかっているのに対しPV ミキサーは20分と約1/5の混合時間となっている。

5. 乾燥テスト

5.1 テスト方法

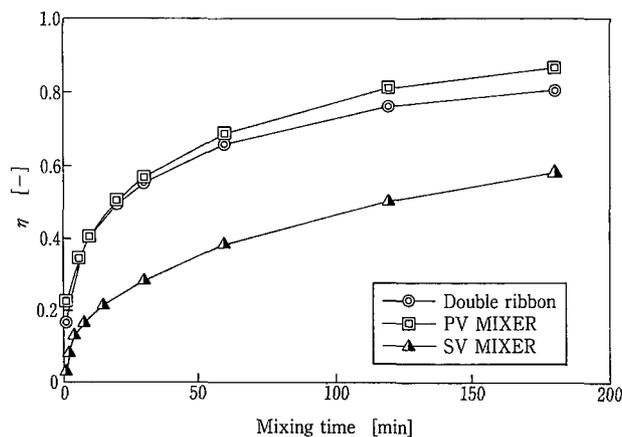
炭酸カルシウム スーパー1500に水道水を加え約5分間混合し湿潤粉体とした後、缶内を減圧、外套を加熱して乾燥テストを実施した。詳細な乾燥条件を第3表に示す

5.2 乾燥性能の比較

第7、8、9図に乾燥テスト結果を示す。

真空加熱乾燥機の場合、乾燥に必要なエネルギーは

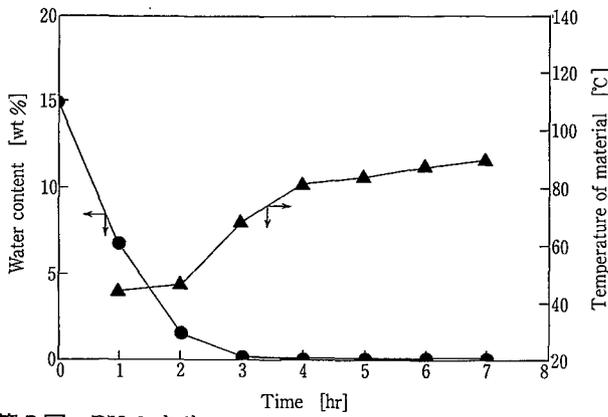
- (1) 外套に熱媒を流すことによって試料を間接的に



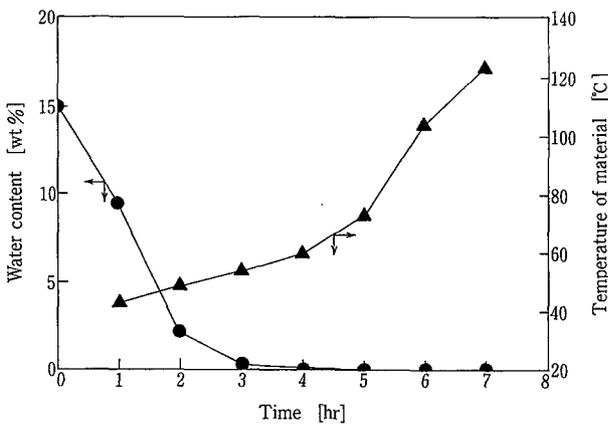
第6図 最終到達度と混合時間の関係
Fig. 6 Relation between the degree of attainment, η and mixing time

第3表 テスト条件
Table 3 Test conditions

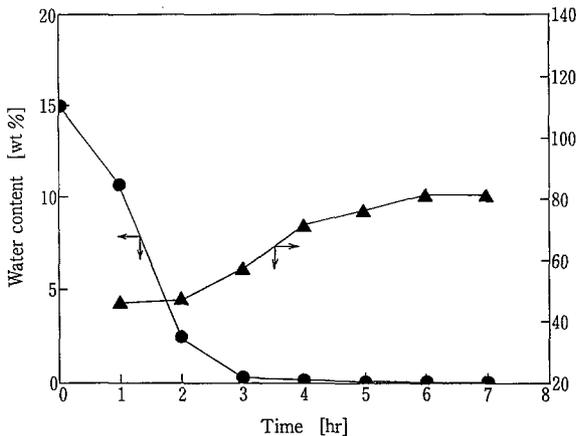
Impeller	Volume of powder L	Impeller speed rpm	Jacket temp. °C	Test materials	Water content wt%	Overall coefficient of heat transfer $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$
PV MIXER	300	50	80	Super1 500	15	158
Double ribbon	300	50	80	Super1 500	15	128
SV MIXER	150	63/1.6	80	Super1 500	15	99



第7図 PV ミキサー
Fig. 7 PV MIXER



第8図 ダブルリボン翼
Fig. 8 Double ribbon



第9図 SV ミキサー
Fig. 9 SV MIXER

加熱する

(2) 攪拌機そのものの発熱

の2つの方法で与えられる。

次に外套からの入熱（伝熱）と攪拌熱の二面から乾燥性能の比較を試みた。

5.2.1 外套から与えられる入熱の特性

伝熱特性を表す指標の一つとして、総括伝熱係数 U を比較してみると、ダブルリボン翼は缶壁への

付着が多く外套からの伝熱が悪いため PV ミキサーに比べて U 値が低いという結果になった。

しかしダブルリボン翼の見かけの乾燥特性は PV ミキサーと同等であった。これはダブルリボン翼が最も消費動力の高い翼であり、攪拌による発熱が乾燥に大きく寄与した結果と考えられる。

SV ミキサーは、伝面が常に更新する PV ミキサーに比べ、自公転するスクリー近傍のみ伝面の更新が行われるため、伝熱量が小さいと推測される。

試算した U 値も一軸乾燥機に比べると小さく、伝熱性は悪いという結果になった。

また、攪拌動力も小さく攪拌熱が乾燥に寄与することも無いため、乾燥時間は長くなる。

5.2.2 攪拌動力・攪拌熱

蒸発熱が減少する減率乾燥域において品温の上昇が観察されるが、通常 SV ミキサーの乾燥では品温は外套温度以下である。PV ミキサーやダブルリボン翼の場合は攪拌熱が大きいため、連続運転を行うと品温が外套温度を上回る。PV ミキサーは乾燥時間約4時間で外套温度より10°C高い90°Cで品温が安定した。しかし、ダブルリボン翼は乾燥時間7時間で品温が120°Cを越え、さらに温度が上昇する傾向にあった。

これらの攪拌熱は製品の乾燥に寄与し乾燥性能は向上すると考えられるが、攪拌動力が大きいほどモータの大型化につながるばかりか、乾燥終了後の冷却時間がかかるという欠点が生じる。

特にダブルリボン翼の場合、攪拌熱による製品の昇温が激しいため、品温のコントロールが困難である。すなわち、低融点物質への対応が困難となる。

一方 PV ミキサーは、品温の上昇は外套温度+10°C程度（製品により異なる）で安定しており、外套温度を下げることで品温のコントロールが可能であると考えられる。

5.3 ダマの発生

乾燥過程でダマが発生すると凝集物中の湿分は蒸発しにくくなるため、乾燥時間の延長、乾燥ムラの発生などの問題を生じる原因となる。

今回のテスト条件は初期含水率が15%と、乾燥途中にダマを作りやすい条件である。もっともダマが多かったのはダブルリボン翼で、特に乾燥開始1時間で野球ボール程度（径で50~60mm）のダマを生じた（写真1）。ダブルリボン翼は翼幅が広く連続しているため、試料に強い転動作用を与えダマを作りやすい。このダマは乾燥中に割れて小さくなったがそのまま数mmから10数mmの固形物になり、

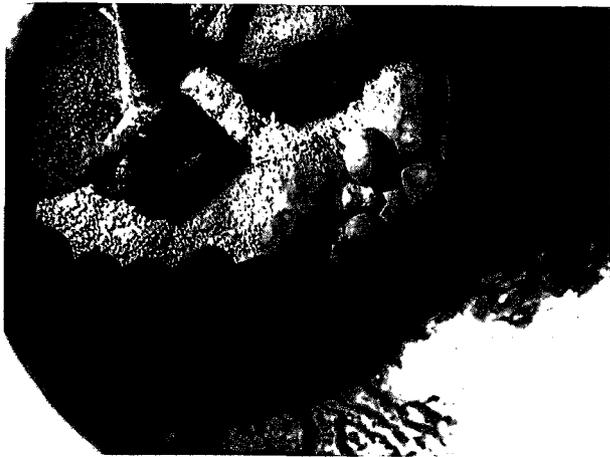


写真 1 ダブルリボン翼，乾燥中のダマの生成状況
 Photo.1 Granulate material on drying operation by double ribbon impeller



(a) PV MIXER

最後まで残った。

一方 PV ミキサーは翼が連続していないため転動作用が小さく，ダマの発生が少ない。また，パドルのエッジ部でダマを解砕するため凝集物は小さく，ほとんど完全に乾燥していた。

5.4 付着・排出状況の比較

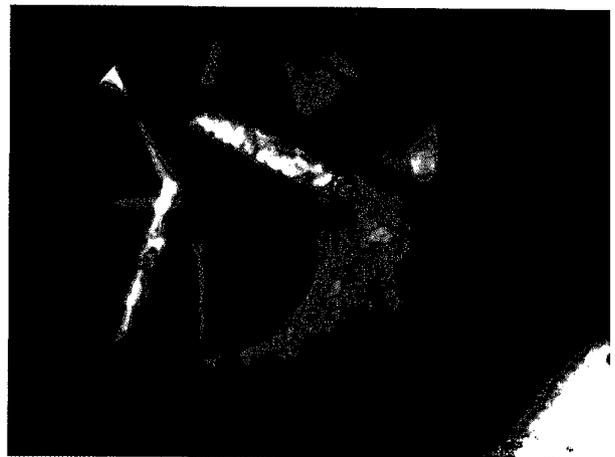
乾燥を行う上で付着は大きな問題の一つである。壁面への付着は伝面の障害に繋がり，乾燥時間を長くする原因となる。また，付着物は十分な乾燥が行われないことも多々あるため，製品の品質劣化の原因ともなる。

写真 2—(a), (b), (c)に，乾燥テスト後，試料を排出した後の缶内付着状況を示す。

PV ミキサーもダブルリボン翼も翼を支えるために中央から支柱を出す構造となっている。中心軸付近は粉の流動が遅いため剪断力が弱く，一度付着するとそのまま最後まで付着として残る。また，その支柱と軸あるいは支柱と翼部分でブリッジを作り，より付着し易くなる。特に槽径が小さくなり，構造が複雑になる下部において顕著となる。

ダブルリボン翼は特に槽底部で軸・支柱・翼を巻き込んだ塊を形成し，翼上にも多くの付着物が見られた。これらの付着物は熱源に接していないので乾燥に時間がかかる。特にブリッジから固化した試料は内部が十分に乾燥されていない。付着物の中心部は，10%以上の湿分を持っていた。

PV ミキサーにおいても，軸，サポート部での付着を完全に無くすことはできないが，中心軸に取り付けた補助翼が，軸周辺の試料を流動化させるため付着を抑えることができる。なお，壁面での付着は

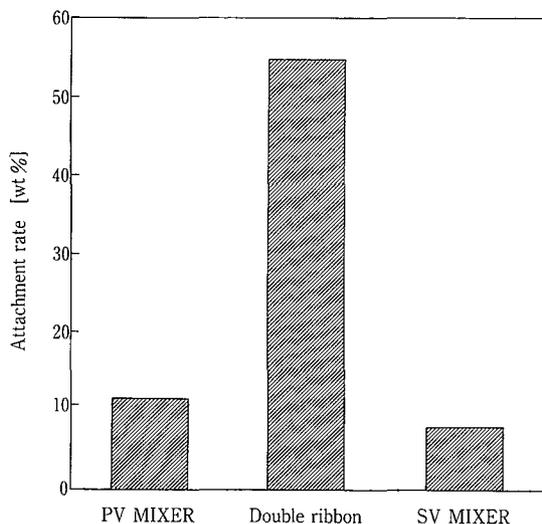


(b) Double ribbon impeller



(c) SV MIXER

写真 2 (a) (b) (c) 排出後の付着状況。
 Photo.2 (a) (b) (c) Attachment state in vessel after discharge dry powder.



第10図 付着量比較
Fig. 10 Quantity of attachment for each impellers

ない。槽全体に広がる多段パドル翼によって試料は断続的に移送されるため、停滞しがちなクリアランス部分の試料も効率よく流動するためと考えられる。

SV ミキサーは内部中心軸が存在していないため、付着は壁面中心に行われる。今回採用した試料では槽下部の缶壁に付着物が残った。付着物は外套からの熱によって十分に乾燥されていたが、一度付着す

ると最後まで壁上に滞積するため、伝面効率の面から非常に不利となる。

付着及び排出の結果を第10図に示す。

各種翼を検討した結果、もっとも付着が少なく、排出性の良い翼は、SV ミキサーであり次いでPV ミキサーであった。ダブルリボン翼は排出口を閉塞したため、固着物を取り除き、高速回転(約100 rpm)で回転させたときの排出結果である。

6. むすび

本稿では、テスト試料に炭酸カルシウムを用い、PV ミキサーの攪拌動力、混合性能、乾燥性能について紹介したが、実際に取り扱う粉体は様々な挙動を示し、一概に本稿で述べた結果と一致しない場合も多い。今後、客先テストを通じ数多くのデータを蓄積し、技術の向上を目指していきたい。

PV ミキサーはその特長を活かし混合、乾燥、反応、熱処理、滅菌などの用途に使用できる汎用的な機器であり、化成品、食品、医薬、さらには窯業、汚泥分野などで、ユーザー各位の生産性向上に寄与できることを望んでいる。

[参考文献]

- 1) 混合混練技術, 日本粉体工業協会編, 日刊工業新聞社, p.109,
- 2) 佐藤宗武ほか, 粉体工業会誌, Vol.30, No.6 (1993)

連絡先

半田 裕利 化工機事業部
エンジニアリング部

TEL 0794 - 36 - 2517
FAX 0794 - 36 - 2542

E-mail h.handa@pantec.co.jp

戸嶋 大輔 化工機事業部
エンジニアリング部

TEL 0794 - 36 - 2517
FAX 0794 - 36 - 2542

E-mail d.tojima@pantec.co.jp

ダイセル化学工業(株)播磨工場向け イオンスクラバー (IWS) の納入実績紹介

Ionizing Wet Scrubber (IWS) for
DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. HARIMA PLANT



(気)生産部大気環境室
小 出 鉄
Tetsukazu Koide

ダイセル化学工業(株)が播磨工場内に設置しているエアバッグインフレーター加熱(作動)処理設備を利用して、(財)日本自動車研究所(JARI)が「エアバッグ適正処理技術の開発」の研究を行うこととなった。このインフレーター処理設備から排出される排ガスの試験設備としてイオンスクラバー(IWS)が採用され、1999年8月に納入、試運転後開発試験に供させており現在順調に稼動している。本稿でその概要を紹介する。

Messrs. Japan Automobile Research Institute (JARI) decided to make a study of the "development of airbag optimum treatment technology" by utilizing an airbag inflater heating (actuation) treatment system which Messrs. Daicel Chemical Industries, Ltd. had installed in their Harima Plant.

Employed as a piece of testing equipment for a waste gas to be discharged from this inflater treatment system, Shinko Pantec's Ionizing Wet Scrubber (IWS) was delivered in August, 1999 and has been used for the development testing after test run. This paper presents the outline of this IWS which is presently operating in good condition.

Key Words

インフレーター	Inflater
エアバッグ	Airbag
排ガス処理設備	IWS
ダスト	Dust

まえがき

車両衝突時における乗員保護を目的として自動車用エアバッグシステムが開発され、1987年型車より順次装備され、現在では標準装備として、装着されている。

エアバッグシステムは、衝突を感知するセンサーとその信号でエアバッグを作動させるインフレーター及び風船のように膨らむバッグで構成され、ステアリングの中に組み込まれている。インフレーターとはエアバッグを膨らませるガス発生装置のことであり、ダイセル化学工業(株)で機械着火式及び電気着火式の2方式のインフレーターを開発し、上市している。エアバッグ実装置外観を写真1に示す。

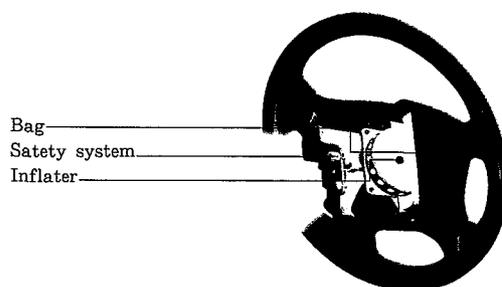


写真1 エアバッグ実装置外観
Photo.1 Outside view of airbag

自動車は、通常10年から15年間使用され、廃車、解体される。エアバッグ装置は、その構造や性能などから、使用済み時の適正な処理が必要と考えられており、通産省も適正処理と処理の容易性の向上を関係者に要請している。(財)日本自動車研究所(JARI)は、新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)から「エアバッグ適正処理技術の開発」を委託された。一方ダイセル化学工業(株)は、既にエアバッグインフレーター加熱処理設備を開発し、播磨工場内に年間処理能力70万個の処理設備を建設している。JARIは「エアバッグ適正処理技術の開発」を行うに当たり、ダイセル化学工業(株)に設置する排ガスの試験設備としてイオンスクラバー(IWS)を採用し、1999年8月に納入された。試運転後開発試験に供されており現在順調に稼動している。

本稿では、今回納入したイオンスクラバーのエアバッグインフレーター加熱作動処理設備への適用例としてその概要を紹介する。

1. インフレーター加熱作動処理設備のフロー

第1図にインフレーター加熱作動処理設備の概略フローシートを示す。未作動インフレーターを加熱作動させる作動処理設備(作動塔)、排ガスを冷却する急冷塔があり、排ガス処理設備としてIWSを設置している。IWSにてダスト及び有害ガス(HCL, SO₂等)、塩ヒュームを同時に除去している。

2. 排ガス処理設備の概要

イオンスクラバーは集塵と有害ガスの除去を同時に行うことができる装置であり、第2図に断面図、第3図にフロー図を示す。加熱作動処理設備より排出された排ガスは、急冷塔にて断熱飽和温度まで冷却され、IWSへ導入される。ダストは高電圧イオン化部で荷電され、充填層部において慣性衝突及び

イメージ・フォース(反映誘引力)により除去される。

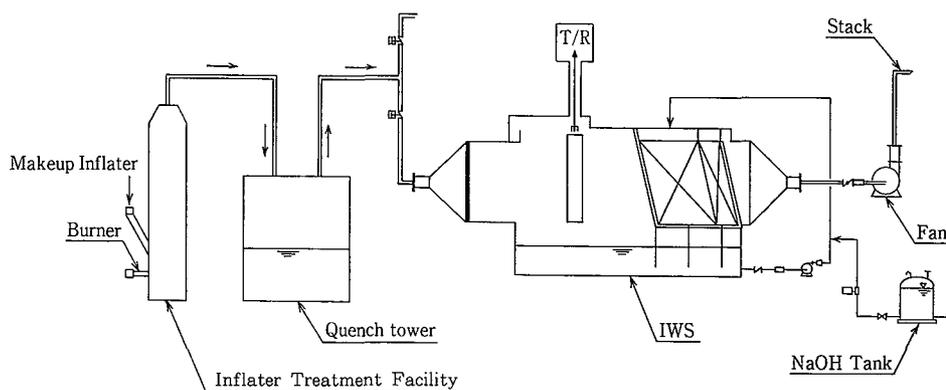
高電圧イオン化部は、イオナイザープレート、放電線及び高圧電源装置にて構成されている。30 kVの直流高電圧によりコロナ放電を発生させ、ダストに荷電をあたえ、マイナスイオン化させている。イオナイザープレートはダスト又は析出物の付着成長を防止する目的で、連続的に循環水をオーバーフローさせて濡れ壁を形成させる構造となっている。

充填層部は、ダスト捕集及び有害ガスの除去を目的とする充填材、散水装置、ミストセパレータで構成されている。充填材上部より循環液をスプレーする構造となっており、ダストと有害ガスを同時に除去し、有害ガス除去吸収用に循環液にNaOH水溶液を自動注入している。

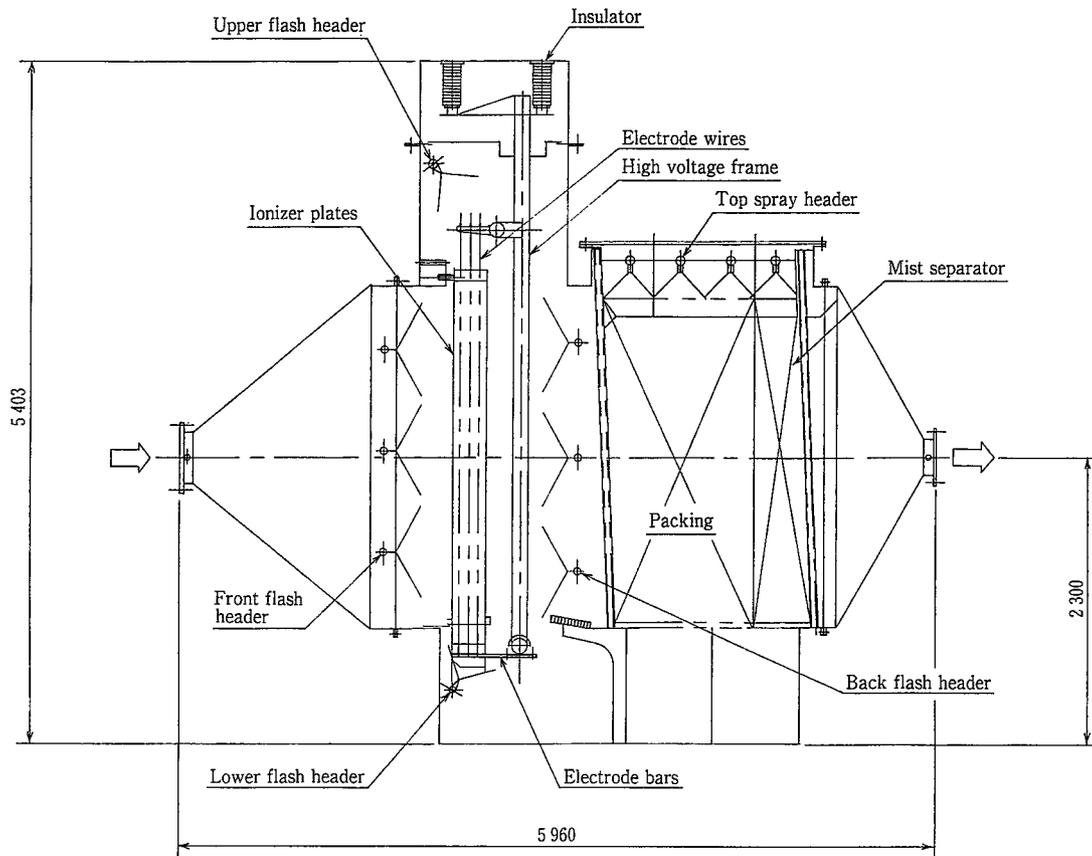
IWS内部に洗浄目的のために洗浄配管を設置している。洗浄は定時刻になれば自動的に開始し、終了後通常運転に復帰する。循環及び洗浄は同一ポンプを使用し、循環弁、洗浄弁の切替を行うことにより実施される。循環弁、洗浄弁の切替は、タイマーにより自動運転される。

循環槽の水位コントロール用のレベル計、循環液のpHコントロール用のpH制御計、IWS入口ガス温度検知用の温度計が取り付けられており、安全対策として高温ガスを検知した場合、IWS入口ダンパーが遮断、大気開放ダンパーが開き、ガス吸引ファンが停止し、IWS内部へ高温ガスが流入しないシステムとなっている。

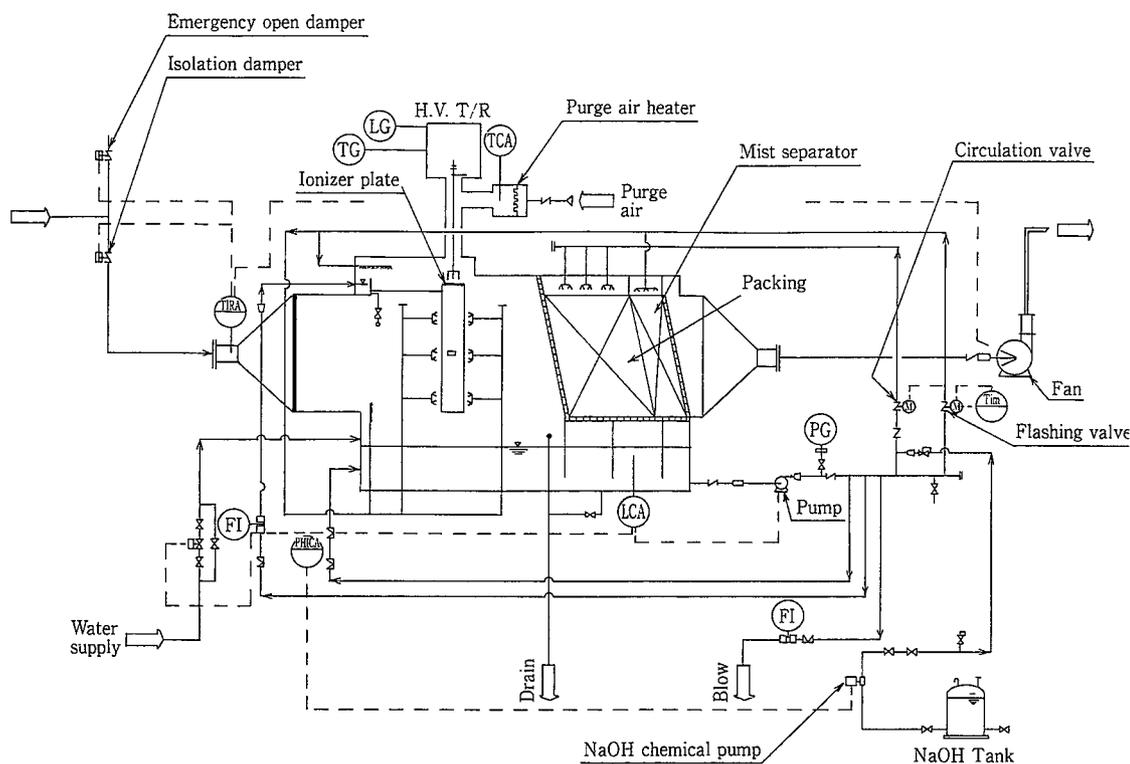
IWSの運転停止は自動シーケンスを組み込んでいるため、押しボタンスイッチ一つで一連の動作及び運転、停止を行うことができるシステムとなっている。また、メンテナンスが容易にできる構造となっている。



第1図 インフレーター加熱作動処理設備フローシート
Fig. 1 Flowsheet of inflator processing unit



第2図 #300 IWS 断面図
Fig. 2 Sectional view of #300 IWS



第3図 #300 IWS フローシート
Fig. 3 Flowsheet of #300 IWS

3. 納入設備の使用

納入設備の外形図を第4図、外観を写真2に示す。また、設計条件及び仕様は次のとおりである。

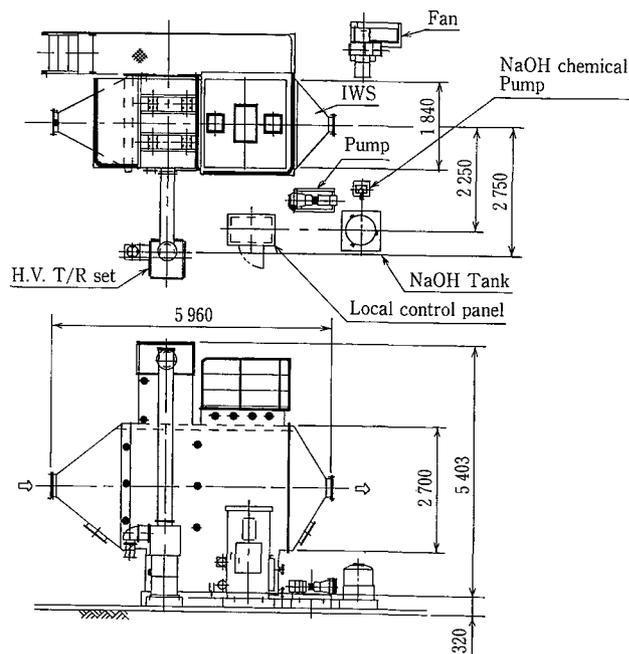
本設備を設計するに当たっては、パイロットテスト機によるテストを1999年4月に実施し、テストデータをもとに最適設計を行った。

3.1 設計条件

- 処理ガス量 2 000 m³N/h·wet
- 処理ガス温度 50℃飽和
- 及び湿度
- [インフレータ処理時の条件]
- 入口ダスト濃度 150 mg/m³N·dry (平均値)
(max. 600 mg/m³N·dry)
- 出口ダスト濃度 5 mg/m³N·dry 以下 (平均値)
(max. 20 mg/m³N·dry 以下)
- 排水量 300~700 L/h
- 排水水質 pH 7~8
SS濃度 3 000 mg/L
- 取合圧力 +0.1 kPa (+10 mmH₂O)
- 圧力損失 0.3 kPa 以下
(30 mmH₂O 以下)
- 洗浄液質 NaOH水溶液
- 薬品注入方式 pH計による ON-OFF 制御
- 運転時間 24時間/日

3.2 機器仕様

- イオンスクラバー 型番# 300 1台
(IWS) 5 960^L×1 840^W×5 403^H



第4図 #300 IWS外形図
Fig. 4 Outside view of #300 IWS

- 直流電源装置 30 kV×150 mA 1台
- 循環ポンプ 1.1 m³/min×0.8 MPa (18 m)
×5.5 kW
1台 FC製
- ファン 40 m³/min×0.1 kPa
(100 mmH₂O)×1.5 kW
1台 SS 400製 (塗装処理)
- NaOH注入ポンプ 0.12 l/min×1 MPa×0.2 kW
(10 kg/cm²)
1台 PVC製
- NaOHタンク 200 l PE製 1台
- 配管 循環配管 SGP 1式
薬液配管 VP管 1式
- 制御盤 1 000^L×700^W×2 000^H 1面
- 電気計装品 pH計 (流通型) 1台
レベル計 (電極棒式) 1台
温度指示警報計 1台

3.3 イオンスクラバー主要部材

- 本体 SS400 (塗装処理)
内面: タールエポキシ塗装
- イオナイザープレート SUS304
- 放電線 SUS316
- 内部金物 SUS304
- 電極支持ポスト SUS304
- 充填材 PP R-2型
- ミストセパレータ PP R-2型
- 内部配管 SUS304
- 外部配管 SGP (外面塗装処理)
- スプレーノズル PP
- 点検口蓋 透明ポリカーボネイト

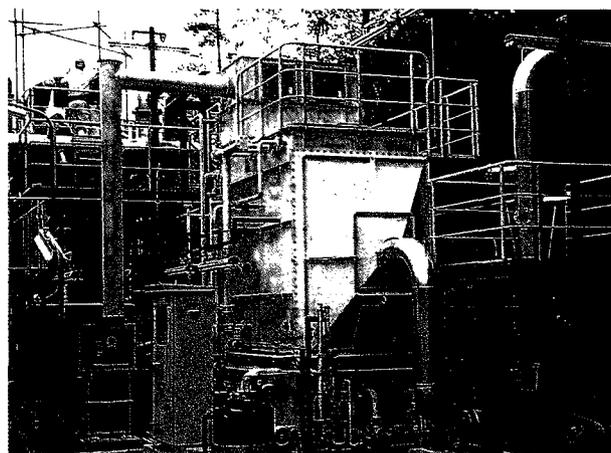


写真2 IWS実装置外観
Photo.2 Outside view of IWS

バ ル ブ 循環用 FC
薬液用 PVC
ボルト・ナット 内部：SUS304
外部：SS+電気メッキ
階段及び歩廊 SS400（塗装処理）

4. 運転結果

1999年8月に試運転及び性能評価テストを実施した。性能テスト結果を第1, 2表に示す。第1表はA社SUS製インフレータ処理時のテスト結果, 第2表はE社アルミ製インフレータ処理時のテスト結果を示す。

第1, 2表から, ガス量は設計条件に対してA社SUS製インフレータ処理時81%, E社アルミ製インフレータ処理時86%であるが, これは作動処理設備の運転状況より, このガス量となった。

ダスト除去率は, A社SUS製インフレータ処理時89.5%, E社アルミ製インフレータ処理時91.3%であり, 設計条件より少し低い除去率となっているが, これは, 入口ダスト濃度が設計条件150 mg/m³Nに対してA社SUS製インフレータ処理時19 mg/m³N, E社アルミ製インフレータ処理時23 mg/m³Nと非常に低濃度であった為, 除去効率が若干低下したものである。出口濃度については, 設計条件5 mg/m³Nに対して2 mg/m³Nであり, 設計条件を十分に満足している。また, IWS通常運転時(荷電をON)は, 排突より煙は殆ど目視されず, IWSの荷電をOFFにした場合は, 排突より非常に多くの煙が目視された。

前述の性能評価テスト結果より, 当初の設計条件を満足していることが確認された。

む す び

未作動エアバッグインフレータ加熱作動処理設備から排出される排ガス処理設備納入例について紹介した。今後, 本設備は, 2002年3月まで実施されるNEDO-JARIとの「エアバッグ適正処理技術の開発」の研究で使用される。この間, 改善, 改良等が発生した場合, 迅速に対応する所存である。

連絡先

小 出 鉄 一 気熱装置事業部
大気環境室

TEL 078-232-8134
FAX 078-232-8067
E-mail t.koide@pantec.co.jp

第1表 性能テスト結果(処理銘柄:A社SUS製)

Table 1 Performance test results (treating model:A Co. stainless steel)

Item	Measured value (IWS inlet)
Gas quantity (wet)	1 620 m ³ N/h·wet
Gas quantity (actual)	1 938 m ³ /h·wet
Gas temperature	53 °C

Item	Measured value		Measuring method
	inlet	outlet	
Dust content mg/m ³ N·dry	19	2	JIS Z8808

第2表 性能テスト結果(処理銘柄:E社アルミ製)

Table 2 Performance test results (treating model:E Co. aluminium)

Item	Measured value (IWS inlet)
Gas quantity (wet)	1 720 m ³ N/h·wet
Gas quantity (actual)	2 079 m ³ /h·wet
Gas temperature	57 °C

Item	Measured value		Measuring method
	inlet	outlet	
Dust content mg/m ³ N·dry	23	2	JIS Z8808

最後に, パイロットテスト及び本設備の計画, 据付, 運転にあたり多大なるご指導, ご協力をいただきましたダイセル化学工業(株)播磨工場殿に深く感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) ダイセル化学工業(株)カタログ
- 2) 鹿住 孝, 林 實; 「エアバッグ用ガス発生剤」
Kōgyō Kayaku, Vol.52, No.3 (1991)
- 3) 環境新聞(1999年7月21日発行) 記事「エアバッグ装置の適正処理実証実験」
- 4) 小出鉄一; 神鋼パンテック技報, Vol.37, No.1 (1993/3) p.44
- 5) (株)日本自動車工業会; 使用済自動車インフレータ取り外しマニュアル

最近のグラスライニング反応機の適用について

Recent Applications of Glass-Lined Reactors.



(化)エンジニアリング部
 阪上 達也
 Tatsuya Sakagami
 宮田 忠明
 Tadaaki Miyata

神鋼パンテックでは、長年にわたりグラスライニング反応機を製造してきた。その間、ユーザーニーズの変化に合わせ、ガラスの改良や攪拌技術の向上等を積み重ね多くのノウハウを蓄積してきた。本稿ではグラスライニングの優位性を中心に、最近のグラスライニング反応機の適用例を紹介する。

We, SHINKO PANTEC, has long manufactured glass-lined reactors. During this long time, we have improved material of glass and technology of agitation system. So we have accumulated much know-how. In this term paper, we introduce recent applications of glass-lined reactors focused glass lining superior point.

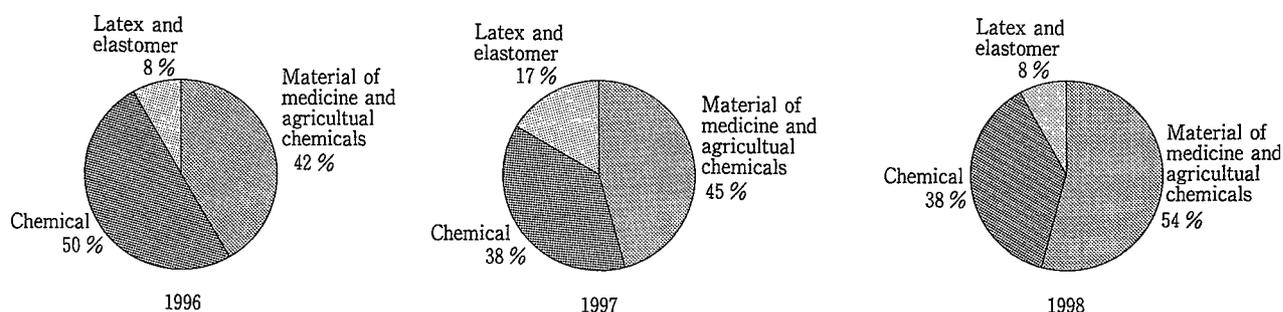
Key Words

グラスライニング (GL)	Glass Lining (GL)
付着特性	Characteristic of deposited particles
通気攪拌	Aerating operation with agitation
G M P	GMP

まえがき

グラスライニング (以下 GL) は金属素地に粉末状のガラスを吹き付け、炉内にて高温で焼成し、製造する複合材料である。ガラスの高い耐食性と鋼の機械的強度を併せ持つ優れた特長により、反応機材料として化学工業界をはじめ医薬、食品業界で広

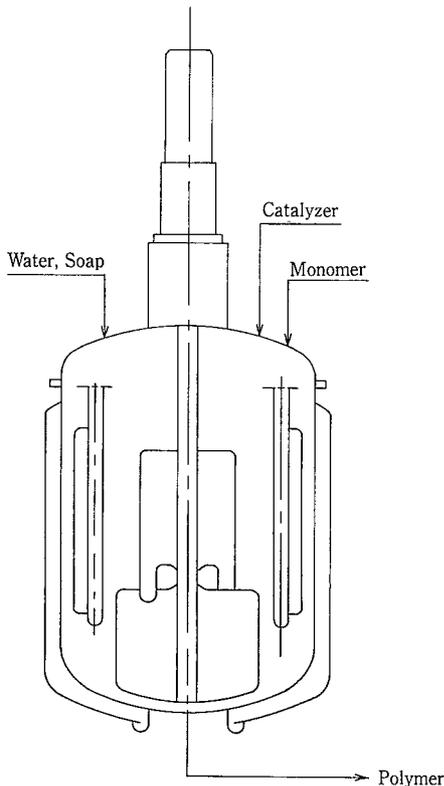
く使われている。本稿では最近の GL 反応機の適用について紹介する。第1図に最近3年間の当社 GL 反応機の用途別売り上げ動向を示す。この図によれば医農薬中間体用反応機が主流を占め、一般化学、樹脂・ゴム用途と続く。



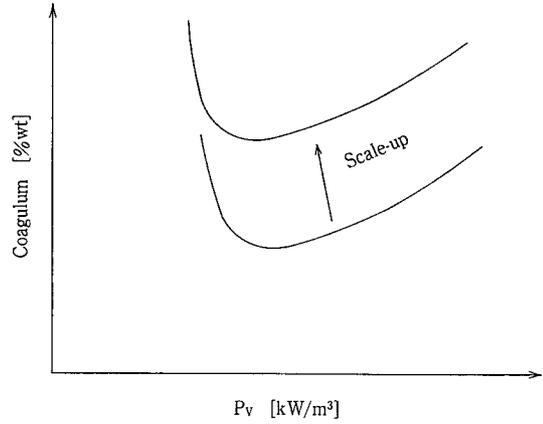
第1図 GL 反応機用途別売上動向
 Fig. 1 Trend of amount about GL-Reactor

1. 樹脂・ゴム用途の適用例 (GL 乳化重合反応機)

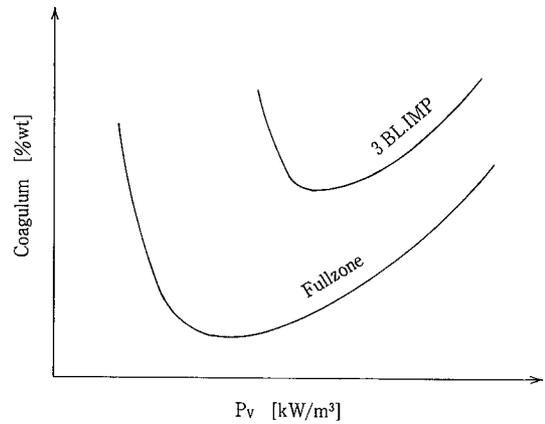
第2図に示すように乳化重合はモノマーを水、石鹸、重合助剤とともに攪拌混合し、これに触媒を加えて反応機内で乳化重合させて製造される。この反応では強い攪拌は乳化破壊(凝集物の発生)の点から好ましくなく、弱い攪拌は反応槽内の濃度、温度不均一および添加モノマーの表面分離の点から好ましくない。また付着による伝熱低下、コンタミ増加も課題である。これらの問題点を解決する方策としてフルゾーン翼(以下FZ翼)を設置したGL反応機が使用される。第3図は凝集物発生量(Coagulum)と攪拌動力の関係を概念的に表した物である。この図から判断できるようにこの乳化重合系は強い攪拌でも、弱い攪拌でもCoagulumの発生が増加し、さらに同種の翼でスケールアップしても増加の傾向にある。このような攪拌系では大型翼であるFZ翼が有効であり、第4図に示す通り同じ攪拌動力のもとではCoagulum発生量が3枚後退翼(ファウドラ翼)に比べ格段に少ない。この理由は同一の消費動力(循環流量とせん断力の積)ではFZ翼の方が循環流量が大きく、いわゆる低せ



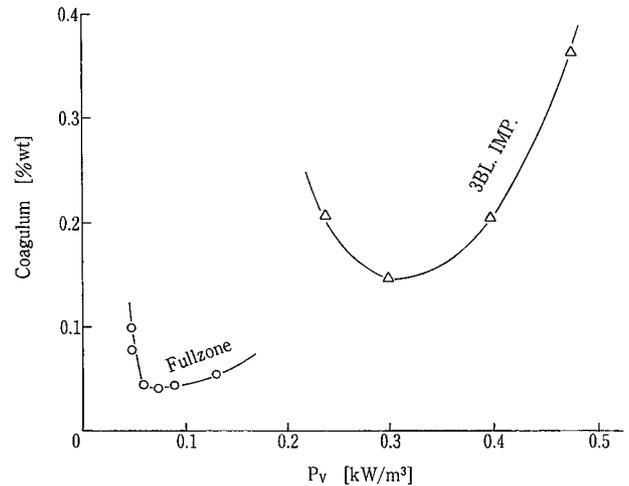
第2図 GL 乳化重合反応機
Fig. 2 GL-Reactor for polymerization



第3図 Coagulumと攪拌動力の関係
Fig. 3 Relation between Coagulum and P_v



第4図 Coagulumと翼形状の関係
Fig. 4 Relation between Coagulum and Agitator



第5図 15 m³ ABS グラフト乳化重合における Coagulumと攪拌動力の関係
Fig. 5 Coagulum in 15 m³ ABS Graft-Polymerizer

第 1 表 接触角測定結果 (測定時の温度28℃)
Table 1 Result of measured contact angle (at 28℃)

(Unit=Degree)

Surface treatment	Contact angle							
	SUS 304				SUS 316			
	Rmax (μ)	Pure water	Glycerine	Styrene monomer	Rmax (μ)	Pure water	Glycerine	Styrene monomer
# 150	3.8	115.5	104.5	33.3	3.3	109.5	105.5	32.2
# 150+EP	2.0	74.1	68.2	11.0	1.9	48.3	46.0	15.5
# 320	1.8	112.2	102.8	43.3	1.3	90.0	91.5	34.7
# 320+EP	1.0	80.2	75.7	16.5	0.9	55.0	52.5	13.0
# 400	0.9	91.6	93.8	32.5	0.8	79.0	78.1	27.3
# 400+EP	0.8	80.6	63.7	13.2	0.8	67.0	61.7	12.8
GL	0.9	7.0	15.0	Unable to measure ¹⁾	—	—	—	—

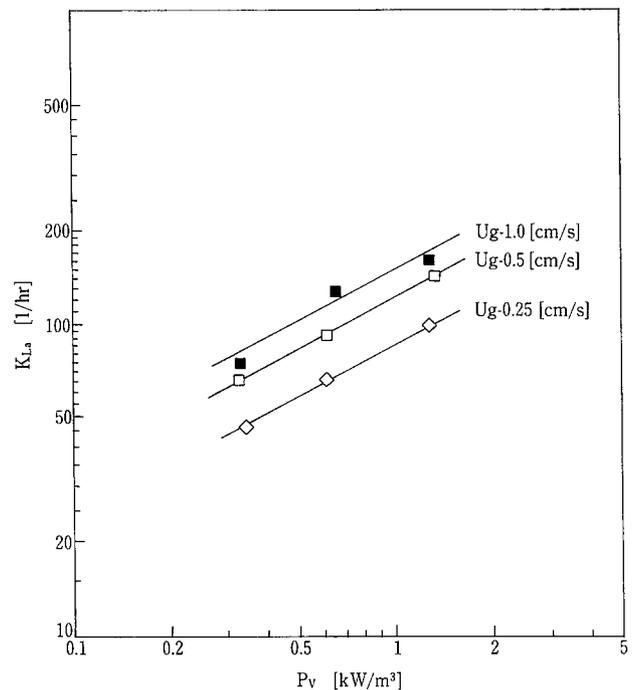
[NOTES]¹⁾ Unable to measure because solvents diffused too quickly on surface of glass.

ん断型の攪拌翼であるため翼近傍での流れによる乱れが小さいことによる。第 5 図に15 m³ABS グラフト乳化重合における凝集物量と攪拌動力の関係を FZ 翼と 3 枚後退翼で示す。この図からも FZ 翼の有効性がわかる。

次に付着について着目してみる。第 1 表に示されるように GL 表面での純水、グリセリンおよびスチレンモノマーの接触角は、ステンレス鋼表面をバフ研磨および電解研磨したものと比べて小さく、これが GL の付着特性のよさを表すと言われている。乳化重合用途においてはこの特性を活かし、耐食目的ではなく付着防止を目的として、GL 反応機が用いられる。一般に GL は炭素鋼を母材として施工され、この場合下引きガラス、上引きガラスとも数回施工している。付着防止目的のガラスは、ステンレス鋼を母材として下引きガラス、上引きガラスとも回数を 1~2 回に制限し、当社独自の焼成方法により、反応槽および攪拌翼を製作している。さらに付着を減らすよう要求される場合には、ガラスの表面処理として「Ag 処理」と呼ばれる手法を用いる。これはガラス表面の Na イオンを Ag イオンに置き換える処理で、耐付着性、耐水性が向上する。従って乳化重合反応機に用いると非常に有効であり、使用実績も数多い。

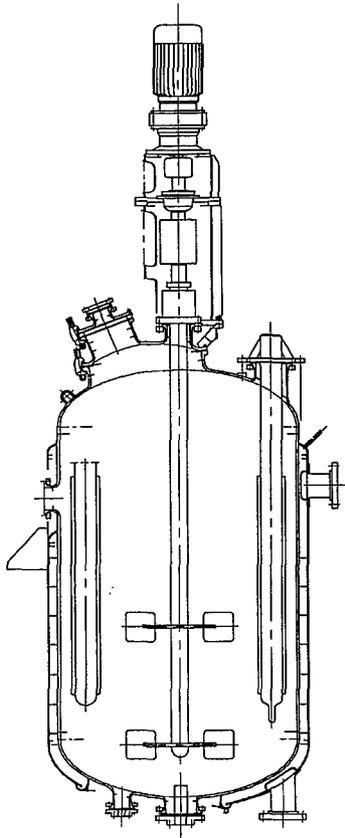
2. 一般化学用途の適用例 (GL 通気攪拌反応機)

攪拌槽内に積極的に反応ガスを通気し、気液接触反応を行う反応機は GL 分野についても多い。この気液系反応機では通気するガスの分散律速となる反

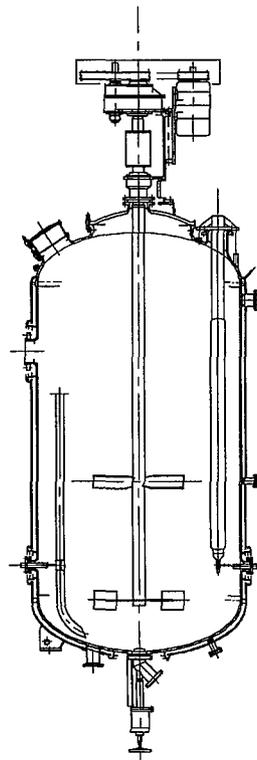


第 6 図 タービン翼における Pv と kLa 関係
Fig. 6 Relation between Pv and kLa using turbin Agitator.

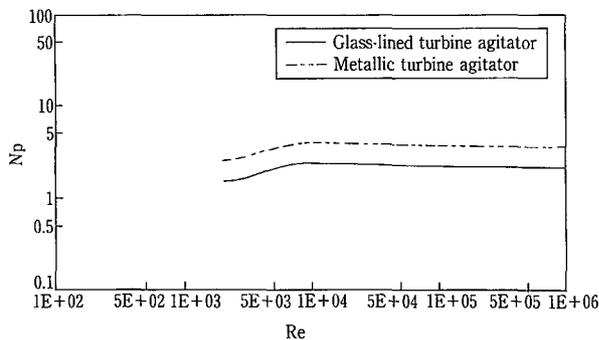
応が多く、第 6 図に示すように通気ガス速度 Ug と攪拌動力値 Pv によって、移動容量係数 kLa が決まる。従って一般の反応機に比べて通気攪拌反応機の攪拌動力は大きく設定される。第 7 図にはノンメタリック通気攪拌反応機の例を、第 8 図には缶体が GL で、攪拌翼が特殊金属の通気攪拌反応機の例を示す。これらの反応機は缶体容量に対し 3~4kW/m³



第7図 GL製ノンメタリック構造反応機
Fig. 7 Non-metallic GL-Reactor



第8図 GL缶体+金属製翼
Fig. 8 GL-Reactor+metallic agitator



第9図 Re-Np線図
Fig. 9 Re-Np diagram

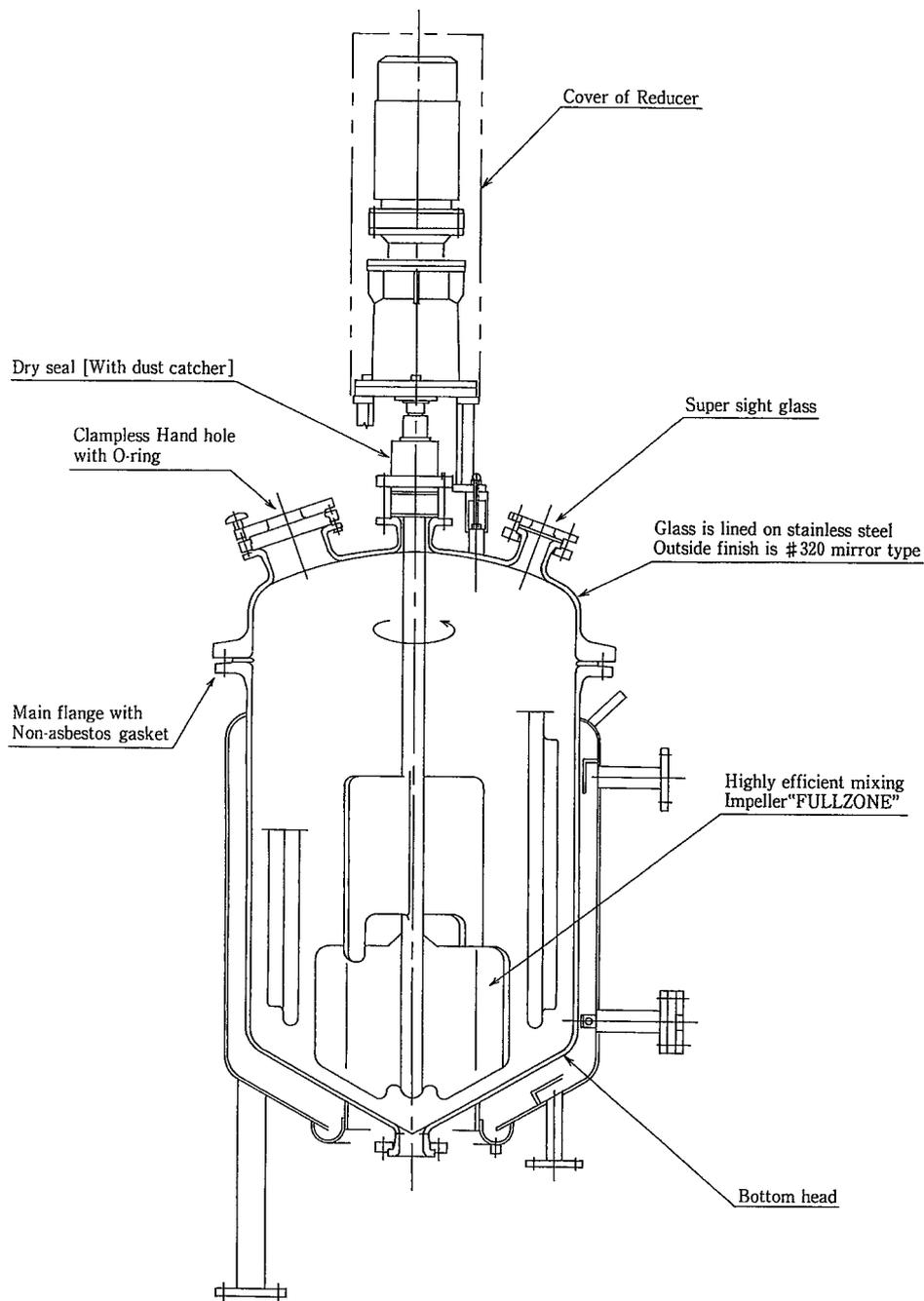
のモータが搭載されている。攪拌翼はせん断力の強いタービン翼が適しており、バッフル強度も一般の攪拌槽に比べて大きく設計している。

ここで注意が必要なのは、GL製タービン翼と金属製タービン翼とでは攪拌動力数（ N_p 値）が大きく異なる点である。GL製の部材は焼成上の問題で、端部にR加工を施す必要がある。このため、これ

を攪拌翼に適用すると、翼先端の丸みを付けることとなり、流動抵抗値を減少させてしまう。つまり攪拌動力数が小さくなってしまう。第9図にGL製タービン翼（先端に丸みがある）とステンレス製タービン翼（先端に丸みがない）のRe-Np線図を示す。

またこのような通気攪拌反応機では、攪拌動力が大きいいため、バッフルへの負荷荷重が大きい。GL缶体の場合、バッフルは上部ノズルから片持ちの状態に取り付けられることが多く、攪拌による反力を適正に設計するには経験と技術力を要する。攪拌の反力としてのバッフル付け根の曲げ応力の評価だけでなく、バッフル近傍の流れに起因するカルマン渦の発生頻度と、バッフル自身の固有振動数が近い場合、共振して大きな振動を発生してしまう。これを避けるような設計手法が求められ、当社ではこのような手法を設計基準に織り込んでいる。

最近の適用事例としてはジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）製造用GL反応機がこの種の通気攪拌反応機に当たる。この反応機では精製されたメチレンジアニリン（MDA）/液にホスゲン/ガスを反応させて粗MDIを得る。



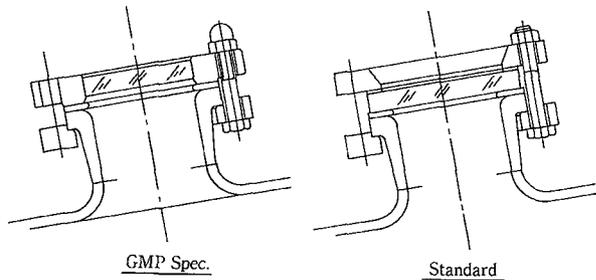
第10図 GMP仕様GL反応機
Fig.10 GMP Spec. GL-Reactor

3. 医農薬中間体用途の適用例（GL/GMP反応機）

1995年頃より医農薬の中間体が製薬メーカよりアウトソーシングされる割合が増加し、それを化学業界が受けたことに伴い、GL反応機を使った医農薬中間体製造プラントが数多く製造された。一方同時に厚生省よりバルク（中間体）製造設備にもバリデーションを必要要件とする旨の指針が出された。

バリデーションとは「設備、工程、方法を科学的根拠、妥当性をもって設計し、それが初期の目的通り恒常的に機能していることを科学的に検証し、文書化すること」とされている。医薬中間体の製造において、その品質を守るために設備側に要求される項目は次のとおりである。

- ① 耐食性に優れていること
- ② 機械部品からの異物が混入せぬこと



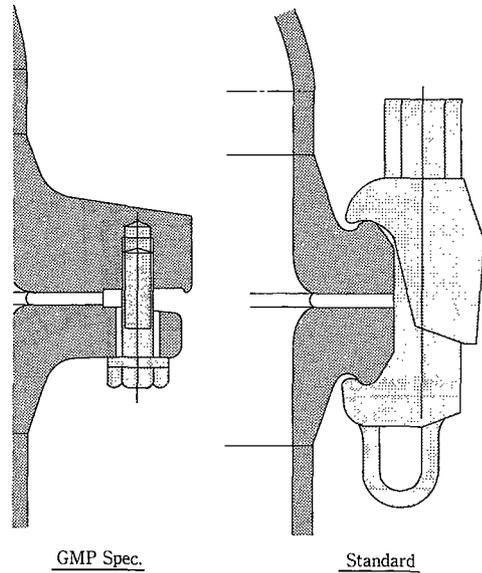
第11図 視窓
Fig.11 Sight Glass

③ 洗浄性が良いこと

GL 反応機は上記の要求に適合する安価な設備であるため、最近の医農薬中間体製造プラントでは GL 反応機が主役を占めるに至った。

第10図に GMP 適合の GL 反応機を示す。クリーンルームに設置される場合などは、発錆防止（外面を水で洗浄する）のためにステンレス鋼を母材とした GL が採用される。第11, 12図に示すように本体フランジ、覗きガラスも洗浄水の溜まりが少なく、洗浄しやすい形状を採用している。メカニカルシールは封液の不要なドライシール（摩耗粉の受けを設置）が一般的であるが、無菌室ではエタノール水を封液とするダブルメカニカルシールも採用される。缶体下部を円錐状に設計するのは少量の液量まで攪拌できることと、洗浄液が溜まらずに排出されるためである。

GL の耐食性は特に塩酸酸性に優れているが、高温の純水に対しては GL 素材中の Na イオンが溶出



第12図 本体フランジ
Fig.12 Main Flange

しやすく、極微量のコンタミが許されないような場合には注意を要する。

む す び

GL は優れた素材であり、現在の化学、医薬、食品分野で数多く使用されている耐食材料である。この優れた素材機能を活かし、新しい分野への用途開発も我々の責務と考えると同時に、GL 製品の規格化、コストダウンに努め顧客の皆様により使いやすい GL にして行きたいと考える。GL 反応機だけでなく GL 熱交換器、GL 貯槽、GL 濾過器、GL 濾過乾燥機、GL 薄膜蒸発機、GL CDB 乾燥機などについても当社にご相談をかけていただければお願いしたい。

連絡先

阪上 達也 化工機事業部
エンジニアリング部
TEL 0794 - 36 - 2514
FAX 0794 - 36 - 2542
E-mail t.sakagami@pantec.co.jp

宮田 忠明 化工機事業部
エンジニアリング部
担当次長
TEL 0794 - 36 - 2513
FAX 0794 - 36 - 2542
E-mail t.miyata@pantec.co.jp

蛍光体またはナトリウムランプを利用した グラスライニングにおけるニジミ検査方法

Pull-Through Defects Inspection Methods using
Phosphor or Sodium Lamp in Glass-Lining.



(技)研究開発部第1研究室
前 背 戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
姫路工業大学 教授
藤 井 知
Satoshi Fujii
姫路工業大学 助教授
小 舟 正 文
Masafumi Kobune

グラスライニングの欠陥の1つであるニジミの新しい検査方法として、G/C層に蛍光体あるいは蓄光体を添加し表面ないし表面付近でのニジミを発光させて検出する方法とナトリウムランプを利用してニジミ部分とC/Cの600 nm付近の光の吸収係数の差を利用してニジミ部分を明るく強調して検出する2つの検査方法を提案した。蓄光体を添加した場合は、3時間の焼成で発光しなくなること、コストアップが20%と大きいことからニジミ検査方法として実際の製品への適用は困難であることが分かった。蛍光体を添加した場合は長時間の焼成においても発光し、コストアップも0.5%以下と小さいことからニジミ検査方法として有用であることが分かった。またナトリウムランプを利用した場合は泡とニジミを識別するために通常の蛍光灯もしくは465 nmの単色光源を併用し2つの光源を切り替えて使用することで適用できニジミ検査方法として有用であることが分かった。

Concerning the pull-through defect, which is a sort of defect of the glass-lining, the following two inspection methods were investigated. One inspection method is to detect the fluorescent pull-through defect by adding a fluorescent substance to the ground coat. Another inspection method is to detect the difference in color between the pull-through defect and the cover coat under a sodium lamp, as a monochromatic light source. This latter method utilizes the difference in the absorption coefficient of the light of the sodium lamp between the pull-through defect and the cover coat. In case of the luminescence substance addition, the fluorescence is not detected after 3h firing and the cost of products increases 20% because of the expensive luminescence substance. Therefore it is difficult to apply the luminescence substance addition to the inspection method. In case of the phosphor addition, the fluorescence is detected after long firing and the cost of products increases under 0.5%. In case of using the sodium lamp, it is necessary to take the conventional light source or 465nm monochromatic light source together with the sodium lamp to distinguish between the pull-through defect and a large bubble. The phosphor addition and the sodium lamp utilization are useful as the pull-through defects inspection method.

Key Words

ニ	ジ	ミ	Pull-through defect
グ	ラ	ス	Glass-lining
蛍	光	体	Phosphor
ナ	ト	リ	Sodium lamp
ウ	ム	ラ	
ン	プ		

まえがき

グラスライニング製品は通常、下引きガラス (G/C) と上引きガラス (C/C) の2種類の層から構成されている。G/Cは鉄母材との密着を得、かつC/Cとの密着を得るためのガラスである。C/Cは目的とする機能(耐食性、洗浄性、耐付着性、意匠性等)を得るためのガラスである。通常グラスライニング製品はG/Cを900℃付近で焼成してライニングした後、その上にC/Cを850℃付近で焼成して作製される。また、C/Cは所定のライニング厚さになるまでライニングを繰り返し行う。

前述の方法により製造されるグラスライニング製品には、しばしばニジミと呼ばれる欠陥が存在し、これによる機能性の低下が問題となることがある。C/Cの焼成後にG/CがC/Cの表面に現れた欠陥をニジミと呼ぶ。代表的なニジミの原因として次の2つがあげられる。

- A. 焼成中ガラスの粘度が低いとき、G/C層中に存在する約200 μm の非常に大きな泡がG/C層中からC/C層中へとライニング層中を浮上する。さらにその泡が浮上し、C/C層から大気側へと移動したとき、G/Cがその泡と共にC/C層表面まで移動してニジミが形成される。
- B. グラスライニングでは母材とガラスの熱膨脹係数が異なるため焼成中に引っ張り応力が発生する。¹⁾製品形状や焼成方法によってはライニング層に発生した引っ張り応力のため、ヘアライン^{2,3)}と呼ばれる線状の割れがC/C層に発生することがある。その線状の割れの間には毛管現象でG/Cが引っ張り上げられ表面あるいは表面近傍まで上昇してニジミが形成される。

通常G/Cは濃紺に近い色調を呈している。しかしながら、繰り返し行われる焼成によって鉄イオンが鉄母材側からG/C側へ拡散するため、長時間の焼成後には濃茶色を呈するようになる。したがって、ニジミ部分のG/Cは濃茶色を呈している。グラスライニングではライニング層中に存在するピンホール及び粗大な泡を発見するため、DC20kVをライニング層に印加するピンホール試験^{4,5)}を行うが、それ以外の欠陥検査はすべて目視による。前述Aのプロセスを経て形成されたニジミは直径0.5~1mm程度の微小な点状を示し、Bに起因して形成されるニジミは、0.5mm以下の幅の連続あるいは不連続の線状で現れる。C/Cは濃青色をしているため、ニジミ部分は濃青色中の微小な濃茶色という色の組み合わせとなり、検査者にとっては非常に発見

しづらい欠陥となっている。この欠陥の存在を見落とし、ニジミが存在する状態で高耐食性が要求される用途でグラスライニング製品が使用された場合、内容液によって耐食機能を有するC/Cは腐食されないが、耐食性がないG/Cは極めて短期間で腐食される。その結果、内容液に鉄母材までが腐食され、最終的には鉄母材が貫通し内容液が漏洩するという最悪の事態を招く可能性すらある。

そこで本研究では、従来の目視検査では欠陥の発見が極めて困難であったニジミの検査方法を改善するため、次に示す2つの方法を提案する。

- (1) G/C層に蛍光体あるいは蓄光体を添加し、ニジミ部分を発光させて検出する方法。
- (2) 単色光源としてナトリウムランプを用い、ニジミ部分と周囲のガラスの間の光の吸収係数の差を利用して欠陥部分を周囲から強調させて検出する方法。

これらの方法について、その改善効果を詳細に検討したので次に報告する。

1. 実験

蛍光体及び蓄光体は日亜化学製の第1表のものを使用した。使用したG/Cの組成を第2表に示す。蛍光体及び蓄光体のスリップは、いずれもミル添加物とG/Cフリットを第3表の割合でボールミルで粉碎混合して調整した。試料は100 \times 100 \times 3.2mm³の鉄母材にスリップをスプレーガンで塗布した後、所定の温度と時間で焼成して作製した。

蛍光体を利用した検査では、低圧水銀ランプ(SPECTROLINE, EF160-C/J)照射による発光の確認を、蓄光体を利用した検査では、高圧水銀ランプ(TOSHIBA, TOSCUR401)の照射による蓄光後の発光の確認を行った。添加した蛍光体のアモルファス化の確認はX線回析装置(XRD; Rigaku, RAD-II a)を用いて確認した。

ナトリウムランプを利用した検査では、意図的にC/C表面にG/Cを露呈させた模擬ニジミを有する試料を作製し、ナトリウムランプ(TOSHIBA, LS-Na-1)光下及び蛍光灯下で観察を行い、ナトリウムランプの利用の有効性について比較検討した。

2. 結果と考察

2.1 蛍光体・蓄光体

2.1.1 蛍光体・蓄光体の添加量の影響

G/Cに蛍光体を5、10及び20mass%添加し、20min焼成した試料に低圧水銀ランプの光を照射した写真を第1図に、同じくG/Cに蓄光体を5、10及び20mass%添加し、20min焼成した試料に

第 1 表 蛍光体及び蓄光体の物性

Table 1 Properties of the phosphor and the luminescent substance.

	Phosphor	Luminescent substance
Products number	NP-22-19	NP-2820-01
Chemical composition	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ FCl:Sb, Mn	SrO·1.75 (Al, B) ₂ O ₃ :Eu, Dy
Luminous color	white	blue-green
Emission peak (nm)	480 nm, 600 nm	490 nm
Wave number for exiting (nm)	254 nm	365 nm
Average diameter (μm)	6 ~ 10 μm	6 ~ 10 μm

第 2 表 下引きガラスの化学組成

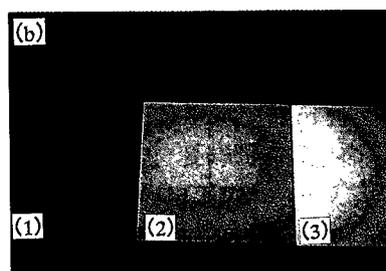
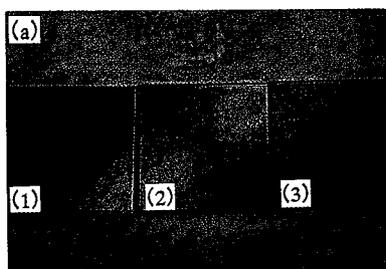
Table 2 Composition of the ground coat glass.

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	CaF ₂	ZnO	MoO ₃	Al ₂ O ₃	CoO	NiO	MnO ₂
mass%	46.5	16.5	0.4	15.6	3.7	8.5	3.4	1.6	0.2	1.3	1.0	1.0	0.2

第 3 表 下引きガラス用ミル添加物

Table 3 Mill addition for the ground coat glass.

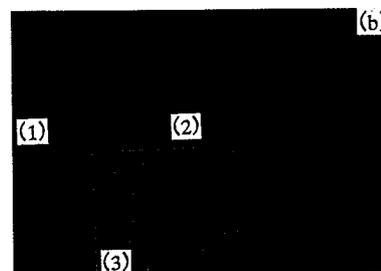
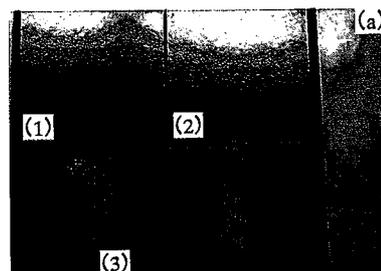
	G/C frit	Silica powder	Clay	Borax	NaNO ₂	Phosphor or Luminescent substance
mass%	100	45-X	7.1	1.1	0.5	X (X=5, 10, 20)



(a) under the fluorescent lamp. (b) under the 254 nm UV lamp.
 (1) 5 mass% phosphor addition. (2) 10 mass% phosphor addition.
 (3) 20 mass% phosphor addition.

第 1 図 蛍光体を添加したサンプルの外観写真（蛍光灯及び254 nm 紫外線ランプ照射下）

Fig. 1 Photographs of samples containing the phosphor under the fluorescent lamp and the 254 nm UV lamp.



(a) under the fluorescent lamp. (b) in the darkness.
 (1) 5 mass% luminescent substance addition.
 (2) 10 mass% luminescent substance addition.
 (3) 20 mass% luminescent substance addition.

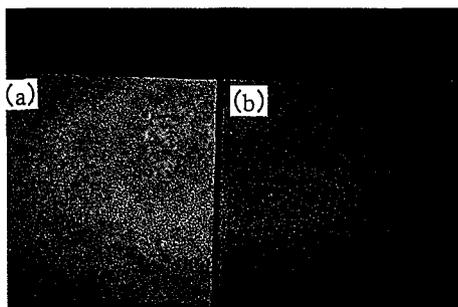
第 2 図 蓄光体を添加したサンプルの外観写真（蛍光灯及び365 nm 紫外線ランプ照射後の暗闇中）

Fig. 2 Photographs of samples containing the luminescent substance under the fluorescent lamp and in the darkness after irradiated by the 365 nm UV lamp.

高圧水銀ランプを照射して蓄光させた後の写真を第2図に示す。いずれの場合も添加量が増えるにしたがい発光輝度が増していることがわかる。ニジミ部分を発見しやすくするためには蓄光体、蛍光体共に添加量は多い方が望ましい。しかし、ミル添加の珪石粉との置換で添加していることから珪石粉の添加量の半分である20 mass%程度が限界と考えた。

2.1.2 焼成時間の影響

珪瑯製品に ZnS 系の蓄光体を利用したものがある。⁶⁾ 珪瑯製品の焼成条件は、650 °C で数分間と一般的なガラスライニングと比較して温度が低く時間も短いことが知られている。一方、ガラスライニング製品は重量によって差はあるものの800~900 °C で1回数十分以上の保持時間、4~6回繰り返し焼成を行い目標とするガラスライニング厚さを達成する。したがって、一番最初にライニングされる G/C は完成までの焼成時間を合計すると数時間におよぶ、そうした理由から、本実験では ZnS 系ではなく耐熱性に優れた酸化物系の製品を使用して検討した。長時間焼成した場合に発光輝度がどの程度低下するかを調べるため蛍光体を20 mass % 添加した試料の焼成時間を20 min, 1 h, 3 h 及び8 h と変化させた。第3図は890 °C で1 h 及び3 h 焼成した試料の写真を示す。焼成時間とともに発光輝度は明らかに低下する傾向を示すが、3 h 焼成した試料ではまだ全面で発光していた。しかしながら8 h 焼成した試料ではわずかにテストピースの端部のみで発光が認められた。蓄光体は焼成による発光輝度と残光時間の低下が著しく、3 h 焼成した試料では全く発光が認められなかった。蛍光体を20 mass% 添加した試料の結晶性と焼成時間の関係を第4図に示す。図から明らかなように、約26.6° 付近で観測される最強線のピークは、焼成時間の増加にともない著し



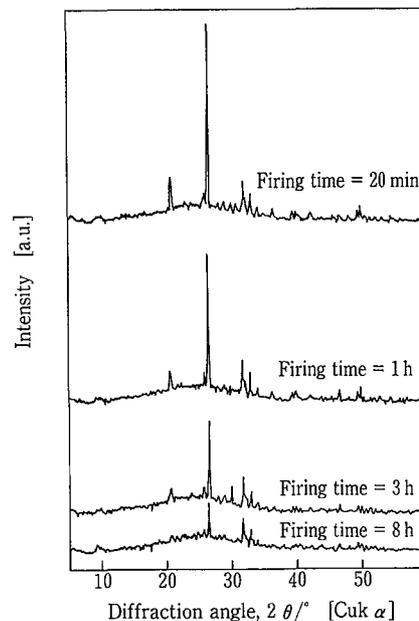
(a) 1 h fired, (b) 3 h fired.

第3図 蛍光体を20 mass% 添加したサンプルの長時間焼成後の外観写真(254 nm 紫外線ランプ照射下)
Fig. 3 Photograph of samples containing the 20 mass% phosphor under the 254 nm UV lamp.

く減少した。同一の X 線測定条件において、20 min と8 h 焼成品を比較した結果、1/4以下に X 線強度は低下していた。これは蛍光体(結晶体)が高温焼成中にガラスと徐々に反応してアモルファス化することに起因していると考えられる。また、8 h 焼成した試料ではテストピースの端部のみが発光していたことから、比重の大きな蛍光体が長時間の焼成中にライニング層中へ沈降したのではないかと考えられた。そこで蛍光体のライニング層中への沈降を確認するため、ライニング面を下にして、8 h 焼成した。その試料表面を XRD 法で調べた結果、ライニング面を上にして焼成した試料との間で差は認められなかった。また、目視観察においても発光の程度に差は認められなかった。しかし、8 h 焼成した試料のライニング層の表面をブラストで約半分の厚さに除去した後、紫外線を照射した結果、発光強度こそ弱い全面で発光現象を観察した。長時間焼成することで鉄イオンが鉄母材から G/C へ拡散する。この鉄イオンが蛍光体に何らかの影響を与えていることも考えられるが、これについての原因究明は今後の検討課題としたい。

2.1.3 適用

蓄光体の場合は高圧水銀ランプの光を照射し蓄光させた後に真っ暗にすると欠陥部分のみが発光するため欠陥発見が非常に容易である。しかしながら長時間焼成することで発光が認められなくなることから、短時間で焼成可能な小型製品への適用に限定さ



第4図 蛍光体を20 mass% 添加したサンプルの各焼成時間における X 線回析パターン
Fig. 4 XRD patterns of samples containing the 20 mass% phosphor at various firing time.

れる。適用可能と考えられる小型製品で20 mass% 添加した場合、コストが約20%アップする。したがって、付加価値の高い非常に限られた製品へのみ適用が限定されることになり、現在の蓄光体のコストと性能では現実的には適用が困難と考えられる。

一方、蛍光体の場合は長時間の焼成においても発光するため広範な製品に適用が可能である。また20 mass%の添加量で蓄光体の場合と同じ小型製品へ適用したとしてコストは約0.5%のアップとなる。また、リアクターの用途で缶体が大型化するとガラスフリットのコストに占める割合が小さくなるためコストアップ率は更に小さくなり、20 mass%の添加量でもコスト的にも十分適用可能と考えられる。ただし、蛍光体の場合は、GL表面に存在する粉塵が蛍光を発すること及び蛍光体がライニング層中へ沈降しているときは、254 nmの紫外線がガラスに吸収されライニング層中に存在する蛍光体へ到達しないため発光しなくなるという問題がある。粉塵の問題は清掃することで解決可能であるが、C/C表面直下に存在するニジミの場合は254 nmの紫外線が蛍光体へ到達しないためニジミを発見することはできない。しかし前述のようなC/C表面直下に存在するニジミは従来の検査方法でもまず発見できないことから、蛍光体の利用はニジミ検査方法として現実的に有用であると考えられる。

将来的に365 nmの高圧水銀ランプの光で励起され、約900℃で8 h程度焼成した後も発光する耐熱性のある蓄光体（蛍光体）が開発されればさらに広範囲な製品に適用でき、ニジミの発見も非常に容易となるであろう。蓄光体に関しては適用される製品も増加してきており、⁷⁾ グラスライニングに利用できる上記のような蓄光体の開発が期待される。

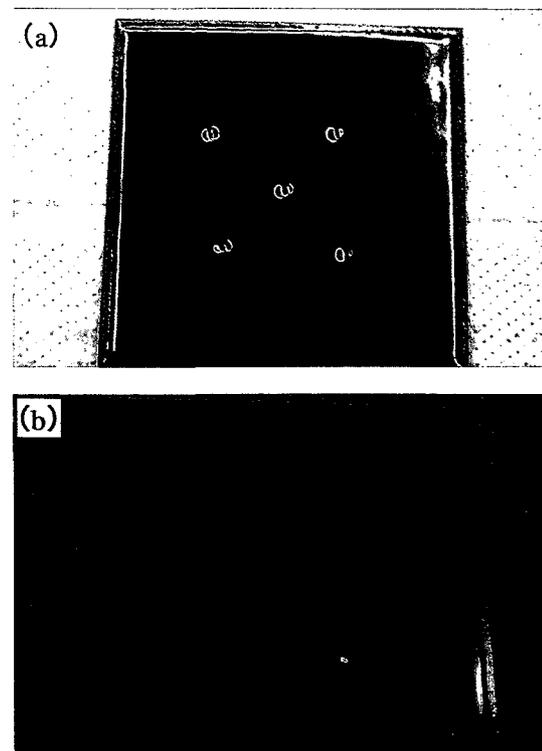
2.2 ナトリウムランプ

2.2.1 ナトリウムランプによる検出

C/Cはコバルトイオンの吸収に起因する濃青色のガラスであり、600 nm付近の光をほとんど吸収する。一方、長時間焼成後のG/Cは濃茶色であるため500 nm以下の光をほとんど吸収する。したがって、600 nm付近の単色光であればC/Cでは100%吸収されG/Cでは約半分が吸収される。すなわち、600 nm付近の単色光を照射することによりC/Cは黒く、G/Cは明るく見えることになる。一方、450 nm付近の光はG/Cにおいてほとんど吸収され、C/Cでは約半分が吸収される。したがって、450 nm付近の単色光を照射することにより先ほどの結果とは逆に、C/Cは明るく、G/Cは黒く見えることに

なる。600 nm付近の単色光源としてナトリウムランプが利用可能である。以上のことから、ナトリウムランプの照射下ではC/Cは黒く、ニジミ部分となるG/Cはナトリウムランプの色調であるオレンジ色に見えるはずである。一方、450 nm付近の単色光源に関しては、検査に使用できる明るいランプが入手できなかったため、本実験ではナトリウムランプのみを用いて検討を行った。

第5図はC/C中に模擬ニジミ部として意図的にG/Cを露出させた試料の蛍光灯下及びナトリウムランプ照射下における写真を示す。写真に撮影するために意図的に露出部分を直径約5 mmと大きくしてある。蛍光灯下ではG/C露出部分が大きな凹面のため反射により光って見えているものの、周囲の濃青色のC/Cの中のG/Cが識別しにくく、ナトリウムランプ照射下では周囲のC/Cが黒く、模擬ニジミ部分であるG/Cが明るく識別しやすくなっていることが分かる。実際の欠陥では、このニジミ部分が0.5~1 mmと微小であるため蛍光灯下の目視観察では非常に識別し難い。しかしながら、ナト



(a) under the fluorescent lamp, (b) under the sodium lamp.

第5図 模擬ニジミ部分を設けたサンプルの外観写真（蛍光灯下及びナトリウムランプ照射下）C/C表面に5ヶ所ある点状部分が模擬ニジミ部分

Fig. 5 Photographs of samples. 5 Spots of G/C appear in C/C surface as the imitation pull-thorough defect.

リウムランプ照射下で観察することにより識別が容易となる。

2.2.2 適用

ナトリウムランプを使用して検査する場合、製品であるG/Cを変更する必要が無く、光源もごく一般的なランプを使用するため設備投資負担が極めて少ないというメリットがある。唯一の問題点は、C/Cのごく表層に比較的大きな泡が存在した場合、光の散乱が泡の内部(局面)で発生するため欠陥部分と同様に明るく見えることである。実際の適用では、まず製品全体をナトリウムランプを使用して欠陥と思われる部分をチェックし、その部分を再度蛍光灯の下で拡大鏡を使用して目視で泡かニジミかをチェックすることによって対応できる。さらに有効な方法として450 nm付近の単色光源の利用が考えられる。450 nm付近の単色光の照射下では泡であればやはり散乱で明るくなり、ニジミ部分であれば暗くなることから光源を切り替えながら検査を行えばより容易に識別可能と考えられる。しかしながら、本実験では前述したように検査に利用可能な明るさをもつ光源を入手することができなかつたため、その結果を確認するには至っていない。

むすび

ガラスライニングの欠陥の一つであるニジミの検査方法について、G/C層に蛍光体あるいは蓄光体を添加し、ニジミ部分を発光させて検出する方法と、単色光源としてナトリウムランプを用い、ニジミ部分と周囲のC/Cの光の吸収係数の差を利用して識別しやすくする方法の2つの検査方法を提案し、改善効果を検討した結果、次の知見が得られた。

(1) 蓄光体については焼成時間による発光輝度と残光時間の低下が著しく3時間の焼成で全く発光しなくなることが分かった。適用可能な小型の製品で約20%コストアップすることから、現在の蓄光体のコストと性能では現実的には適用が困難な

ことが分かった。

- (2) 蛍光体については長時間の焼成においても発光すること、コストアップも0.5%以下と小さいことからニジミ検査として有用であることが分かった。
- (3) ナトリウムランプ照射下ではC/Cが黒く模擬ニジミ部分であるG/Cが明るく識別しやすくなることを確認した。ただし、C/Cの極表層に比較的大きな泡が存在した場合、光の散乱が泡の内部で発生するため欠陥部分と同様に明るく見えることが分かった。
- (4) ナトリウムランプを実際の検査に利用するにはナトリウムランプでニジミと思われる部分をチェックした後に通常の蛍光灯下で拡大鏡を使用し泡か否かをチェックするか、465 nmの単色光源との切り替えで泡か否かをチェックすることで利用可能であり、ニジミ検査方法として有用であると考えられる。しかし、465 nmの単色光源については光源を入手出来なかつたため、本研究ではその効果を確認するに至らなかつた。

[参考文献]

- 1) Ed. by The Ceramic Society of Japan (Nippon Seramikkusu Kyokai), Ceramics kougaku handbook, Gihoudou Syuppan (1989) p.1343.
- 2) Ed. by The Ceramic Society of Japan (Nippon Seramikkusu Kyokai), Ceramics Kougaku Handbook, Gihoudou Syuppan (1989) p.1334.
- 3) Hourou Gijyutu Gidebook, Nihon Hourou Kogyokai (1996) pp.244-245.
- 4) JIS R 4201 (1983)
- 5) Hourou Gijyutu Gidebook, Nihon Hourou Kogyokai (1996) pp.118-120.
- 6) Ed. by The Ceramic Society of Japan (Nippon Seramikkusu Kyokai), Ceramics Kougaku Handbook, Gihoudou Syuppan (1989) pp.1355-1357.
- 7) Trigger, Nihon Kogyo Shinbunsha, 3, pp.26-29 (1997)

連絡先

前背戸 智 晴 技術開発本部
 研究開発部
 第1研究室
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail t.maeseto@pantec.co.jp

グラスライニング用焼成炉「5号炉」

The furnace No.5 for glass-lining



(化)製造部生産技術グループ
和田 博 美
Hiromi Wada
(化)製造部GL製造室
沢田 雅 光
Masamitsu Sawada

グラスライニングの焼成工程では、焼成炉の温度制御の精度と炉内の雰囲気はグラスライニングの品質に大きな影響を与える。このため焼成炉は、重油やガス焚きの直火炉から、精密な温度制御ができ、燃焼ガスにさらされずクリーンな炉内雰囲気が得られる電気炉に変わってきた。ところが、電気炉にはランニングコストが高いという弱点を持っている。そこでこれらの課題を解決するため、都市ガス（13A）燃焼の熱回収装置付ラジアントチューブを組み込んだ、高性能焼成炉をこの度開発して、弊社播磨製作所の焼成ラインに導入した。この結果、ランニングコストが従来の電気炉の約1/3で、しかも電気炉に勝る温度制御精度と、クリーンな炉内雰囲気が得られた。

In the firing process for glass-lining, the furnace temperature control accuracy and the furnace atmosphere have significant effects upon the glass-lining quality. Thus, the furnace has changed so far from a heavy oil or gas fired direct heating furnace to an electric furnace in which a precise temperature control is attained and a clean furnace atmosphere is obtained without being exposed to any combustion gases.

Nevertheless, the electric furnace has a drawback that a running cost is expensive. To solve this problem, Shinko Pantec recently developed a high performance furnace incorporating radiant tubes with a town gas (13A) combustion recuperator and introduced it into a firing line at our Harima Plant. As a result, it has been confirmed that the running cost of the high performance furnace is around one-third of that required in the conventional electric furnace and that this furnace surpasses the electric furnace in the furnace temperature control accuracy and the clean furnace atmosphere.

Key Words

炉	furnace
グラスライニング	glass-lining
グラスライニング製品	glass-lined products
ラジアントチューブ	radiant tube

まえがき

グラスライニング機器は、近年、医薬品、ファインケミカル、電子材料などへの用途が拡大し、機器の小型化が進んでいる。弊社の播磨製作所では、これまでこれらの用途に多い中型機器（2000 Lt.～8000 Lt.）の焼成を大型の電気炉で焼成してきたが、大型炉で小型機器を焼成すると熱効率が悪くコスト高となっていた。また熱効率を上げるため、複数台まとめて炉に入れて焼成すると、製作期間が長くなって、顧客からの短納期の要求に対応できなくなる、などの問題が生じていたため、機器のサイズにあった小回りの利く中型の焼成炉の導入を計画した。

電気炉では、割高な電気代を使う上に電力のデマンドも上がって、さらにコストアップとなるので、安価でクリーンな都市ガス（13A）を熱源にした焼成炉を、新たに開発して導入することになった。グラスライニングの品質に直接影響する温度制御の精度と、炉内の雰囲気は既存の電気炉以上の性能であることはもちろん、安くてクリーンなエネルギーを使って、コストの低減と公害防止を目標に開発した。その結果、写真1の高性能焼成炉を開発することが出来たので、ここに紹介する。

1. グラスライニング用焼成炉の変遷

グラスライニング用の焼成炉は、熱源と炉の型式が時代とともに大きく変わって来た。現在は電熱ヒーターによる電気炉が一般に使用されている。

今までの弊社の焼成炉の変遷を紹介すると、第1図に示すように、石炭焼きマッフル炉に始まって重油焼き直火炉、ガス焼き直火炉、電気炉へと進歩し

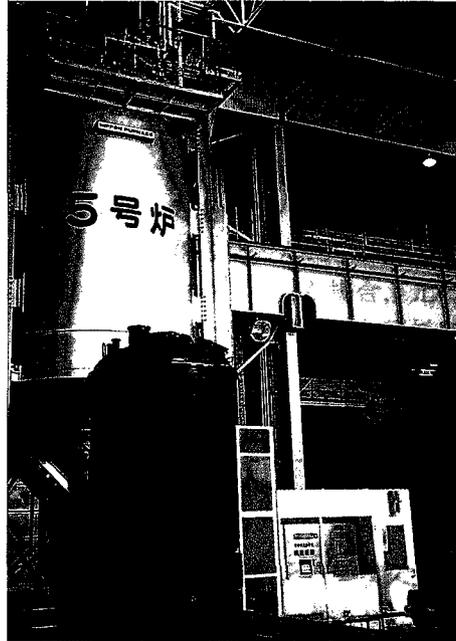
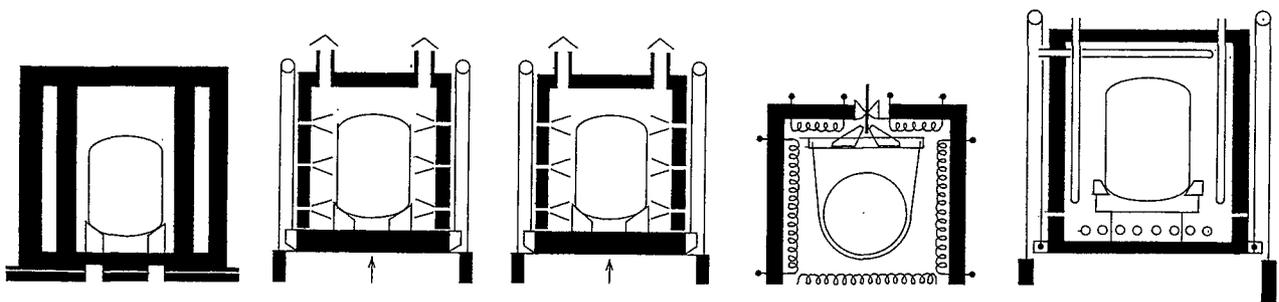


写真1 グラスライニング焼成炉
Photo.1 The furnace for glass-lining

てきた。またオイルショック後には、耐火断熱材が煉瓦からセラミックファイバーに変更されるなど、省エネルギー対策も施されてきた。

2. グラスライニング焼成炉の要求仕様

用途に合わせて様々な工業用炉が世の中で使用されているが、我々のような工業用グラスライニング機器を焼成するのに使用される炉は、大気雰囲気中で900℃前後の焼成温度まで升温される炉で、特殊な雰囲気炉ではない。



Muffle type
with coal-firing

1. 石炭焼き
マッフル炉

Direct heating with
heavy oil burner

2. 重油焼き直火炉

Direct heating with
gas burner

3. ガス焼き直火炉

Electric heating

4. 電気炉

Radiant tube heating
with gas burner

5. ガス焼き
ラジアントチューブ炉

第1図 焼成炉の変遷

Fig. 1 Transition of the Furnace

食器や家電製品といった耐久消費財に使用される珪瑯製品は量産を目的として、珪瑯業界では主にトンネル式の連続焼成炉が使用されている。一方、主に工業用に使用されるガラスライニング製品は、初め下引き釉が焼き付けられた上に上引き釉が何度も焼き付けられていき、平均1.2 mmの厚みに仕上げられる。厚みが数十ミクロンと薄い珪瑯に比べて、ガラスライニングの塗膜厚みは非常に厚く、各焼成工程では、異なる焼成温度で微妙にコントロールされる。さらに製品のほとんどが個別受注生産のため、焼成工程へは常に異なった形状、仕様の機器が流れてくる。上記のことからガラスライニング業界ではバッチ式焼成炉が多く使用されてきた。ガラスライニングの厚みが平均1.2 mmと厚いために、ガラスが軟化する焼成温度近くで、長時間加熱冷却が行われると、ガラスが重力で流れて欠陥となったり、ガラスと鋼の反応過多による欠陥が発生するので、均一でかつ急加熱と冷却が必要となる。

ガラスライニング機器は鉄生地の上にガラスがライニングされているため、機器外面のスケールが内面のガラス表面につくことをさげなければならない。もちろん発熱体からの酸化スケールも許されない。このため熱処理炉などで一般に行われている炉内攪拌は、スケールを拡散させるので行えない。ガラスライニング焼成炉は、炉内を攪拌せずフルパワーで昇温して均一に加熱されることが要求されるため、仕様のにはかなり厳しい炉と言える。以上の仕様条件を整理すると、

<焼成炉の仕様>

- 1) 温度制御精度：焼成温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$
(炉内温度) 昇温時 $\pm 50^{\circ}\text{C}$
(フルパワー昇温)
- 2) 加熱方式：燃焼加熱であっても燃焼ガスと製品とは隔離
- 3) 炉内攪拌：炉内攪拌無し
- 4) バッチ/連続：バッチ炉

炉を設計する上で前述の仕様の他に、最も重要な条件は炉の型式である。炉内温度の均一性、省エネルギー性能、炉内への搬入搬出のハンドリング性能などを配慮した構造が求められる。

3. 炉の構造

焼成炉の構造を決めるには次のことに配慮しなければならない。第一に用途すなわち製品の形状にあった炉の設計である。次は吊って焼くのか、置いて焼くのか、また立てて焼くのか、横にして焼くのか、という焼成時のポジショニングである。また炉への

ハンドリングをどうするのかということも構造を決める要件となる。さらに今回は省エネルギーをテーマに取り組んでいるので、製品の出し入れに伴う熱損失などを最少にする配慮も必要である。

中型の反応機本体が対象でしかも出し入れでの熱損失が少ないことに配慮して、炉の形状は吊り鐘型を選択した。このため、反応機本体を立てて炉床に置いて焼く方式を採用した。

これはガス焚き直火炉で一番多く使用されていた構造で、容器の外面と炉の内壁の距離が一定となるため、均一な温度分布が得やすい特長を持っている。

炉内へのハンドリングは、炉床を昇降させ挿入機を使って炉床へ製品の載せ換えを行う方式を採用した。これら一連の動作を全自動で迅速に行わせることで出し入れの熱損失を少なくした。

置き焼きで課題となる支持方法については、弊社が長年培った歪みの少ない治具が使用されるとともに、高強度で耐酸化性に優れた耐熱金属が採用されて、熱容量の少ない治具となっている。これは省エネルギーだけでなく温度分布の均一化にも貢献している。炉の断熱材には断熱性の良いセラミックファイバーが使用され一層の省エネルギー効果が得られている。

4. 加熱方式

加熱方式には、熱効率に優れしかもクリーンな炉内雰囲気を得られる、熱回収装置付ラジアントチューブを採用した。これまで弊社で使用してきたガス焚き直火炉や電気炉と、経済性や品質面で比較したのが、第1表である。

第1表では、同じ容積で型式も同じもので比較している。これに大型から中型へ変更した効果を加味すると、省エネルギー効果は倍増している。

第1表で示すとおり、熱効率は電気炉に少し劣るが、ランニングコストはエネルギー単価の差(1/3)によりほぼ1/3まで低減できている。品質を左右する浮遊ダスト、炉内雰囲気、温度制御精度などは電気炉と遜色なく、ラジアントチューブの輻射熱が強く、焼成温度域での昇温が早いという副産物も得られた。

5. ヒータ設計

ガラスライニング焼成炉は、バッチで使用されている。しかも製品はフルパワーで昇温され、焼成が終われば取り出して大気中で放冷される。このため急加熱冷却が繰り返される過酷な使用条件にさらされる。しかもフルパワー昇温時にも均一な温度分布が要求される。

以上のことからヒータの配置、ヒータのパワーバ

第 1 表 焼成炉の加熱方式

Table 1 The heating type of the furnace

Comparison of Furnace Heating Systems			
Items to be compared	No.5 furnace with regene type radiant tube	Electric furnace	Gas fired direct heating furnace
[Cost effectiveness]			
1. Unit cost of energy	Gas: 1/3 of electricity	Electricity: Assumed to be 1	Gas: 1/3 of electricity
2. Exhaust gas or electric circuit loss	Exhaust gas loss: 15 %	Electric circuit loss: 10 %	Exhaust gas loss: 70 to 80 %
3. Heat radiation, heat loss to firing base, etc.	Assumed to be 50 %	Assumed to be 50 %	Assumed to be 50 %
4. Heat efficiency	42.5 %	45 %	10 to 15 %
5. Running cost	Ratio to electric furnace: 35 %	Assumed to be 100 %	Ratio to electric furnace: 100 to 150 %
[Quality]			
1. Suspended dust	A small quantity of scale on tubes	A great deal of nichrome scale	Dust folwn up by combustion flame
2. Furnace atmosphere	Inside of furnace clean by combustion within tubes	No gas generated by heating with heater	Products exposed to combustion gases -Affected by SO _x , NO _x . -Glass chipping due to hydrogen
3. Furnace temp. control accuracy	Highly accurate temp. control Accuracy equal to electric furnace -Horizontal direction: ± 5 °C -Vertical direction: ±10 °C (Actual temp.)	Highly accurate temp. control -Horizontal direction: ± 5 °C -Vertical direction: ±10 °C	Uneven temp. occurs in each section.
4. Features	Radiant heat is strong, thus speeding up heating in the firing temp. region.		

ランス、チューブの材質などの設計には十分な検討が必要である。炉の構造とヒータの配置を第 2 図に示す。

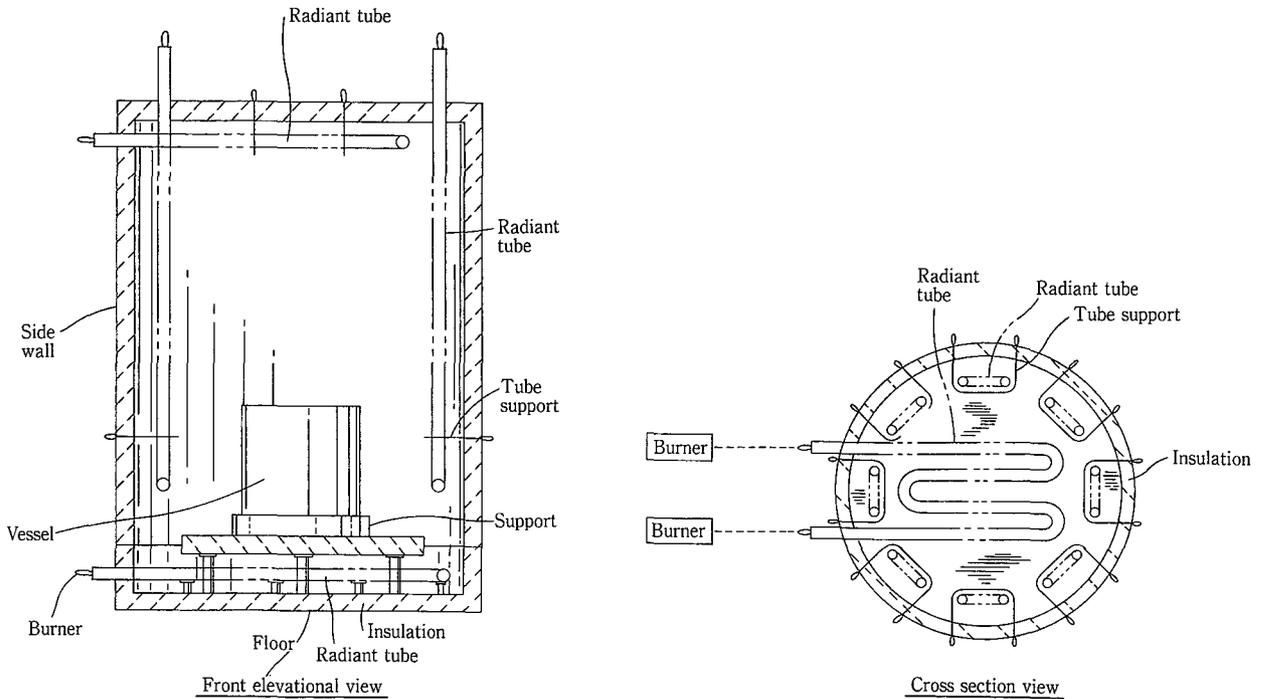
炉内の温度を均一にするため、吊り鐘状炉内の炉床、側壁、天井にラジエントチューブが均一に配置されている。炉床は製品の出し入れ時の冷却、製品を支える治具などの熱容量を考慮してヒートバランスが決められている。

炉内に配置されるチューブの間隔は、第 3 図に示されるように、チューブの放射熱と炉壁の反射熱を

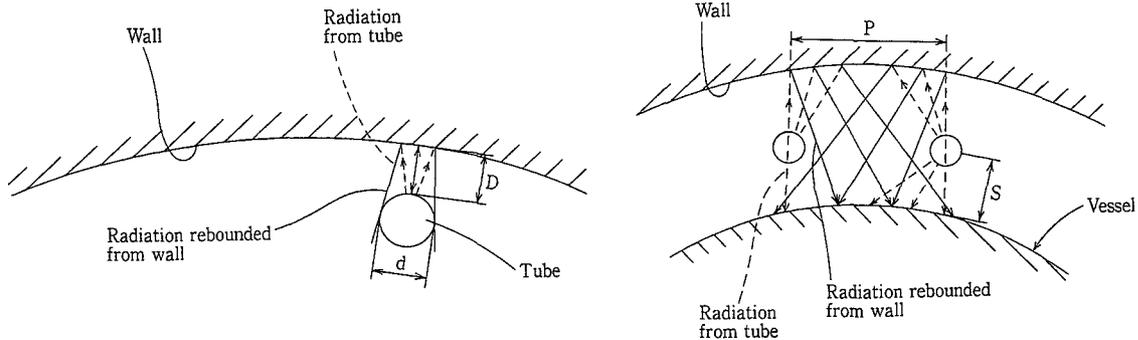
考慮して設計されている。また、炉壁との間隔は炉壁からの反射熱と熱の放散で、チューブがオーバーヒートしない間隔になっている。これらの間隔は、チューブの口径と本数や炉の寸法に関係するので、機能性と経済性の両面から検討が必要である。

以上のことから、チューブの間隔は、 $6 \geq D/d \geq 0.5$ となり、 $6 \geq P/S \geq 0.5$ に設定されれば所定の性能と経済性が得られることが確認された。

珪瑯用の焼成炉では、多くの場合 SUS310S の板まげパイプが使用されるが、グラスライニング焼成



第2図 炉の構造とヒータ配置
Fig. 2 The structure and heater-layout of the furnace



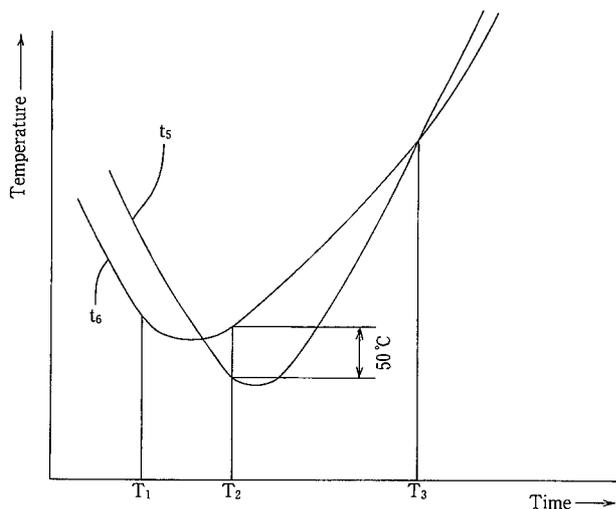
第3図 ヒータ間隔
Fig. 3 The distance of each tubes

炉では、急加熱冷却を繰り返すためチューブに大きな熱応力が発生するとともに、チューブ温度が1200℃前後に達するので、SUS310Sでは寿命が短くなる。この他工業炉では、HPやHK管といった高ニッケルクロムの耐熱遠心鑄造管が広く使われているが、これも急加熱冷却には耐えられない。しかもチューブの厚みが9mm前後と厚くなり、製品の熱量よりチューブの熱量が上回って熱効率が低下してしまう。そこでこの度は、ジェット戦闘機のアフターバーナーにも使用されている、成分がニッケル、クロム、タングステンで構成される耐熱鋼を

使用することにした。高温強度が高く3mmの析曲げパイプで十分使用可能である。厚みが薄いため温度制御の応答が良く、急加熱での温度制御に最適である。

6. 温度制御

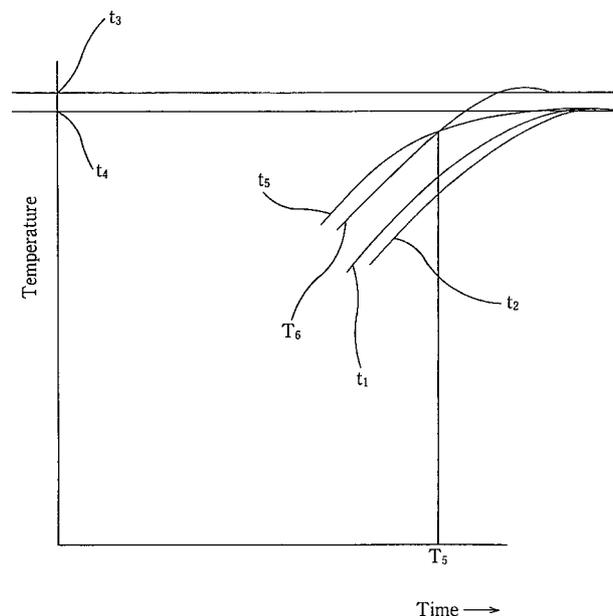
製品の出し入れに炉床を昇降する際放熱されると、常温の製品と治具が炉床に載せられるので、炉床の温度は低くなっている。そのまま昇温すれば、上下の温度差が開いてしまう。もちろんヒータバランスにも配慮しているが、温度制御でも均一になるよう工夫をした。



- T1: Time at which the firing of the floor 2 commences
- T2: Time at which the firing of the Furnace body 1 commences
(Temperature difference: 50 degrees c.)
- T3: Time at which the temperatures of the furnace body 1 and the floor 2 become equal to each other
- t5: Temperature at the side of the furnace body 1
- t6: Temperature at the side of the floor 2

第4図 炉床着火タイミング

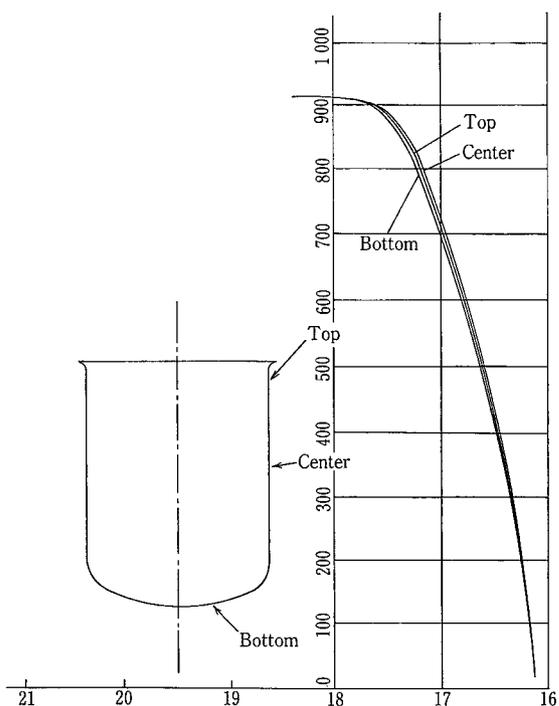
Fig. 4 The firing-timing of floor heater



- t1: Temperature at an upper portion of the article
- t2: Temperature at a lower portion of the article
- t3: Setting temperature of the floor 2
- t4: Setting temperature of the furnace body 1
- t5: Temperature at the side of the furnace body 1
- t6: Temperature at the side of the floor 2
- T5: Time at which the temperatures of the floor 2 and the furnace body 1 become equal to each other

第5図 上下温度差設定

Fig. 5 The off-set of temperature between top and bottom



第6図 製品の温度チャート

Fig. 6 The heating-chart of works

第4図に示すとおり、炉床のバーナーを先に着火させ、炉床の温度が側壁と天井の温度を50℃程追い越すまで、側壁と天井の着火時期を遅らせる。昇温時間は少し長くなるが、均一な温度分布が得られた。

立型の炉ではどうしても炉の上方の温度が高くなって上下に温度差が生じる。焼成温度近くでの温度差は製品の品質に影響するので、これを解決する必要がある。そこで温度設定する際に、第5図のように炉床の温度を少し高めに設定するなどして、実体温の上下温度差がなくなるように、各ゾーンでの温度制御を可能にしたシステムを導入した。

温度制御にはPID調節計を使用するが、温度設定は上位のパソコンより与えられるのでこのようなきめの細かい制御が出来る。製品をこの焼成炉で焼

成したときの製品の実体温度記録チャートを、第6図に示す。

むすび

ガラスライニング産業は、製品を高温で焼成するのでエネルギーを多消費する産業である。地球環境がますます大きな問題となってきた昨今では、省エネルギーに努めることが我々の責務といえる。この度の新炉建設はその一つの試みと考えている。弊社ではこの他各種の焼成炉を稼働させているので、この成果を生かすべく次の計画を進めている。

[参考文献]

- 1) 特許登録番号：特2850229 (平成10年11月13日)
- 2) 特許公開番号：特開平11-23158 (平成11年1月26日)
- 3) 石川正明ら：神鋼パンテック技報 Vol.36, No.2 (1992), p.12

連絡先

和田博美
化工機事業部
製造部
生産技術グループ
グループ長
TEL0794-36-2503
FAX0794-36-2506
E-mail h.wada@pantec.co.jp

沢田雅光
化工機事業部
製造部
GL製造室
室長
TEL0794-36-2504
FAX0794-36-2506
E-mail m.sawada@pantec.co.jp

超臨界水酸化実証実験設備の紹介

Demonstration Test Plant for SCWO



(技)研究開発部第3研究室
空 利 之
Toshiyuki Sora
三 輪 和 也
Kazuya Miwa
村 岡 薫
Kaoru Muraoka
佐 伯 一 丸
Kazumaru Saeki
高 田 一 貴
Kazutaka Takata

当社は、有機物を酸化分解する超臨界水酸化（SCWO）実験設備としては、国内で最大処理能力（1.1 m³/h）を持つ実証実験設備を完成させた。今後、各種汚泥、工場有機廃水を中心に、大容量、連続処理の実験運転を進める。

本稿では、この実証実験設備の概要とエンジニアリング上の留意点及び安全対策、本実験設備にて実証すべき課題を主眼において述べる。

Shinko Pantec has completed a demonstration test plant construction of Supercritical Water Oxidation (SCWO) with a capacity of 1.1 m³/hr, the largest SCWO test facility in Japan. Practical continuous treatment process for various sludge and waste water, will be investigated with this plant. This paper describes introduction of this plant, applicable field, and further SCWO development scheme and safety procedure for practical use.

Key Words :

超臨界水酸化
実証実験設備
高濃度有機廃水

Supercritical water oxidation
Demonstration test plant
High strength organic wastewater

まえがき

国内外で地球環境保全、資源の適正利用或いは、再利用化が提唱されて久しい。色々な分野で環境保全技術、装置の開発、実用化が進められている。しかし、それらの設備、装置にしても、処理後の副生物として廃ガス、廃水、スラッジ、アッシュ等が生成しそれらにダイオキシン、難分解性有機物、有害化学物質が含まれている場合もあり、有害物質や廃棄物を出さない完結型処理となっていない。また、

これらの処理後の廃棄物の最終処分場の確保は逼迫した問題となっている。

そこで近年、リサイクル不可能な廃棄物処理に対し超臨界技術がクローズアップされており、中でも超臨界水酸化法は超臨界水中で酸化反応させ、最終生成物は主に二酸化炭素、水となる無害化処理技術と考えられている。しかしながら、優れた有機物の分解特性を持つ超臨界水酸化法での実用設備の稼働実績は少ないのが現状である。

当社は実証実験設備の建設を終わり、引き続き実験運転を行うことにより、プロセスデータおよびハード面での確認を行い技術データの収集を行う。

1. 超臨界水酸化プロセスの特徴

水の臨界点は374.15℃、22.12MPaであり、これは水に固有な物性値の一つである。超臨界水についての詳細な解説は前報¹⁾によるが、その物性をエンジニアリングの観点から考察すると、密度の高い気体状態に近いと言うことが出来る。第1表には、SCWOに通常利用される温度(400~650℃)および圧力(23~30MPa)領域での工業上重要な物性値を示した。ここで、液体の水が高温で気体状態に変化するという事は、無機塩類の溶解度が激減することを暗示する。従って機器の設計では、無機塩の析出・スケーリングの防止対策を取ることが極めて重要になる。

第1図に示す臨界点以上の温度と圧力の範囲で超臨界水中に有機物質と酸化剤を混合し、酸化反応を進行させれば超臨界水酸化と呼ぶことが出来るが、実際のプロセスでは温度が500~650℃、圧力が25MPa前後であることが多い。これは、SCWOにおいてはアンモニアが難分解性であって、それよりも低い反応温度では未分解のままアンモニア性窒素として処理水中に残存するおそれがあるためである。特に汚泥のようにタンパク質に由来する有機体窒素を多量に含む場合は、その問題が大きくなりがちである。反応器の耐久性や経済性を考えると、反応温度は出来る限り低いことが好ましく、いかに低い温度で窒素除去を行うかが、SCWOプラントを設計する上で大きなポイントになる。

しかしながら、焼却法に比較してかなり低温度で酸化分解を行うSCWOは、熱エネルギー的には極めて有利である。通常の焼却法では汚泥を脱水し、含水率を出来る限り下げなければ自燃しない。汚泥の焼却炉には1)直投多段型、2)直投流動層型、

3)乾燥流動層型プロセスなどが存在するが、いずれの方法でも含水率80%以上の汚泥を補助燃料なしで焼却することは難しい。²⁾ それに対してSCWOでは、含水率が90%以上の汚泥でも補助燃料は不要で、しかも熱エネルギーを回収利用することが可能である。³⁾ 汚泥の脱水のために要する動力を考慮すると、SCWOの省エネルギー性は更に増すものと考えられる。

2. 当社の超臨界水酸化実証実験設備の概要

2.1 実験設備概要

処理能力 1.1 m³/hr

設計圧力 29 MPa

設計温度 620℃

フィード貯槽 容量 10m³

設置場所 神鋼パンテック(株) 技術研究所内
(神戸市西区室谷1丁目1-4)

本実験設備の構築は、当社が技術導入した米国Eco West Technologies (EWT) 社の技術¹⁾ 及び同社がHuntsman社に納入した世界初の商用SCWO廃水処理設備をベースに、スウェーデンのChematur社(EWT技術を導入し、230ℓ/hのパイロットプラントを持つ)のノウハウ³⁾ を加え、当社にて各種シミュレーションを行い決定された。

2.1.1 プロセスフロー

当社の実証実験設備プロセスフローを第2図に示す。各プロセス工程の概容を次に述べる。

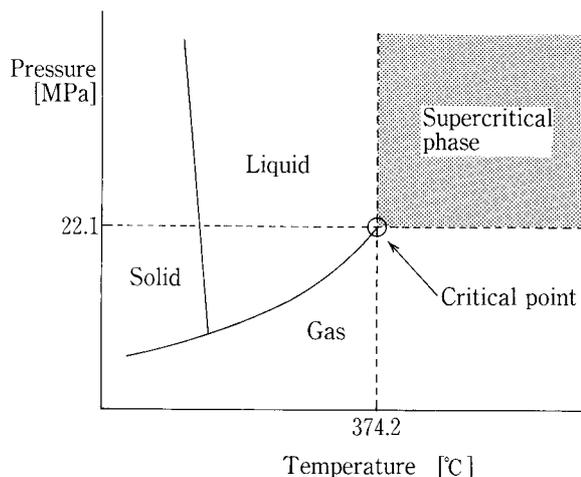
1) フィード液調整工程

受け入れた廃液の有機物濃度調整を攪拌機付きの

第1表 超臨界水の物性

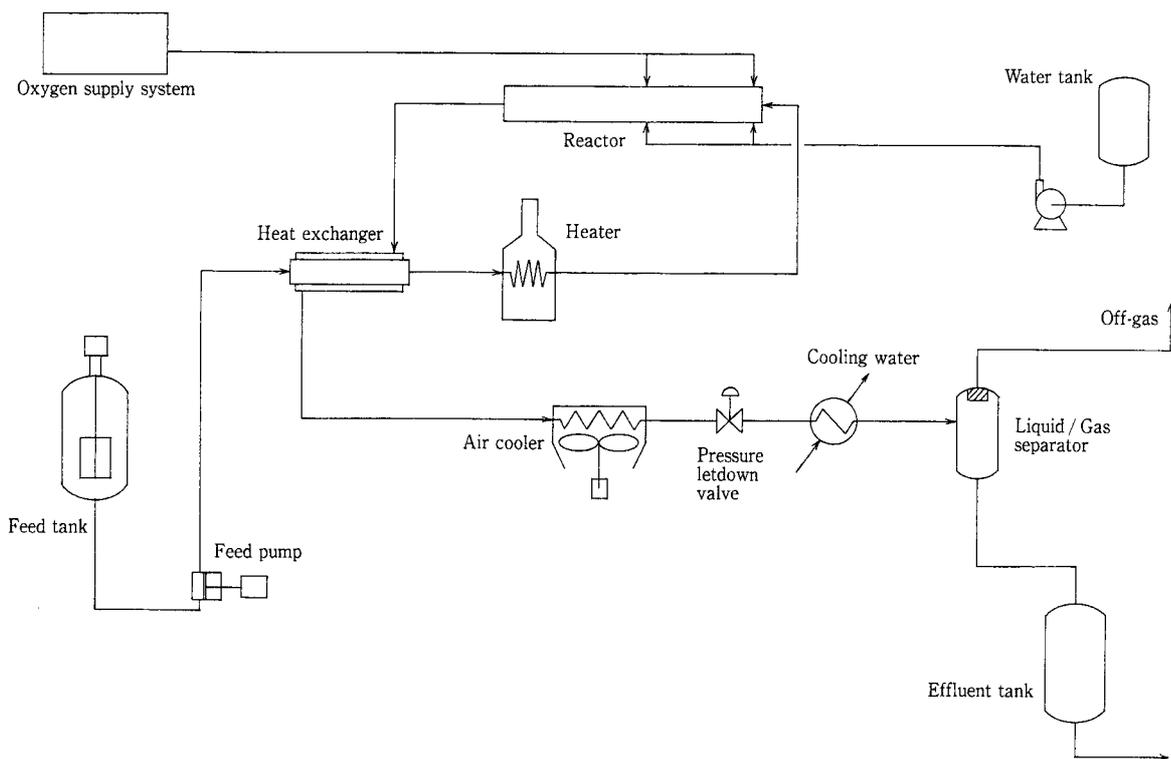
Table 1 Physical properties of supercritical water

Property	Unit	Supercritical water
Density	kg/m ³	80~200
Viscosity	Pa·s	2~3×10 ⁻⁵
Diffusion coefficient	m ² /s	5~10×10 ⁻⁸
Thermal conductivity	W/m·K	0.1~0.2
Specific heat	J/kg·K	2~3
Ion Product	-log Kw	21~24
Dielectric constant	—	1~2

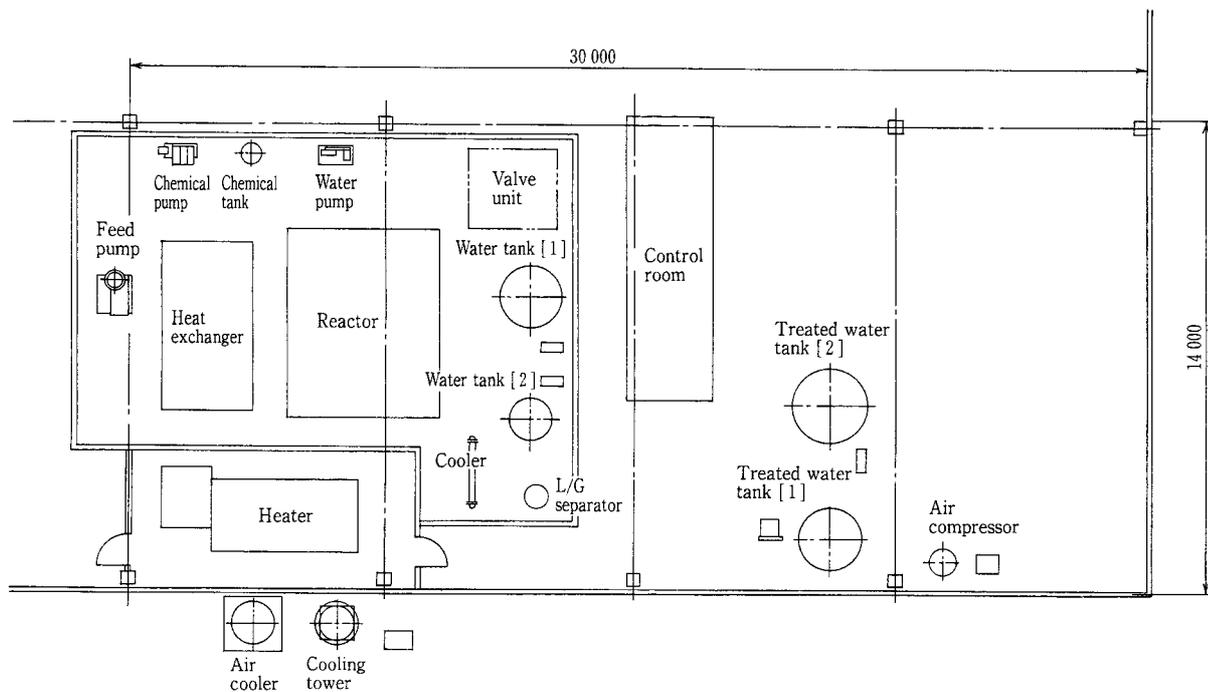


第1図 水の状態図

Fig. 1 Phase diagram of water



第2図 SP-SCWO フローシート
Fig. 2 Flow sheet of SP-SCWO



第3図 SP-SCWO 配置図 (屋内)
Fig. 3 Layout of SP-SCWO (in door)

調整槽で行い、調整後のフィード液は高粘度液まで対応可能な供給ポンプで送液する。

2) 加圧・予熱工程

フィード液調整槽で濃度調整された廃液を高圧ポンプで24~27 MPaに昇圧し、2重管式熱交換器にて臨界温度近くまで加熱する。このときの加熱源は反応器から流出する高温の反応処理水が利用され熱回収が計られる。なお、熱交換器の下流にヒーターを設け、立ち上げ時の加熱に使用する。

3) 反応工程

本工程で反応器へ処理廃液と酸素を吹き込み有機物の酸化分解反応を起こさせる。又、反応熱による過熱を防ぐため冷却水を要所に吹き込む。このように酸素吹き込み、及び冷却水吹き込みを数段階に分けて行うマルチステージ方式を採用し、廃水濃度や反応開始温度に応じた温度条件を再現可能にしている。

4) 冷却減圧工程

反応工程では分解が完了した処理水は熱交換器に導かれ、供給廃水を予熱することにより熱回収を行い、さらにエアークーラーにて冷却された後、減圧弁で大気圧近くまで減圧される。実機ではエアークーラーの上流に熱回収ボイラーを設置し、スチームを発生させることが出来る。

5) 分離工程

冷却、分離された処理水は気液分離器にて、二酸化炭素が主成分であるガスと水に分けられる。処理水はいったん貯槽に溜められ、水質をチェックし、放流基準内ならば、下水に放流する。

2.1.2 処理能力

処理能力1.1 m³/hの決定は、汚泥を連続処理する場合の制御及び、運転の安定性からなされた。又、スケール対策は重要なポイントであり、小容量の実験設備ではスケーリングが内面壁に起こり閉塞を発生させやすく、安定した連続運転が出来にくい。最も難しいのが、反応器内の圧力制御である。24~27 MPaから大気圧まで減圧するため、その差圧が大きく1つの調節弁で制御しようとするとは普通には弁はエロージョンを受け、数時間の運転でやせ細ってしまう。そのため、この減圧方法は2段階又は3段階の調節弁を使う特許も出されている。

このように、当社実証実験設備は上記問題点を考慮し連続運転を可能にする、又はスケーリングを最小限に抑えるための加熱、反応系内の流動検討を行うとともに運転により確認が出来る処理能力として決められている。

2.1.3 実験設備配置

主実験設備のレイアウトを第3図に示す。設備配置は当社既設実験棟内に建設したため限られたエリア内で1階フロアでの平面配置となっている。屋外に設置された実験設備は、処理液受入れ供給設備及び、酸素供給設備が配置されている。受入れ供給設備は搬入される廃液を貯蔵、調整する貯槽と、処理設備に液を送り込む供給ポンプ類が配置されている。屋内の実験設備は、プロセスフローに添ったスムーズな流れの配置で決定されており、中央に熱回収用熱交換器及び、チューブ式リアクターが置かれている。同時に廃液の加熱用ヒーターを設置しボイラー室としている。周辺にポンプ類、液受け槽類を配置し運転、メンテナンスが容易な配置となっている。操作室は設備全体を確認できる位置に置き運転状況が把握しやすくなっている。

2.1.4 操作圧力・温度

水は臨界圧力22 MP (225 kgf/cm²)、超臨界温度374 °C以上で超臨界水となるが、その際1章記述の超臨界流体の特性を利用し、さらに酸素を供給することで酸化分解反応をさせるのが超臨界水酸化プロセスであり、設備の操作はこの値以上の圧力、温度で行われる。

当社の実験設備に於いては、操作圧力24~27 MPa、温度400~600 °Cの範囲で運転される。また、反応系に吹き込みを行う酸素、冷却水の操作圧力はさらに2~3 MPa高いところに設定されている。無論、これ以下の圧力・温度条件、いわゆる亜臨界条件下での運転も可能である。

3. 実験設備のエンジニアリング上の留意点

本実験設備は、処理能力1.1 m³/hで有り、汚泥処理、工場廃水処理水において比較的大容量の運転が出来、プロセス/運転データ、設備のハード面の実験運転実績が得られる事が大きな特徴として挙げられる。次に設備のエンジニアリング上の留意点を紹介する。

3.1 酸素ハンドリング留意点

本プロセスには高圧酸素の吹き込みが行われるが、酸素の取扱いは特に注意を払わなくてはならない。酸素はそれ自身で燃えることはないが、可燃物を燃焼させる。酸素は空気中に約21%含まれているが、その濃度が高くなるにつれて、可燃物の発火温度が下がり、燃焼速度が増す。従って酸素濃度が25%を越えないように管理し、特に火気を使用する作業では22%を越えないように管理すべきと言われている。

実証実験設備規模になると、酸素ボンベでは間に

合わなくなり、どうしても液体酸素設備を設置しなければならなくなる。液体酸素は純度99.8%である。これが液体である場合には温度が低いため、それほど問題はないが、超臨界水酸化に使用する場合には、圧力が30 MPa 以上にもなるため、比較的低温で可燃物を燃焼させる可能性がある。酸素配管の場合、この火災を防ぐことが最大の対策で、次のとおりである。

(1) 流速を大きくしない

これは鑄や固形物等が配管中に有る場合に、酸素流速が早いと鑄や固形物が配管の内壁と擦れて火花を発生する。この火花が発火源になって配管を容易に燃焼させることが起こる。

(2) 配管材料選定

火花対策の一つに、火花の出ない配管材を使用する方法がある。例えばモネルや銅系統のチューブの使用が勧められる。但しモネルは高価である上に、加工しにくいという欠点がある。また、銅系統のチューブは強度が弱く、圧力によっては使用できないか、使用できても強度のあるものは特殊で容易に手に入らない。

(3) 急激に昇圧しないこと

急激に供給配管を昇圧すると、酸素そのものは断熱膨脹をして温度が下がるが、配管内に残っていた大気圧に近い酸素又は空気は、急激に圧縮されることになり、圧縮熱で温度が上がり、有機系のガスケットを容易に燃焼させる。圧縮比によっては鉄鑄をも発火させるほど温度が上昇する。

(4) バルブの選定

ボールバルブを急激に閉めると、流れが突然堰き止められるため、瞬間的に局部的に圧縮されることになり、圧縮熱が発生し、有機系のバルブ部品やガスケットがあると火災が発生する恐れがある。酸素ラインには、玉形弁がベストである。しかも急激な開閉は禁物で、ゆっくりと操作するのがよい。

(5) 禁油処理

高圧酸素配管中に、有機物が残っていると、火花の発生や、圧縮熱により容易に発火し、火災が発生する恐れがある。酸素を通す前に完璧に洗浄しなければならない。また工事中に内部を汚さないような管理をしなければならない。

以上の対策を本実験設備には考慮しており高圧酸素による、火災事故の発生を抑えるように設計されている。

3.2 材料選定

超臨界設備での材料選定は重要なポイントで慎重

に行う必要が有る。高温高圧の環境下で、かつ反応器内では溶存酸素量も多くきわめて厳しい腐食環境下に置かれることになる。特に応力腐食割れには注意が必要である。又超臨界水中に塩素が共存する場合の腐食作用は従来の知見では計り知れない場合がある。このような過酷な環境条件下での材質選定は限られた材料になってくる。

選定条件として高温における優れた機械的性質を持ち、クリープ強度、特に疲労強度の高いことが要求される。また、溶接における熱影響部の粒界腐食感受性が小さいこと。高温域で広範囲での厳しい腐食環境に優れていることが必要である。

現段階ではこれらの条件を完全にクリアーする材料を見つけることは難しいが、これに近い材料としては一般的には高ニッケル合金が考えられる。

当社の実験設備には EWT 社の腐食テスト又 Huntsman 社の設備実績より Ni-Cr 中に Mo, Nb を添加し固溶化した合金を採用している。

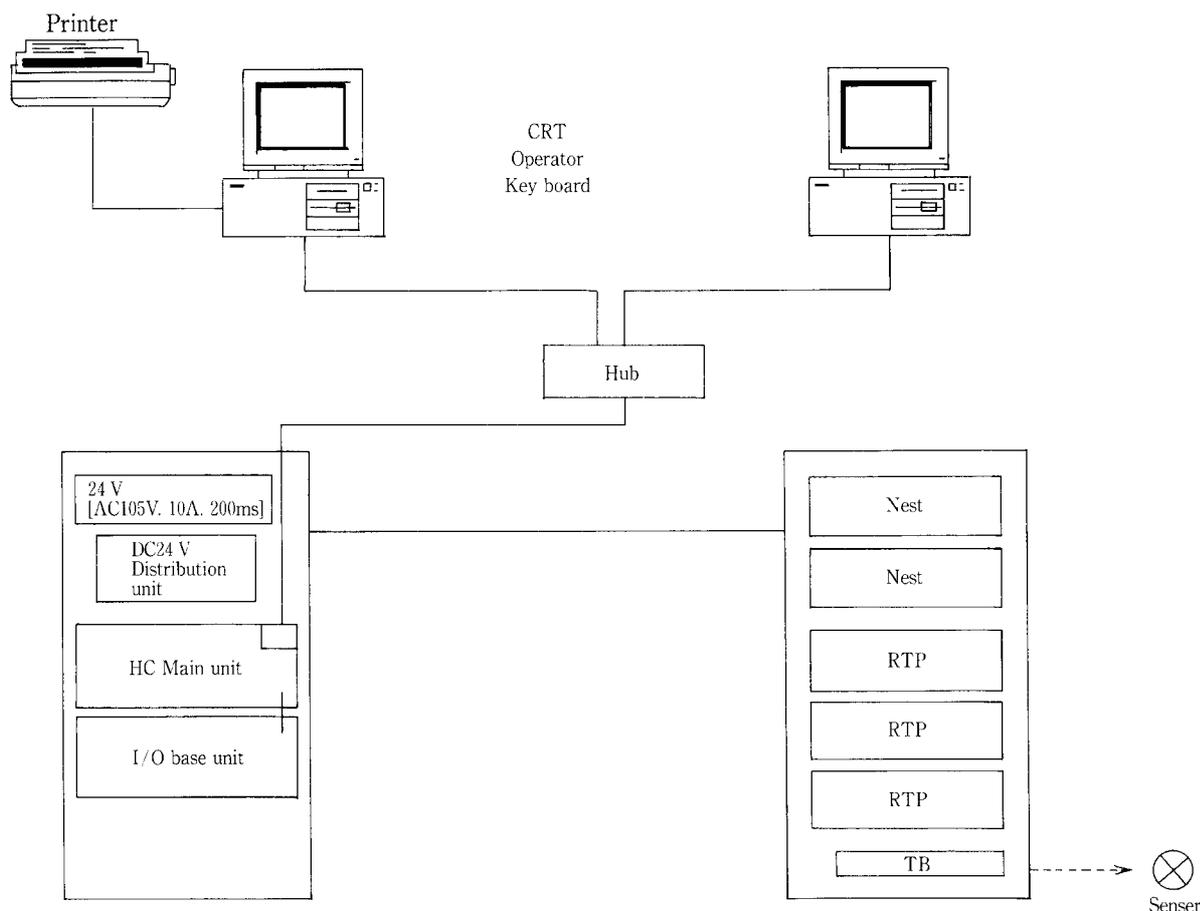
3.3 適用法規

今回の超臨界水酸化実証実験設備に於いて、超臨界水状態の部分はその特性から液体とガス体の両方の物性を示す。一方超臨界水中へ酸素を吹き込む当プロセスに於いては酸素による酸化反応を起こし、CO₂ ガスが発生することになる。この場合第一種圧力容器（大気圧における沸点を超える温度の液体をその内部に保有する容器）か、高圧ガス保安法、特定設備検査規則（常用温度において圧力が 1 MPa 以上の圧縮ガス）に該当するかの議論があった。最終的には高圧ガス保安協会の判断を仰ぎ、高圧ガス特定設備検査規則の適用を受ける事とした。そのほか第二種圧力容器、騒音防止条例、大気汚染防止法が適用されている。

3.4 弁選定

超臨界水酸化設備に使用する弁類は高圧の条件に耐えうる必要がある。圧力条件 300 K クラスの弁は一般的に選定可能であるが、超臨界水状態の温度が伴う場合の弁選定は限られてくる。このため当実験設備においては高温ライン上には弁の設置を行わず、このラインへの接続する配管に設けた弁は直接高い温度がかかることのないように設計されている。

構造上注意を要するのはスピンドル部のシール性であるがここには耐圧用の強化 TFE 系、カーボン系のパッキン或いは FKM（フッ素ゴム系）を選定した。また、ボール弁のシート材は強化 TFE 又はメタルである。酸素吹き込み高圧ラインに使用している調節弁のシート部は、銅系の合金とし金属間の



第4図 SP-SCWO DCS システム構成
Fig. 4 SP-SCWO DCS System construction

接触による火花の発生を抑え燃焼性の少ない材質で火災防止対策をとり、安全性を高めている。

3.5 設備の制御システム

SCWO 設備は実験設備であるが、運転は操作室からの DCS (分散型制御システム) による中央制御が可能であり DCS 画面上ですべての操作ができる。(第4図参照)。

安全対策及び、緊急時の対応としてオペレーターキーボード、CRT は各2台設置している。機能として、I/O モニタリング機能、調節制御機能、シーケンス制御機能、ロジック制御機能等があり、操作モードは手動、自動、遠隔自動モードがある。

このような DCS により運転操作を行うとともに運転データの収集、編集も行いプロセス解析を容易に行えるようなシステムを構築している。

4. 安全対策

本実験設備は高温、高圧での操作のため、安全面の考慮は確実に実施されなければならない。これが

実施されない場合、設備の破損、また時として人身事故につながることもある。安全対策としては設備ハード面及び運転制御面が考えられ本設備に組み込まれた安全対策を以下に述べる。

- ①高温、高圧用材料でかつ耐食材料を選定する。
- ②停電に依るモーター停止、或いは計装空気供給停止となった場合の対処として、自動コントロール弁はフェイル・セーフの機能を組み込む。また、停電時用として非常用電源装置を設置し緊急時の処置及び確認を行うため制御システム系を生かしておく。
- ③設備のライン毎に、異常昇圧が起こる可能性が有る場合、安全弁、レリーフ弁を設置する。
- ④酸素の取扱い
前述 3.1 項「酸素ハンドリング留意点」で示した内容について実施する。
- ⑤インターロック
運転制御面からみて圧力、温度、差圧、処理

後の排出物の性状等が通常のコントロール範囲を越えた異常値を示した場合に働くインターロックシステムがある。設備に組み込まれている主な内容を示す。

a) 酸素流量の過多

酸素流量計が過剰の酸素を検出した場合には酸素の供給を停止する。

b) 反応器温度の異常昇温

反応器温度が設定値を越えた場合、酸素フィードを停止する。

c) フィードポンプの故障

高圧ポンプの故障等フィード系が停止又は故障を起こした場合、酸素供給を停止する。

⑥ヒーター設備

ヒーターはボイラー設備として設計されており安全弁をはじめ、必要な安全装置を備えている。

⑦配管の熱応力

運転温度が高温となる配管ラインの熱応力チェックを行い、配管設計、サポート計画に考慮されている。

⑧運転時、運転員の安全を確保するために保護面、眼鏡、手袋等の保護具の着用を義務付け安全面には細心の注意が払われている。

以上、考えられる危険予知を行い、その危険分析により、装置を安全に操作する上で必要な対策が本設備に取られている。

5. 建設工事状況

本実験設備の建設は1999年12月に着工し、建設工事は予定通り、2000年3月に完了した。写真1～3に設備状況を示す。

6. 実証実験の内容と課題

実証実験では下水汚泥及び有機性排水を中心に処理実験を進める。一口に汚泥といってもその性状は採取地域、季節、降雨状況により異なっており、有機性排水に至っては工場毎に、様々な種類、性状があり処理条件は異なってくる。当初の実証実験として、これらの処理物の酸化分解データを収集、解析し、処理技術を確認していくと同時に、運転技術の

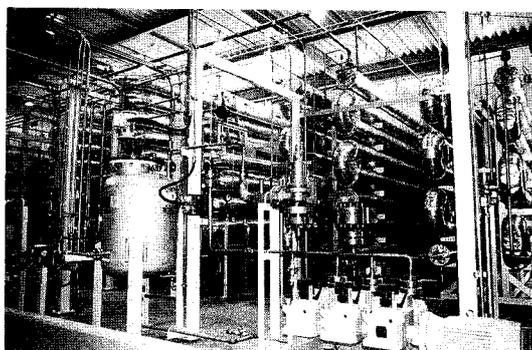


写真1 主設備外観
Photo.1 General view of main equipment



写真2 廃液受入供給貯槽
Photo.2 Feed tank



写真3 酸素設備
Photo.3 Oxygen supply system

確立を行っていく。

ここで課題として問題になるのは、まず金属材料の腐食防止対策及び生成塩の分離除去方法があげられる。腐食対策については、個々の廃棄物を含む超臨界水中における材料の腐食状態の把握を行い、材料選定、腐食防止対策を行う必要がある。さらに進めて腐食機構を解明し耐腐食性の高い材料の開発も必要となる。

生成塩の除去方法の確立は連続運転を行うために重要であると同時に、塩の析出を起ささないための処理物の前処理技術と併せて検討を進めることも必要となる。

メカニカル面で高圧スラリーポンプ、システム圧力調節弁の耐久性の確認、特に要部のエロージョン及びコロージョンによる腐食状況の把握、場合によっては構造、材質検討が必要になる。

エネルギー回収技術の確立については、プロセスの経済性向上のためにスチーム回収、動力回収等の

技術を確立することが有効となる。

む す び

環境基準が改定される度に厳しくなっているが、その意味でも超臨界水を溶媒とし酸化反応を行うプロセスでの汚泥、有機廃液の処理による排出物質は完全に無害化されており、環境問題にも適合したもので今後、環境問題、工業的にも重要性が増してくると考えられる。このためにも今後、当社は本実験設備での運転により超臨界水酸化のプロセス、技術の確立を行い、廃棄物処理分野でも、社会に貢献したい。

[参考文献]

- 1) 三輪和也ほか：神鋼パンテック技報 Vol.42, No.1 (1998), p.11
- 2) 平岡正勝編著：汚泥処理・再資源化技術とシステム p.158 (株)ティー・アイ・シー (1994)
- 3) 三輪和也ほか：神鋼パンテック技報 Vol.43, No.1 (1999), p.16

連絡先

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	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	村 岡 薫	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.muraoka@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	高 田 一 貴 (工学博士)	技術開発本部 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		

SED 法による PCB 汚染機器処理 実験プラント

SED processing test plant for PCB decontamination
of electric devices



(技)研究開発部第2研究室
小西嘉雄
Yoshio Konishi
加藤治
Osamu Kato
川井隆夫
Takao Kawai
新開敏雄
Toshio Shinkai

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、これに基づいた PCB 汚染機器の処理実験プラントを当社研究所に設置した。

本プラントは、20 kVA のトランスを用いた実験が可能であり、処理過程から周辺環境を汚染することがないように厳重な安全対策を施した設備である。

Shinko Pantec has constructed the test plant for treating PCB contaminated electric devices, such as transformer and capacitor, at the Technical research center.

This facility is designed to treat 20 kVA transformer, and also considered to maintain the environmental protection and safety measure.

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

日本国内における PCB 及び PCB 汚染機器保管量は、PCB 5 万 4 000 トン、低濃度汚染油 25 万 kl、柱上トランス約 400 万台、これ以外のトランスおよびコンデンサが約 30 万台であり、¹⁾ 早急な処理が必要となっている。

汚染油処理に関しては 1997 年 6 月の廃掃法改正により化学分解法が認められ、当社も Na 分散体法 (SP 法) により PCB が無害化できることを実証し、^{2,3)} 三省庁 (環境庁、厚生省および通産省) の技

術評価委員会の評価を受け、PCB 処理技術ガイドブック¹⁾に記載された。

一方、PCB 汚染機器の除染に関しては、1998 年 8 月に拭取試験法で $0.1 \mu\text{g}/100 \text{ cm}^2$ 、部材採取法で $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$ 以下という処理基準が告示された⁴⁾のを受け、当社は仏 APROCHIM 社と技術提携を行い溶媒抽出分解法 (SED 法) を開発した。⁵⁾

本技術は、不燃性で引火・爆発の危険がなく、浸透性の大きい塩素系有機溶媒を用いて、汚染機器を洗浄抽出する工程と、抽出した PCB を金属 Na 分

散体で無害化させる SP 法からなるプロセス（第 1 図）で、第 2 図に示すような処理フローである。

1999年3月には実証試験を行い、^{6,7)} 通産省の「難分解性有機化合物処理技術・検討委員会」の技術評価を得た。

技術評価を受けるにあたって、提携先の実操業プラントにて実証試験を行ったが、海外と日本の処理基準は大きく異なり、単位時間当たりの処理量など日本の社会環境に適応した洗浄効率やハンドリング方法をさらに洗練されたものにする必要がある。このため実トランスやコンデンサを用いて、これらの検討を進め、実規模装置設計に必要なエンジニアリ

ング基礎データの採取ならびにより安全性の高いハンドリング技術の確立を目的とし、当社研究所にベンチ設備を建設したので、その設備概要を紹介する。

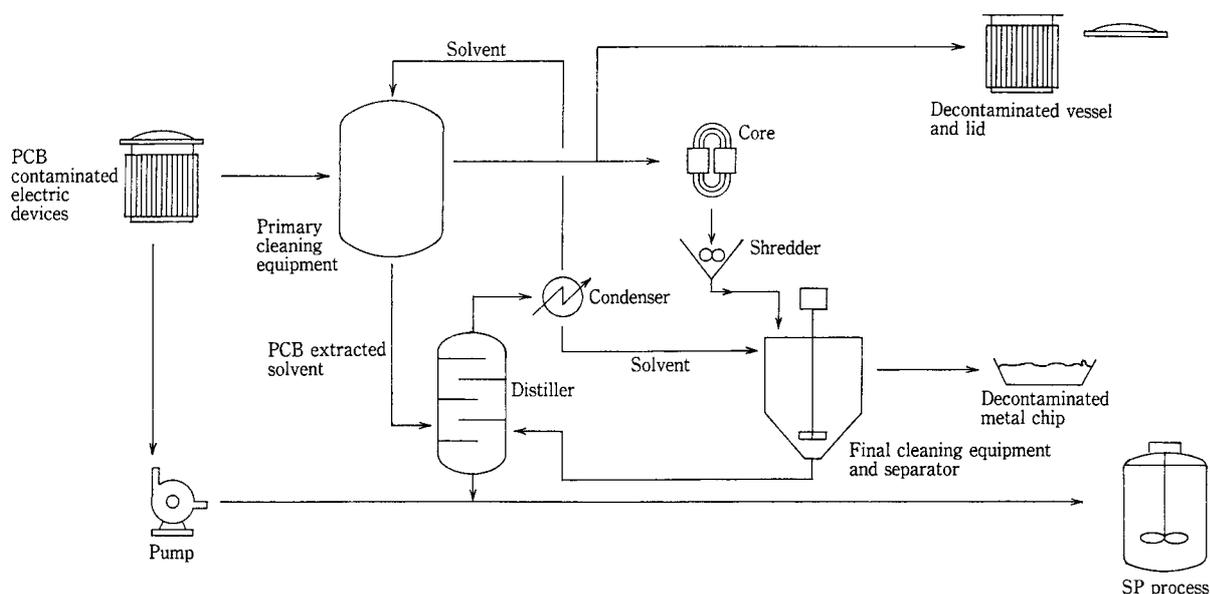
1. 設計コンセプトならびに特長

環境保全ならびに安全衛生に十分に留意した設備をめざした。即ち、密閉系処理および洗浄溶媒回収システムを採用し、PCB および有機溶媒の蒸発や漏洩などによる二次汚染対策を講じている。

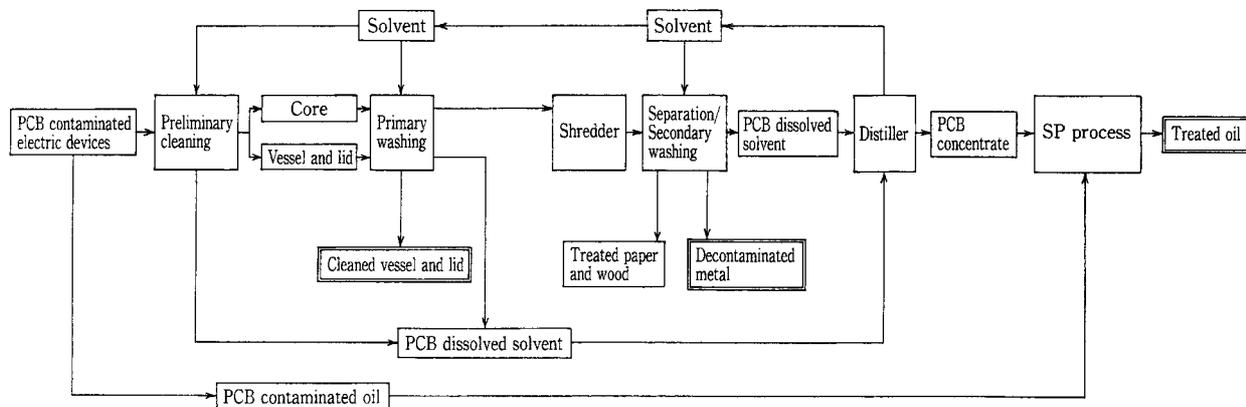
1.1 建屋構造

プラント建屋は、建築基準法に則った耐震設計とし鉄骨プレハブ2階建構造とした。

床面はすべて鉄床にし、壁の建材には不燃性ポー



第 1 図 SED プロセスの概要
Fig. 1 Outline of SED process



第 2 図 処理実験設備の処理基本フロー
Fig. 2 Flow diagram of SED process

ドを用いた。ボードの継目はシール処理を施し、建屋全体を密閉状態にし、冷却装置および排気装置以外の設備は全て建屋内に収めてある。ただし、汚染機器搬入口は建屋全体の吸気口の役割を兼ねるため、この箇所のみ常時開放としている。

大気拡散防止の二重対策として、建屋全体を既設実験棟内に収納した。

1.2 設備の管理区分

設備自体を特別管理区域とし、管理責任者が許可した者以外の立ち入りは禁止している。

設備の立ち入りは、1階に設置された専用更衣室から入退室を行う。ここで専用の作業着・防護具を着用する。

汚染物の除染は、高濃度と低濃度汚染物の処理に区分し、それぞれ2階、1階で行うこととした。

即ち、2階部分は汚染機器の予備洗浄、一次洗浄、分解、そして解砕処理を行うスペースとし、ここで汚染機器のPCB付着量が 0.1 mg/kg あるいは $1.0\text{ }\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$ 以下まで除染を行う。

1階部分は、二次洗浄/セパレーターにより基準値(0.01 mg/kg あるいは $0.1\text{ }\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)以下に除染する工程と溶媒の循環再生工程を行うスペースとした。溶剤の地下浸透防止対策として、安全通路以外は防液堤を設置した。

1.3 プラント内の気流および排気方法

吸気口(開口部)は汚染機器搬入口のみとし、各設備をフードで囲い、常時強制排気を行う。また、排気は活性炭フィルターを介して外部に排気する。

プラント内の大気は、屋外から流入し、各フードを通して外部に流出するフローパターンをとるため、PCBあるいは溶剤蒸気が建屋内に滞留あるいは建屋外に逆流することはない。

1.4 汚染物ならびに溶剤の取扱

作業者が直接PCBおよび溶媒に接触しないように次の対策を講じた。

- ・汚染機器等の移動は、強制排気フード内で行い、電動輸送装置を用いて、フードの外から遠隔操作により行う。
- ・汚染油抜き取りおよび解体などの作業は、グローブボックス内で行い、PCBおよび溶媒が直接人体に触れないようにした。

1.5 排水の取扱い

冷却水は循環使用し、排水は発生しないシステムとした。

1.6 装置の特長

洗浄条件、解砕およびこれらに関連するハンドリ

ング方法の検討を行う最小限の設備とし、各設備の最適操作、ハンドリング方法を把握するため、設備全体を自動運転化せず、各設備独立でマニュアル運転できるようにしている。

全ての設備は、耐溶剤性を考慮し、材質をSUS製とした。

設備ごとにコンセプトおよび特長を示す。

① 汚染油抜き取り設備

吸引ポンプにより自動吸引を行う。吸引した汚染油は密閉系にてSUS製密封缶に充填される。

② 一次洗浄装置

運転条件は、操作圧力を常圧、操作温度を常温～約 $130\text{ }^\circ\text{C}$ とし、液/蒸気いずれを用いた洗浄も可能とした。温度、圧力、溶剤濃度の計測器を設け、常時モニタリングを行えるようにしている。また、洗浄物の乾燥が行える機能を備え、洗浄終了前には、洗浄物の乾燥を行い、洗浄物の取出しの際に溶媒拡散を抑制できるようにした。

③ 二次洗浄/紙・金属セパレーター

湿式分離方式とし、溶媒洗浄も行える構造とした。セパレーターとしての機能以外は、一次洗浄装置と同様である。

洗浄溶媒再生器は、一次洗浄設備と別系統とした。

④ 解砕機

解砕微粉の飛散によるPCB拡散汚染防止のため、解砕は密閉状態で行える構造とし排気装置付フード内に格納設置した。

1.7 緊急時の対応

溶剤濃度感知器、酸欠警報器、そして火災報知器を設置し、なんらかの異常があった場合、各設備を緊急停止するようにした。

1.8 環境モニタリング

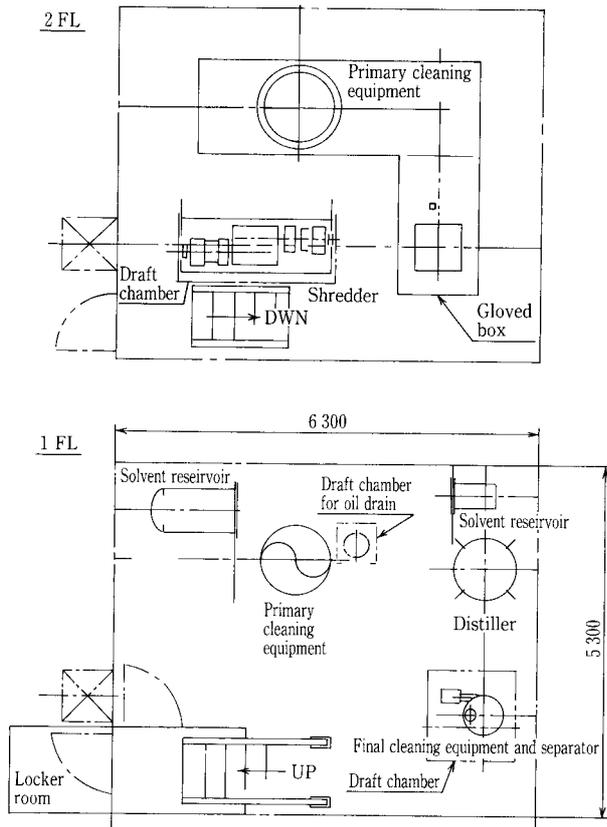
有機溶剤中毒予防規則に定められた測定のほか、作業時の曝露量の測定を行い、実機設計データの一助とするとともに必要に応じて設備改善を行うこととした。

2. 実験プラントの仕様および構成

本プラントの配置図を第3図に、外観写真を写真1に示す。

規模は、幅 6.3 m ×奥行 5.3 m ×高さ 6.0 m の二階建て構造である。20 KVA 柱上トランス($\phi 0.6\text{ m}$ ×高さ 0.9 m 写真2)の処理試験が可能である。

本プラントの設備構成を処理フロー(第2図)に



第3図 洗浄実験設備機器配置図
Fig. 3 Layout of decontamination facilities

沿って述べる。

(1) 一次洗浄設備および解体スペース (写真3)

本工程に関連する設備は PCB 汚染油抜き取り設備、解体ならびにサンプリング設備、輸送装置、そして一次洗浄設備で構成され、本建屋の2階に設置している。

まず二階に搬入されたトランスは本設備の上部から専用電動台車に乗せられる。そして PCB 汚染油の抜き取りおよび解体とサンプリングの作業を行った後、一次洗浄器に装入し洗浄する。

解体および一次洗浄までは、直接人体に触れないよう全体をグローブボックスに収めている。

容器・コア等のグローブボックス内の移動は、専用電動台車および電動ホイストをボックス外部からコントロールして移動させる。

一次洗浄器は洗浄溶媒の蒸留再生装置も兼ねる。

洗浄器の上部は、グローブボックス内に設置されており、被洗浄物の出し入れ、洗浄器の蓋開閉等の作業は、グローブおよび電動ホイストを介して行うため、作業員が直接汚染物や溶媒に触れる

ことなく作業が行われる。

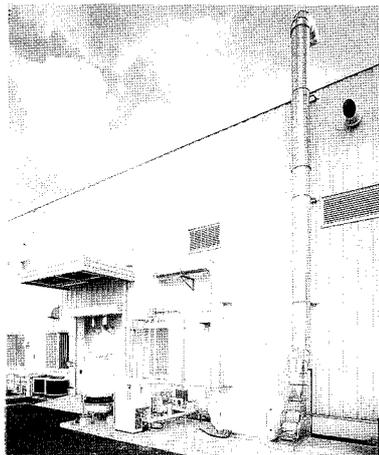


写真1 設備の外観
Photo.1 Outlook of the experimental plant

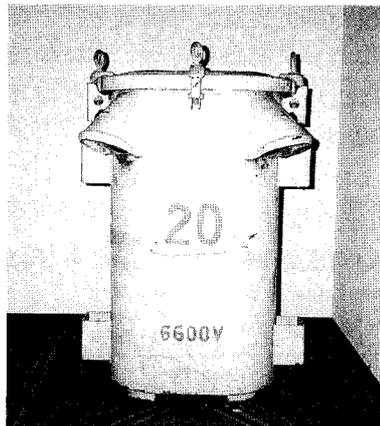


写真2 20 kVA トランス
Photo.2 Outlook of 20 kVA Transformer

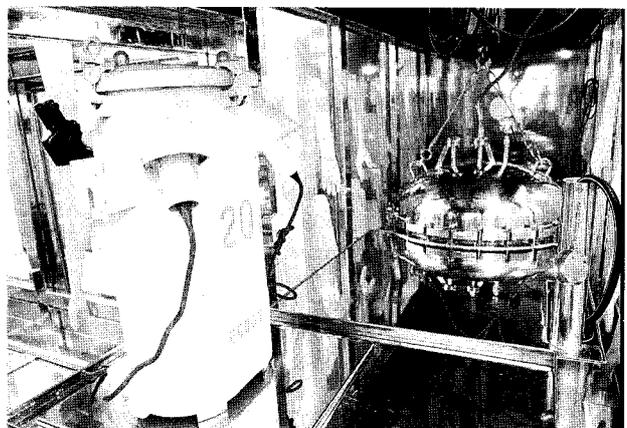


写真3 グローブボックス
Photo.3 Inside of Gloved box

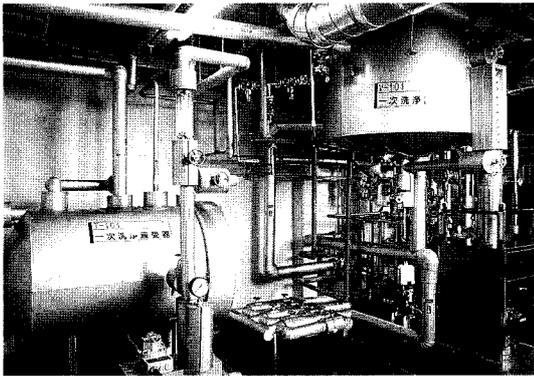


写真 4 一次洗浄区域
Photo.4 Outlook of Primary cleaning area

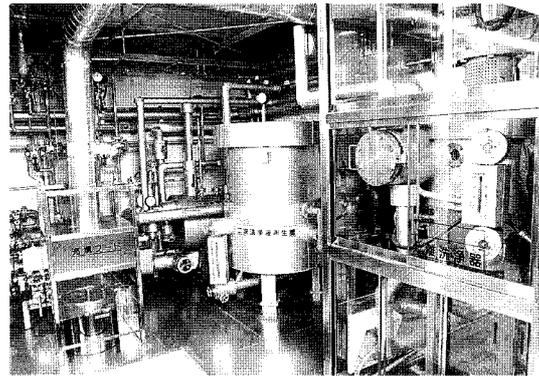


写真 5 二次洗浄区域
Photo.5 Outlook of Final cleaning area

ことはない。

洗浄器下部および洗浄溶媒受け器は、1階に設置されている(写真4)。

(2) 解砕装置(設備2階に設置)

全体をフードで覆い排気装置にて排気を行いながら一次洗浄終了後のコア解砕を行う。解砕物は解砕口、そして解砕口に接続させた配管を通りSUS製密封缶に集積される。

(3) 二次洗浄装置およびセパレータ:(写真5)

液/蒸気洗浄の可能な構造で、解砕後のコア等比較的容積が小さい被洗浄物の分離洗浄ならびに乾燥を行う。

装置全体はフードで覆われ、排気雰囲気下で作業を行う。洗浄溶媒は洗浄溶媒再生器(蒸留器)より溶媒とPCBに分離し、回収溶媒は再利用する。

(4) 排気処理装置(写真1)

有機溶剤中毒予防規則に則った基準で設計し、排気は活性炭フィルターを通して排気する。

む す び

当社研究所に設置したPCB汚染機器処理実験プラントの概要について紹介した。

本設備を用いた処理実験を通じて、除染条件の最適化、ハンドリング方法を把握しお客様のニーズにお応えする所存である。

[参考文献]

- 1) 産業廃棄物処理振興財団: PCB処理技術ガイドブック, 1999年8月
- 2) 川井隆夫ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.41, No.2, (1998), p.90
- 3) 川井隆夫ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.42, No.1, (1998), p.34
- 4) 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
- 5) 川井隆夫ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.43, No.2, (1999), p.16
- 6) 小西嘉雄ほか: 月刊エコインダストリー, Vol.4, No.10, (1999)
- 7) 小西嘉雄ほか: 神鋼パンテック技報, Vol.43, No.1, (1999), p.2

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 078-992-6504

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

加藤 治

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 o.kato@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 078-992-6504

E-mail t.kawai@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

RO 装置前処理法

Pretreatment for RO systems



牛越 健一 環境装置事業部
製品開発室
担当部長
技術士(水道部門)

まえがき

かん水または海水を逆浸透法（RO法）により脱塩を行うプロセスにおいて、膜形状としてスパイラル膜または中空糸膜のように、稠密度の高い膜モジュールを使用する場合、前処理、特に原水の懸濁固形物の除去に注意しなければならない。¹⁾

逆浸透膜を用いた脱塩プロセスにおいて、許容できる膜モジュール供給水の懸濁固形物量を表現する指標としては、従来の懸濁固形物量の表示方法である濁度、SS等はいられずに、メンブランフィルターを用いて測定するSDI値が用いられている。^{1,2,3)}しかし、SDI値は測定できる微量懸濁固形物量の範囲が狭いこと、測定値の意味が捉えにくく、方法もやや煩瑣であること等の問題があった。

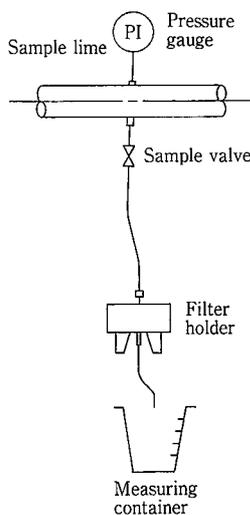
そこで、測定法がより簡素で、測定範囲が広く、測定値の理解がし易い、PN値法を用いることを提

唱している。^{4,7)} PN値は、 $1.0\mu\text{m}$ のポアサイズを持つ25mm径のニュークリポアフィルターを用いて、0.3MPaの圧力化でろ過を行い、ろ過水が涙滴状(1.0ml/sec.)になる点を終点とし、ろ過水量をリットル(lts)で表したものがPN値である。第1図にPN値の測定法を示す。PN値はSDI値と高い相関関係を有する。第2図にPN値とSDI値の相関図を示す。この関係より、スパイラル型、中空糸

第1表 スパイラル型、中空糸型 RO 膜入口水質要求値 (SDIおよびPN)

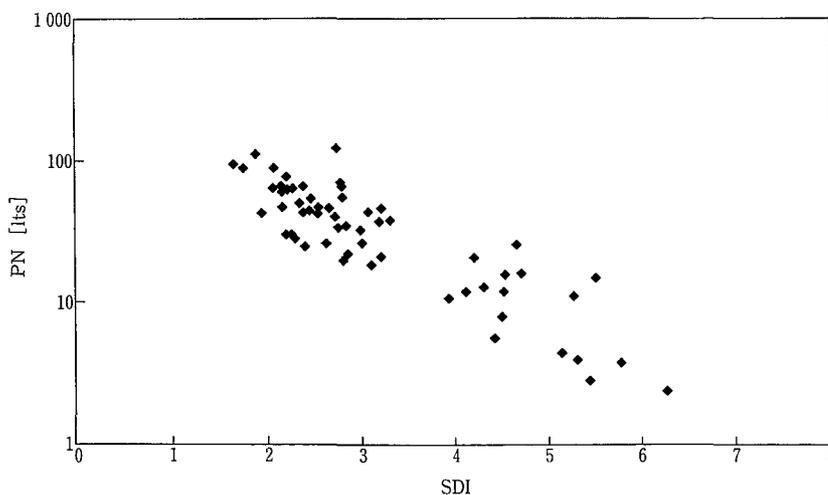
Table 1 Requested inlet water conditions of SDI and PN for spiral wound and hollow fine fiber reverse osmosis membranes

Configuration of membranes	SDI	PN
Spiral wound	4-5 or less ⁵⁾	5-15 or more
Hollow fine fiber	3-4 or less ⁶⁾	15-30 or more



第1図 PN値測定法

Fig. 1 Method of PN measurement for colloidal matter



第2図 PN値とSDI値の関係

Fig. 2 Relationship between PN and SDI

型 RO 膜に要求されている水質を SDI 値と対応させ、PN 値で表すことができる。第 1 表に対比表を示す。

水中の懸濁固形物を除去する方法としては、凝集沈殿、砂ろ過、プレコートろ過、凝集ろ過等幾つかの単位操作およびそれらの組合せが用いられてきた。また、近年になり、精密ろ過、限外ろ過といった膜法を用いたプロセスも、応用されはじめている。

本報は、逆浸透膜を用いて感潮湖沼水の脱塩を行うプロセスにおいて、膜に対する必要な水質を得るため、従来法による適切な前処理方法の、検討結果を報告する。⁸⁾ また、水質の評価としては、PN 値を用いた。

1. 実験装置と方法

1.1 実験装置

実験装置のブロックフローを第 3 図に示す。プロセス A は、凝集沈殿、砂ろ過、活性炭ろ過を基本とするプロセスで、プロセス A₀ は基本プロセス、A₁ はろ過機能を向上させるために、砂ろ過器に水酸化アルミニウムのフロックをプレコートしたもの、A₂ は凝集沈殿槽よりのキャリアオーバーフロックを再凝集するために、砂ろ過器手前に少量の凝集剤を再注入したプロセスである。

凝集沈殿槽としては、スラッジブランケット型凝

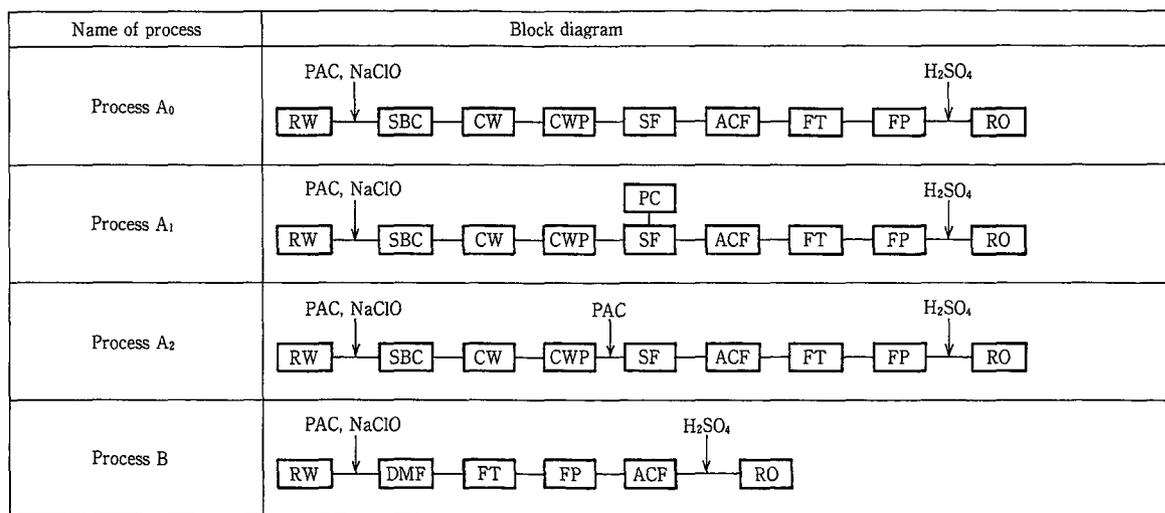
集沈殿装置を、砂ろ過器として堅型圧力式砂ろ過器を用い、ろ材はアンスラサイトで有効径 0.6—0.7 mm、均等係数 1.7、ろ材充填高は 0.6 m である。活性炭ろ過器は堅型圧力式ろ過器の中に、有効径 0.6—0.7 mm、均等係数 1.6 のヤシ殻粒状活性炭を高さ 0.9 m に充填し使用した。

プロセス B は、インライン凝集ろ過、活性炭ろ過を基本とするプロセスである。凝集ろ過、活性炭ろ過にはプロセス A で用いた砂ろ過器、活性炭ろ過器を使用した。ただし砂ろ過器はろ材を変更し、有効径 0.9—1.0 mm、均等係数 1.6 のアンスラサイト層 0.4 m と、有効径 0.4—0.5 mm、均等係数 1.6 のろ砂層 0.2 m の複層ろ過器とし、かつ空気洗浄を併用できるようにした。

第 2 表に使用した原水水質の分析例を示す。感潮湖沼であることより、電気伝導度が 1 190.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と高く、海水逆流の影響をうけている。また湖沼水であることより、濁度が 1.5 度と低く、*Oscillatoria* 等藻類が相当数発生しており、軽質の濁質と考えられる。

1.2 実験方法

プロセス A の実験時、原水水温は 21.2—29 $^{\circ}\text{C}$ であった。薬品注入条件としては、凝集剤として PAC



Abbreviations:

RW : Raw Water

SBC : Sludge Blanket Type Clarifier

CW : Clear Well

CWP : Clarified Water Pump

SF : Sand Filter

ACF : Activated Carbon Filter

FT : Filtered Water Tank

FP : Filtered Water Pump

RO : Reverse Osmosis Test Unit

PC : Precoating Unit

DMF : Dual Media Filter

第 3 図 実験装置ブロックフロー

Fig. 3 Block diagram of test processes

第 2 表 原水水質分析値
Table 2 Quality of raw water

Item	Unit	Analytical value
Turbidity	Turb. unit	1.5
Color	Color unit	3.8
pH	-	6.9
Conductivity	$\mu\text{S/cm}$	1 190.0
M-alkalinity	mg/l as CaCO_3	41.2
Total hardness	mg/l as CaCO_3	138.0
Ca hardness	mg/l as CaCO_3	43.0
Mg hardness	mg/l as CaCO_3	95.0
TDS	mg/l	621
COD_{Mn}	mg/l as O	3.1
Cl	mg/l as Cl	301.8
SO_4	mg/l as SO_4	40.2
NO_3	mg/l as NO_3	1.2
PO_4	mg/l as PO_4	<0.1
SiO_2	mg/l as SiO_2	1.6
NH_4	mg/l as NH_4	0.05
Mn	mg/l as Mn	0.02
Fe	mg/l as Fe	0.15
Algae		
Oscillatoria sp.	cells/ml	386
Melosira sp.	cells/ml	246
Navicula sp.	cells/ml	210
Ankistrodesmus sp.	cells/ml	105
Schroederia sp.	cells/ml	105
Particles		
1-3 μm	nos/ml	5.67×10^4
3-5 μm	nos/ml	8.40×10^8
5-10 μm	nos/ml	8.40×10^8
10-30 μm	nos/ml	3.92×10^8
30- μm	nos/ml	2.80×10^8
PN	lts	0.13

30 mg/l, 殺菌剤として NaClO 5 mg/l の注入を行った。原水 pH は凝集に適していたため、凝集のための pH 調整は行わなかった。またプロセス A₁ では砂ろ過器プレコート材として PAC をプレコートタンクに溶解し、水酸化アルミニウムのフロックを作り、エジェクターで注入、プレコートした。プロセス A₂ における砂ろ過器手前での補助 PAC 注入量は、10 mg/l であった。

通水流量は 3.0 m³/h, 砂ろ過器, 活性炭ろ過器 LV は各々 10.7, 15.3 m/h であった。砂ろ過器と活性炭ろ過器は、活性炭ろ過水にて定期的に逆流洗浄を実施した。

プロセス B の実験時の原水水温は 19—20.2 °C であった。凝集剤の最適量は本実験装置で検討し、30 mg/l の注入量とした。凝集のための pH 調整は行っていない。殺菌剤として NaClO 5 mg/l を注

入した。

通水流量は 1.5 m³/h, 砂ろ過器, 活性炭ろ過器の LV は各々 5.4, 7.7 m/h であった。砂ろ過器洗浄には空気洗浄を併用した。

2. 実験結果と考察

第 3 表に各プロセスにおける処理水 PN 値, 濁度, 差圧を記す。プロセス A₀ においては、濁度 3.1—6.2 の原水に対し、処理水 1.0—3.0 度であり、差圧上昇は砂ろ過器, 活性炭ろ過器で各々 40 時間ろ過後 0.054, 0.21 MPa と少なかったが処理水 PN 値は最大でも 1.0 程度であり、スパイラル膜, 中空糸膜に各々要求されている PN 値 5—15, 15—30 に遠く及ばない。

プロセス A₀ において、凝集沈殿装置出口水の濁度は 0.5—6.2 度であり、概ね 2.5 度以下にコントロールされていた。しかし、同濁度が 0.5 度といった低

第 3 表 運転データ

Table 3 Operating results of processes

Processes	Turbidity (Turb. units)		Treated water PN (lts)	Differential pressure (MPa/hrs)	
	Raw water	Treated Water		Sand filter	Activated carbon filter
A ₀	3.1-6.2	1.0-3.0	1	0.054/40	0.021/40
A ₁	1.9-5.9	<0.15	4-11	0.131/88	0.025/88
A ₂	2.8-4.0	0.1-0.3	10-27	0.075/22.5	0.020/22.5
B	2.9-7.5	0.1	50-137	0.206/24	0.015/24

濁度の時も、処理水 PN 値は1.0程度であり、凝集沈殿のキャリーオーバーを極度に減らすようコントロールしても、処理水 PN 値を改善できないことが判明した。フロックが凝集沈殿槽内に長時間滞留し、凝集、吸着といった活性度が失われ、砂ろ過で十分捕捉できなくなったことが考えられる。

そこでプロセス A₁において砂ろ過器に、アルミニウムフロックのプレコートを行い、凝集沈殿装置よりキャリーオーバーした微細なフロックを捕捉できるかどうかを検討した。濁度1.9—5.9度の原水に対し、処理水濁度は0.15度と良くなっている。PN 値は4—11と向上したものの、目標値には及ばなかった。差圧はろ過器、活性炭ろ過器で、88時間のろ過時間で0.131, 0.025 MPa と砂ろ過器の圧力上昇は大きかった。

プロセス A₂においては、凝集沈殿装置のキャリーオーバーしたフロックを、砂ろ過器手前に少量の凝集剤を再度注入することにより再凝集を行い、ろ過性能を向上させることを試みた。濁度2.8—4.0の原水に対し、処理水は0.1—0.3度と低く、PN 値は10—27と大幅に向上し、スパイラル膜の要求水質は概ねカバーできたものの、中空糸膜用の水質には一部及ばなかった。差圧は22.5時間のろ過時間に対し、砂ろ過器は0.075 MPa と比較的上昇が早かったが、活性炭ろ過器は0.02 MPa と上昇は少なかった。

プロセス B においては、濁度2.9—7.5度の原水に対し、処理水濁度は0.2度と低く、処理水 PN 値は50—137と極めて高く、スパイラル膜、中空糸膜のいずれの要求水質も十分に満足する値が得られた。差圧上昇は24時間のろ過時間に対し、砂ろ過器は0.204 MPa に達し上昇が速かったが、活性炭ろ過器は0.015 MPa と低かった。

む す び

感潮湖沼水をスパイラルまたは中空糸型逆浸透膜

を用いて脱塩を行うために、前処理法の検討を行った。ここで、PN 値を前処理水質を評価するための指標として用い、目標値としてスパイラル膜、中空糸膜用前処理水の PN 値を各々5—15, 15—30以上とした。

- (1) 凝集沈殿、砂ろ過、活性炭ろ過を用いたプロセスの処理水 PN 値は1.0と低かった。砂ろ過器に水酸化アルミニウムフロックをプレコートしたところ PN 値は4—11と改善された。砂ろ過器手前に少量の凝集剤 PAC を注入し、再凝集したところ処理水 PN 値は10—27となった。
- (2) 凝集ろ過、活性炭ろ過方式では処理水 PN 値は、50—137となり、スパイラル、中空糸型いずれの逆浸透膜用の要求水質を満たす、良好な結果がえられた。感潮湖沼水のように、濁質が少なく、濁質が藻類の様な軽質の場合、逆浸透膜の前処理法として凝集ろ過を主体とする方法が優れていることが判明した。
- (3) 前処理プロセス内において、フロックの滞留時間をあまり長く取らない構造にすることが望ましい。長時間の滞留によりフロックの活性度が失われ、ろ過器に捕捉されず、処理水 PN 値が低下することが考えられる。

【参考文献】

- 1) 大矢晴彦編著：「逆浸透法・限外濾過法Ⅱ応用、膜利用技術ハンドブック」、幸書房、p.19-22.
- 2) D. Comstock: Water & Wastes Engineering, (July 1980), p.47-51.
- 3) ASTM Standard D 4189
- 4) 古賀滋人, 牛越健一：造水技術, 4 (4), p.60-65.
- 5) FilmTec 社, 東レ(株)技術資料
- 6) Du Pont 社, Dow Chemical 社技術資料
- 7) 半導体基盤技術研究会編：「超純水の科学」、リアライズ社, (1990), p.90-95.
- 8) 牛越健一, 松本幹治：膜, 23 (3) (1998), p.140-147.