
目 次 CONTENTS

1	<巻頭言> 一経営資源としての知的財産一	
2	エステプロセス®の下水汚泥への適用 一省エネルギーを目的とした 濃縮汚泥処理運転について一	Treatment of Concentrated Sewage Sludge with S-TE PROCESS®
11	浸出水副生塩リサイクル技術の開発（その2）	The development of recycling salts from concentrated landfill leachate.
17	廃水用浸漬膜処理システムの紹介	Introduction of submerged-membrane separation system for waste water treatment
25	EDI システムの紹介	Introduction of EDI System
30	ビール工場廃水への PANBIC-H システムの適用	Application of PANBIC-H System to Brewery Wastewater
37	地下水中の硝酸性窒素トータル除去システム 一国内初の長崎県南有馬町での運転事例一	Removal of nitrate nitrogen from groundwater with a combined system of electro dialysis and biological denitrification
46	浸出水及び汚泥中のダイオキシン類処理	Treatment of Dioxins in Leachate and Sludge
53	スラリー供給槽からの均一濃度抜出	Slurry draw-off at a constant concentration from a slurry feed tank
59	振動型膜分離装置の膜表面乱流の直接数値解析	Direct numerical simulation of turbulence flow near the membrane surface of Vibratory Shear Enhanced Processing
67	千葉市中央卸売市場向け 「PABIO MOVER」の納入実績紹介	「PABIO MOVER」 for CHIBA CITY'S CENTRAL WHOLESALE MARKET
72	オンサイト型水素発生装置「HHOG®」の用途と納入 実績	Delivery record of on-site hydrogen generator "HHOG®"
81	TECHNICAL NOTE 「高分子電解質膜への電極触媒の接合技術」	

経営資源としての知的財産



藤本昇特許事務所所長

弁理士 藤 本 昇

Noboru Fujimoto

「ビジネスモデル特許」、「遺伝子特許」、「未利用特許」、「特許訴訟」等、最近のマスコミは毎日のように知的財産に関する記事を掲載しています。このことは正に21世紀は「知的創造時代」であり、また「プロパテント時代」と言われている所以です。最近のアメリカ経済の成長に感化された我が国通産省は、レーガン大統領時代に提出された「ヤングレポート」に基づく「プロパテント政策」が、アメリカ経済の成長を支えていることに鑑み、我が国にも「プロパテント政策」を実行しようとしているのであります。

プロパテント政策とは、正に特許等の知的所有権を重視し、ベンチャー企業等の育成を図る政策であります。一方既存企業においても、「特許を経営資源」として捉え、特許を重要な収益源とする戦略（ポートフォリオ戦略）で、例えばIBMやGEにおいては、正に特許の収益が企業収益の大きなファクターとなっています。

従来我が国の企業では、特許は技術をガードする保護政策の一環として特許を捉え、特許による排他独占権に基づき事業収益を拡大するという考え方がほとんどでありました。

しかるに、上記アメリカ型の特許戦略を基に我が国企業においても、最近では事業収益のみならず特許を利用した実施料収益（ロイヤルティ）を得る戦略が実践され始めたのであります。このことは、正に企業やビジネスに役立つ特許（発明）の開発を目指すことを意味します。

今後は、自社技術を保護するための特許戦略と同時に、その技術が他の分野や用途に利用又は応用できないか、すなわち他社に実施許諾できる範囲まで権利化し、その権利を他社に許諾して実施料収益を得る戦略、すなわち特許によるビジネス戦略も重要であります。

一方、最近の特許権侵害訴訟においては、「被告に30億円の損害賠償支払を命じた」判決が東京地裁で言い渡される等、我が国においても高額訴訟が出現してきましたことは、今後企業の危険管理対策の重要性が増してきたことを意味しています。

21世紀は正に、企業やビジネスに役立つ発明の開発と、生まれた発明の保護・育成と、さらには発明から得られた特許権等の知的財産権の有効活用が重要な課題であり、他方、企業行動の自由なる保証（Freedom Of Action）を如何に確保するか、すなわち他社権利の侵害未然防止対策等の危機管理対策がきわめて重要な課題であります。

エステプロセス®の下水汚泥への適用 —省エネルギーを目的とした 濃縮汚泥処理運転について—



Treatment of Concentrated Sewage
Sludge with S-TE PROCESS®

(技)研究開発部第1研究室
塩田憲 明
Noriaki Shiota
赤司昭
Akira Akashi
長谷川進
Susumu Hasegawa
那須潔
Kiyoshi Nasu

著者らはこれまでに、汚泥減量化プロセスエステプロセス®の下水汚泥への適用結果を一部報告した。本稿では、1998年4月より行っている同プロセスの実規模テスト機を用いた下水汚泥への適用実証試験の経過を報告するとともに、運転条件の最適化の中で、特に高濃縮汚泥を投入した場合の可溶化処理特性、及び、運転コストに与える影響を考察した。投入汚泥濃度を1.5%から3%に上昇させることにより灯油消費量を40%程度削減できた。しかし、濃度を6%にまで上昇させると、曝気動力が大幅に増加してそれに伴う電力費が増加した。一方、投入汚泥濃度を4%として運転したところ、3%汚泥運転時と比較して電力消費量、灯油消費量ともに同等、もしくはそれ以下となることを確認した。

The S-TE PROCESS® is a novel activated sludge process in which the generation of excess sludge is completely reduced. We previously reported the demonstration of its full-scale plant in a sewage treatment plant. This paper describe the result of the recent operating data as well as the examination of the cost-saving operation of the plant. The oil consumption on its operation with concentrated (40 g/L) sludge was decreased by 40 % as compared with that of the low-concentrated sludge (15 g/L) operation. However, the operation with highly concentrated sludge (60 g/L) required more amounts of energy for aeration. Therefore, the operation with the sludge with the concentration of 30-40 g/L is likely economical.

Key Words :

好気性好熱細菌
余剰汚泥
可溶化
活性汚泥法

Thermophilic Aerobic Bacteria
Excess Sludge
Solubilization
Activated Sludge Process

まえがき

下水などの有機性廃水は一般的に活性汚泥法によって処理されているが、この処理では必然的に余剰汚泥が発生するためその処理・処分が大きな問題となっている。我が国では、1997年度の下水汚泥の発生量は約3.5億 m³に達しており、今後も下水道の普及率

向上と高度処理の実施によりさらに増加すると予想される。¹⁾ 現在、余剰汚泥の処理・処分は脱水、焼却のち埋立最終処分されるのが主流であり、汚泥の農地還元や建設資材化などのリサイクルに回る分は30%程度にとどまっている。このような中で汚泥減容化技術の一つとして、汚泥可溶化工程と好気

処理を組み合わせた汚泥減量型活性汚泥法が近年幾つかのメーカーによって開発されている。

著者らが開発した好気性好熱細菌（以下、好熱菌と称す）を用いたエステプロセス[®]は、引き抜いた余剰汚泥を高温好気条件下で生物処理し、その処理汚泥を曝気槽へ循環返送するものである。²⁾ 本技術の基本フローは次のとおりである。

- ① 水処理系から引抜いた汚泥の一部を高温好気条件に保った汚泥可溶化 (Solubilization by thermophilic enzymes を略して S-TE と称す) 槽に投入し、S-TE 槽で増殖した好熱菌の作用によって汚泥の生物分解性を高める。(可溶化工程)。
- ② 可溶化処理後の汚泥を再び反応タンクに返送して生物処理を行うことにより、可溶化汚泥中の有機物の一部が無機化されて一部は再汚泥化される。(無機化工程)
- ③ 以上の工程によって、減量化すべき汚泥量に見合った量の汚泥を可溶化処理するとその分の汚泥減量化が達成される。

通常、S-TE 槽に投入した汚泥量の約 3 分の 1 が可溶化されたのちに反応タンク内で無機化されるため、減量化すべき汚泥量の約 3 倍量を S-TE 槽に投入すれば余剰汚泥をほぼ全量減量できることになる。これまでに、石油化学工場など複数の民間工場廃水を対象にパイロットスケール実証試験を行い、余剰汚泥の完全減量化を達成している。²⁾

1. 汚泥減量化プロセスの最適化

既報³⁾では、エステプロセス[®]で 1.5% に濃縮した下水汚泥を処理できることを報告した。今回はコスト低減に向けて、(1) 高濃縮汚泥の処理、及び、(2) 高効率曝気機の使用、を目的とした装置改良と運転条件の確立を試みた。投入汚泥を濃縮することにより S-TE 槽容積を小さくでき、加温に必要な熱量を低減できる利点がある。また、高効率曝気機を用いることで曝気動力を低減し、排気熱量を抑えることができる。

2. パイロット実証試験

本実証試験は、1998年度の日本下水道事業団共同研究テーマ「好気性好熱細菌による下水汚泥の減量化」として開始し、3年間にわたり実施する予定である。本共同研究は、エステプロセス[®]の下水処理への適用可能性について、余剰汚泥の減量効果と処理水質への影響など基本性能を確認するとともに、経済的な運転条件を確定することを目的としており、群馬県中之条町沢渡水質管理センター（以下、当セ

ンターと称す）の実下水処理施設において実証試験を行っている。

2.1 実証試験装置

実証試験のフローシートを第 1 図に、設備概要を第 1 表に示す。当センターは、オキシデーションディッチ（以下 OD と称する）法を採用しており、処理能力 400 m³/d の横軸ローター型 OD を 1 系列有する。まず、流入下水は微細スクリーンを通過したのち OD に入る。OD では、硝化・脱窒処理を目的とした曝気機の間欠運転がなされている。これまでは、下水処理で生じる余剰汚泥は OD から直接引き抜かれ、多重円板外胴型濃縮機によって濃縮されたのち場外搬出されていた。本実験では、OD からの引抜汚泥を同濃縮機で濃縮し、この濃縮汚泥を可溶化処理するフローを採用した。写真 1 に S-TE 槽の外観を示す。RUN 3、及び、RUN 4 では有効容積 8 m³ のタンクに OHR エアレーターと機械式攪拌機を設置した（タイプ 1）。一方、RUN 5、及び、RUN 6 では有効容積 5.3 m³ のタンクにアスピレーター型曝気攪拌機を設置した（タイプ 2）。当センターには 1 系列の OD しかないため対照系はない。

2.2 運転方法

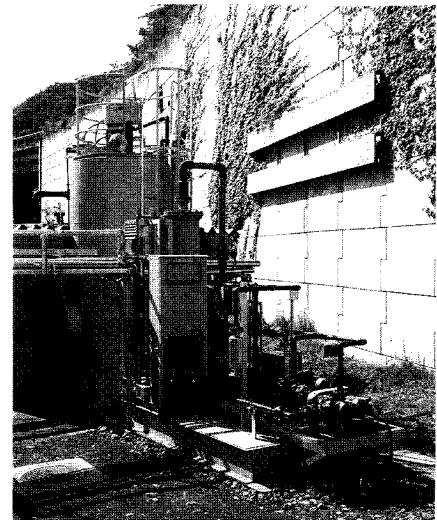
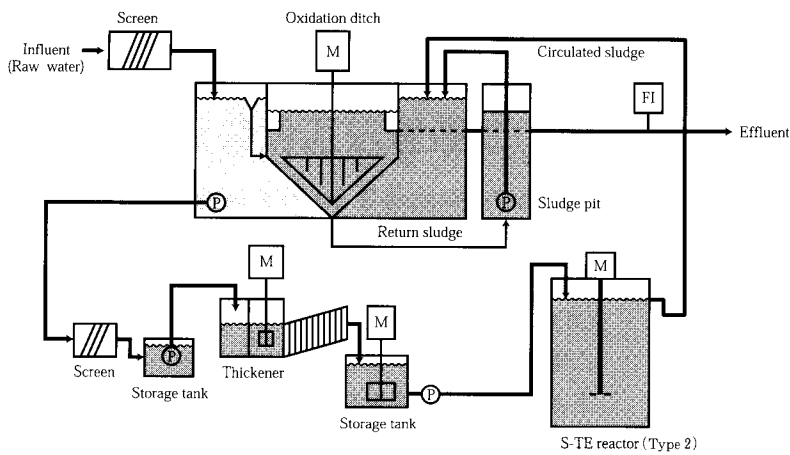
1) 運転計画

実験装置の運転計画を第 2 表に示す。実験では、それまでの当センターの運転方法を踏襲した。基本設定は既報の通り、まず汚泥循環率を設定し、それに見合った汚泥量を S-TE 槽に投入した。ここで汚泥量循環率は、流入下水固型物量に対する S-TE 槽投入固型物量（乾燥重量基準）の倍率と定義し、次式で示される。

$$\begin{aligned} \text{汚泥循環率} &= \text{S-TE 槽投入固型物} / \text{流入固型物量} \\ &= Q_{\text{S-TE}} \cdot C_{\text{S-TE}} / Q \cdot C_{\text{in}} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $Q_{\text{S-TE}}$: S-TE 槽投入汚泥量 (m³/d)
 $C_{\text{S-TE}}$: 被処理汚泥濃度 (mg/L)
 Q : 流入 (流出) 下水量 (m³/d)
 C_{in} : 流入 SS 濃度 (mg/L)

RUN 3 では 1.5% 濃縮汚泥を処理し、汚泥循環率を 3 倍に設定して汚泥減量効果を調査した。一方、RUN 4 以降では RUN 3 での結果を踏まえて汚泥循環率を 4 倍に、S-TE 槽への投入汚泥濃度を 3 ~ 6% に設定した。RUN 7 では、当処理場における余剰汚泥発生量を再度確認するために、汚泥可溶化装置部分を運転せず対照系運転データを収集した。



第1図 パイロットテストフローシート
Fig. 1 Flow Diagram of pilot test plant

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

第1表 装置仕様
Table 1 Specification of the components in the full-scale plant

Item	Specification
Aeration tank	Oxidation ditch, 4 200 mm ^W × 3 000 mm ^D , 400 m ³
Aerator	Mechanical surface aerator with a horizontal-axis rotor
Clarifier	6 600 mm ^F × 3 000 mm ^D
Thickener	Screw pressing thickener with stainless steel screen, 1-3 m ³ /h
Sludge storage tank	1 200 mm ^W × 1 000 mm ^L × 700 mm ^H
S-TE reactor	Type 1; 1 500 mm ^F × 5 000 mm ^H Type 2; 1 500 mm ^F × 3 500 mm ^H
Aerator of S-TE reactor	Type 1; OHR aerator + agitator Type 2; Aspirating aerator
Boiler	Oil boiler, 100 kg/h, 53 000 kcal/h

第2表 運転計画
Table 2 Operating conditions

	RUN 3	RUN 4	RUN 5	RUN 6	RUN 7**	RUN 8
	17 Nov. '98 -23 June '99	24 June -20 Sep.	21 Sep. -15 Dec.	16 Dec. - 14 Feb. '00	14 Feb. -30 Mar.	31 Mar. -14 June
% of the sludge decomposed	100	100	100	100	0	70
Circulating ratio*	3	4	4	4	---	3
Concentration of the sludge to be treated (g/L)	15	30	60	40	---	40
Temperature (°C)	65				---	65
Influent rate (m ³ /d)	220-270					
MLSS (mg/L)	3 000-4 000					

*Qs/Q of influent SS. **No operation of the S-TE reactor.

一方、RUN 8 では RUN 6 までの結果を踏まえて、70% 汚泥減量化を行いつつ汚泥を一部引き抜いて OD の MLSS を一定に保つ運転を行った。

各 RUN における余剰汚泥の減量効果を確認するために、汚泥発生量から汚泥減量化率を算出して評価した。汚泥発生量は OD 内 MLSS 濃度の変動を考慮して、次式で算出した。

$$\begin{aligned} \text{汚泥発生量} &= \text{余剰汚泥引抜量} + \text{MLSS 変動量} \\ &= Q_{\text{ex}} \cdot X + V \cdot \Delta X \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 Q_{ex} : 余剰汚泥引抜流量 (m^3/d)
 X : MLSS 濃度 (mg/L)
 V : 反応タンク容量 (m^3)
 ΔX : MLSS 濃度の変化 (mg/L)

OD の MLSS 濃度は 3 000~4 000 mg/L を目標に設定した。

2) 装置制御

濃縮汚泥貯留槽から汚泥移送ポンプを使って濃縮汚泥を S-TE 槽に投入し、一定の槽内液位でオーバーフローした処理汚泥を全量 OD に返送した。また、反応槽での液位を変化させることにより滞留時間を

1~2 日に調整した。S-TE 槽は蒸気加温で 65 ± 2 °C に保ち、また通気を行い好気条件を保った。

2.3 分析方法

分析サンプルについて、RUN 4 以降の原水、処理水の採水は自動サンプラーによるコンポジットサンプルとした。RUN 3 については、原水、処理水の採水はスポットサンプルとし、後日、コンポジットサンプル法との補正係数を算出してこれに乗じた補正值を採用した。汚泥はスポットサンプルとした。一般的な水質項目の分析は全て下水試験方法に準じて行い、溶解性成分は 0.45 μm のフィルター濾液を分析した。⁵⁾

3. 実験結果

3.1 運転状況

第 3 表に運転経過を示す。投入汚泥濃度についてはほぼ運転計画通りとなった。

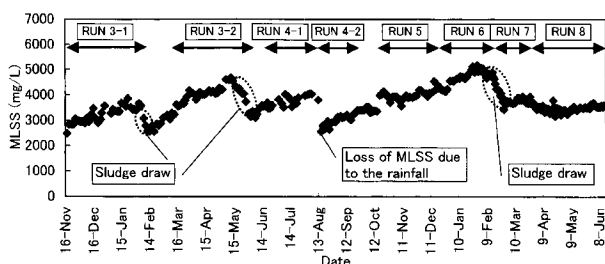
MLSS 濃度については、RUN 3-1、及び RUN 4 から RUN 6 まで、汚泥の引き抜きを行わなかった場合、1 日当たり 10 mg/L 前後の上昇傾向が見られた(第 2 図)。RUN 7 では、上昇した MLSS 濃度を一旦 3 500 mg/L 程度まで低下させたのち一定に保ち、対照系の運転を実施した。RUN 8 では、発

第 3 表 運転状況

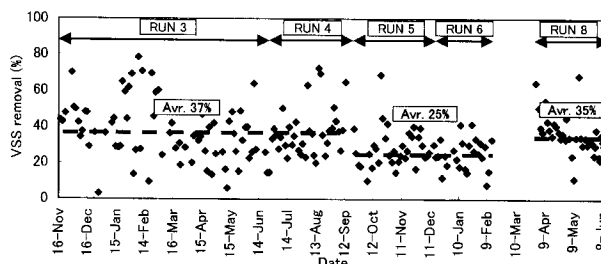
Table 3 The result of the operation

	RUN 3	RUN 4	RUN 5	RUN 6	RUN 7	RUN 8
Influent (m^3/d)	237 205-284	312 244-624	260 231-450	250 213-283	247 201-309	261 209-344
Influent SS (mg/L)	108 39-346	98 25-247	108 55-158	128 66-358	104 54-145	117 32-362
MLSS (mg/L)	3 520 2 480-4 680	3 410 2 560-4 050	3 810 3 300-4 200	4 755 4 130-5 170	3 930 3 430-4 890	3 480 3 260-3 780
Concentration of the sludge to be treated (g/L)	17 4-30	32 14-48	59 34-88	41 31-56	—	42 30-50
HRT of S-TE reactor (d)	1.3	1.7	1.5	1.1	—	2.5

Upper: average Lower: range



第 2 図 反応タンク MLSS の推移
 Fig. 2 Daily MLSS in OD



第 3 図 VSS 可溶化率の推移
 Fig. 3 Daily VSS removal on sludge solubilization

生污泥量のうち一部污泥の引き抜きを行いつつ MLSS 濃度を3500 mg/L 前後に保った。RUN 3-1 終了時、及び、RUN 3-2 運転中に装置故障が起きたため余剰污泥引き抜きを実施した。また、RUN 4-1 終了時には降雨により一部 SS が処理水中に流出した。

污泥可溶化の指標として、可溶化処理前後の VSS 除去率（以下、污泥可溶化率と称す）を算出した。第 3 図に污泥可溶化率の推移を示す。各 RUN ごとに見ると、RUN 3、及び、RUN 4 ではいずれも平均 37% であったのに対し、RUN 5、及び、RUN 6 では平均 25% 程度に低下した。原因としては、RUN 5 で 6% という高濃度の污泥を処理したために好気条件を保てなかったことが考えられ、RUN 6 においてもその影響が残っていた可能性が高い。RUN 7 で污泥引き抜きを実施して以降、RUN 8 では再び污泥可溶化率は平均 35% に回復している。

3.2 污泥収支

第 4 表に各 RUN における污泥収支を示す。污泥収支は各 RUN における安定運転期間を選び、その期間についての収支を示した。OD 内 MLSS 変化量は第 2 図の MLSS 濃度の推移から、また、積算流入 SS 量と積算余剰污泥発生量は第 4 図から各 RUN における傾向が読み取れる。RUN 3-1 では、流入 SS 量が 116 g/m³ であり、発生污泥量は 17.1 g/m³ であることから、流入 SS に対する余剰污泥減量化率は $(116 - 17.1) \div 116 \times 100 = 85\%$ と計算された。またこの時の污泥循環率は $333 \div 116 = 2.9$ となっ

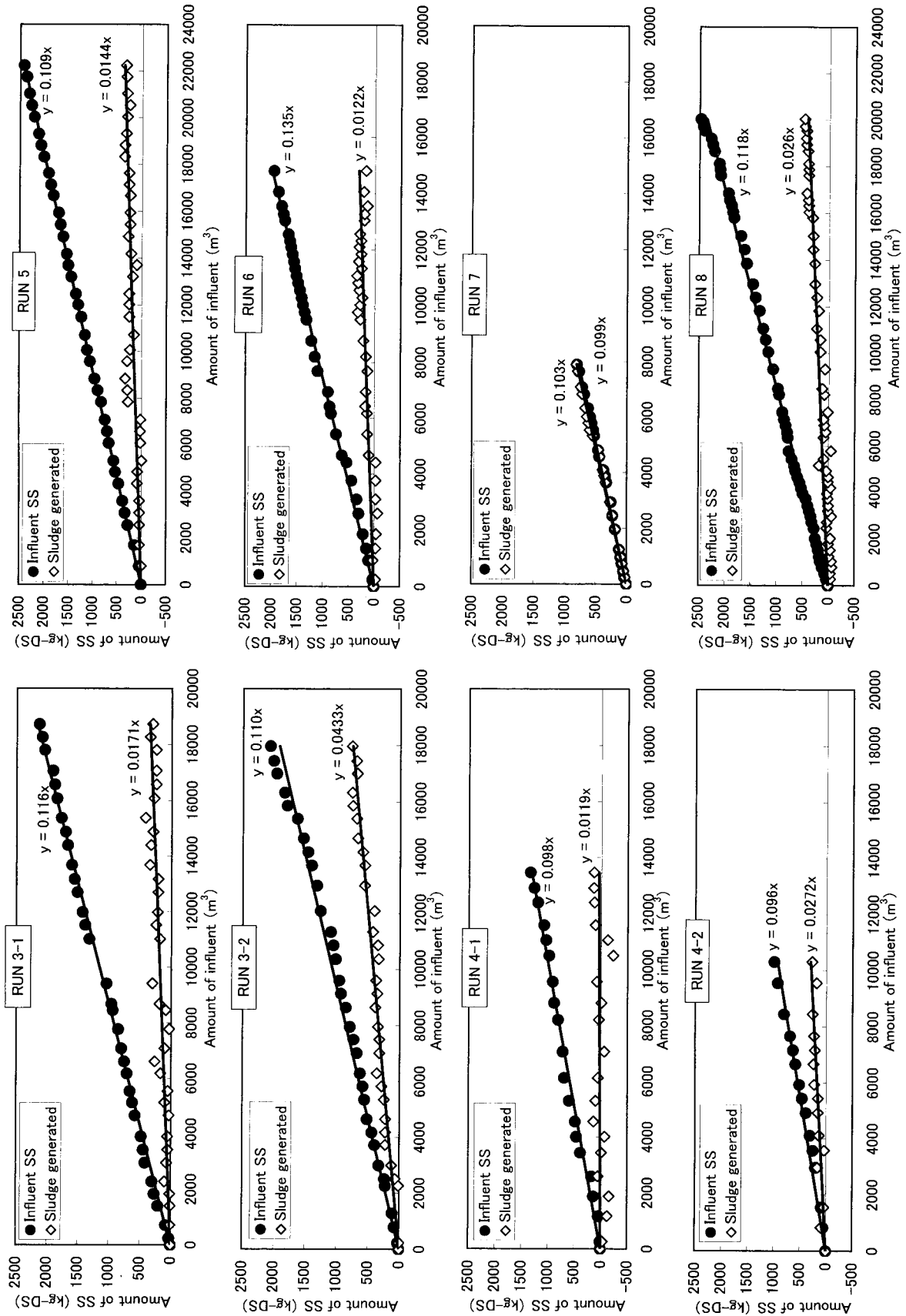
た。同様に、各 RUN について污泥循環率と余剰污泥減量化率を算出した。

RUN 3 では余剰污泥を系外に引き抜かない運転を目標としたが、RUN 3-2 では濃縮污泥濃度が安定しなかったことと装置トラブルが起きたために污泥を一部引き抜きながら運転した。RUN 4 から RUN 6 では、污泥の引き抜きを行わずに、かつ、高度濃縮污泥を処理する運転を行った。その際、RUN 3 以前の運転結果から污泥循環率 3 では完全減量化が達成できないと判断し、RUN 4 以降では污泥循環率を 4 に設定した。RUN 5 ではそれ以前と比較して特に循環率が高くなった。RUN 3 から RUN 6 では全量減量を目標としたが、RUN 3-2 を除いて污泥循環率が 2.9~5.5 の条件で余剰污泥減量化率は 72~91% となった。ここで処理水として流出した分も発生污泥に含めた場合、余剰污泥減量化率は 69~81% となった。ちなみに、RUN 7 の結果から、本処理場における余剰污泥発生量は流入水量 1 m³ 当たり 0.1 g となり、流入 SS に対する污泥転換率はほぼ 1 であった。

一方 RUN 6 までの結果を踏まえて RUN 8 では、OD の MLSS 上昇分に相当する污泥量（流入 SS 量に対して約 20%）を引き抜きつつ、OD の MLSS 濃度が一定になる条件で運転した。その結果、污泥循環率が 2.5 の時 MLSS 濃度が一定となり、この時の污泥減量化率は 78% であった。今後は 20% であった污泥引抜き量をできるだけ少なくできる運転条件を確立する予定である。

第 4 表 污泥収支
Table 4 Mass balance

	RUN 3-1 11/17-2/5	RUN 3-2 3/14-5/28	RUN 4-1 6/24-8/6	RUN 4-2 8/17-9/20	RUN 5 9/20-12/15	RUN 6 12/16-2/14	RUN 7 2/27-3/30	RUN 8 3/31-6/14
(1) Operating period (d)	80	75	43	35	86	60	32	76
(2) Total influent (m ³)	18 733	17 976	13 454	10 310	22 249	14 805	7 892	20 040
(3) Influent SS (g/m ³)	116	110	98	96	109	135	99	118
(4) MLSS in A-tank (mg/L) Start:	2 800	3 600	3 650	2 550	3 300	4 300	3 700	3 600
End:	3 600	3 750	4 050	3 250	4 100	4 750	3 700	3 600
(5) Accumulated SS in A-tank (g/m ³) = $\int (4) \times 400 \text{ m}^3 / (1)$	17.1	3.3	11.9	27.2	14.4	12.2	0	0
(6) Effluent SS (g/m ³)	8	11	14	3	6	17	9	7
(7) Sludge drawn (g/m ³)	0	40	0	0	0	0	103	26
(8) Excess sludge generated (g/m ³) = (5) + (7)	17.1	43.3	11.9	27.2	14.4	12.2	103	26
(9) Sludge decomposed (g/m ³) = (3) - (8)	98.9	66.7	86.1	68.8	94.6	122.8	0	92
(10) Inlet SS of S-TE reactor (g/m ³)	333	248	315	445	597	626	—	292
(11) Circulating ratio = (10)/(3)	2.9	2.3	3.2	4.6	5.5	4.6	—	2.5
(12) % of sludge decomposed (%) = (9)/(3) × 100	85	61	88	72	87	91	—	78



第4図 積算流入SS量と積算余剰汚泥量(処理水流出SS分を除く)
Fig. 4 Amount of sludge generated

3.3 処理水質

第5表に、各RUNの処理水質(BOD, COD_{Mn}, TOC, SS, T-N, T-P, 色度)を示す。

T-BODは15 mg/L程度を示すこともあったが、S-BODは5 mg/Lを越えることはなかった。このことは、T-BODの上昇が処理水とともに流出するSSに起因すると言える。

T-COD_{Mn}は総じて高くなり、特に低水温時には20 mg/L前後になった。T-COD_{Mn}に占めるS-COD_{Mn}が高く、通常は引抜汚泥とともに除去されていた難分解性物質が流出していることが考えられる。

汚泥循環率を上昇させるにつれてSS濃度は上昇したものの、20 mg/Lを越えることはほとんどなかった。処理水SSが上昇する原因には、汚泥フロックが細かくなり、微細なSSが流出していることが挙げられる。

処理水T-Nは冬場の低水温時に10 mg/Lを越えた点があったが、これはNH₄-NやNO_x-Nが十分低いことから、処理水SSに由来するものと推察される。

以上のように、水質項目のうちBOD, COD_{Mn}, TOC, T-Nについては、その悪化の原因には処理水SSとの関連が見られた。

3.4 ユーティリティ

第6表に各RUNにおける減量汚泥量あたりのユーティリティを示す。灯油消費量は、蒸気配管などか

らの放散熱やボイラブローに伴う損熱を含む。電力量は、攪拌機、汚泥移送ポンプ、ボイラー、脱臭用ブローを含む。また、RUN3とRUN4については上記に加えて散気用ブローと汚泥循環ポンプも電力量に含む。

RUN3とRUN4を比較すると、投入汚泥を1.5%から3%まで濃縮することにより灯油消費量、電力消費量ともに削減できた。汚泥昇温に必要な熱量の差は気温、水温に影響を受けるが、それを加味しても十分削減効果はあると考えられる。

RUN5では5.5という高い汚泥循環率で運転したために灯油、電力ともに消費量は増加した。特に電力消費量の増加は、6%の場合顕著であった。これは、高濃度汚泥の処理では酸素溶解率が極端に低下するため、酸素供給に多大な動力を要したためである。

投入汚泥濃度を4%に設定したRUN6とRUN8では、消費電力量、灯油消費量ともに3%汚泥運転時と同程度かそれ以下に抑えることができた。

汚泥濃縮の際に用いるポリマーは、目標とする汚泥濃度によって対SS当たり1%前後添加した。減量汚泥あたりに換算したポリマー消費量は0.025~0.1 kg/kg-DSであった。

次の計算条件で熱交換器を用いて熱回収した場合の灯油消費量を算出した。

第5表 処理水質

Table 5 Quality of treated water

	RUN 3-1	RUN 3-2	RUN 4	RUN 5	RUN 6	RUN 7	RUN 8
Effluent temp. (°C)	11.4 9.5-15	14.3 9.0-20.0	24.1 20.0-26.5	17.1 12.8-22.5	10.9 8.2-12.5	10.7 9.0-14.2	17.4 12.0-22.2
T-BOD (mg/L)	9.0 8.4-10.2	12.6 7.8-24.7	5.7 2.0-12.7	4.8 2.0-7.4	13.5 4.1-23	6.6 3.9-10.2	6.5 4.2-11.2
S-BOD (mg/L)	4.0 2.0-5.1	5.1 3.6-6.5	2.3 2.0-2.8	2.3 2.0-4.1	4.4 2.0-12.6	2.1 2.0-2.8	2.4 2.0-5.0
T-COD _{Mn} (mg/L)	19.5 16.4-22.8	20.3 16.3-29.7	12.6 7.9-16.7	19.2 9.3-29.2	25.6 19.5-32.6	13.9 9.7-21.7	14.3 10.5-18.7
S-COD _{Mn} (mg/L)	14.9 12.7-19.8	17.1 12.5-19.5	13.6 12.3-14.8	15.8 9.1-29.2	18.7 15.3-27.7	10.0 8.1-12.4	12.1 7.4-15.0
T-TOC (mg/L)	13.5 8.8-19.5	14.9 7.7-30.0	8.1 4.8-13.4	11.1 2.8-17.5	17.0 9.7-27.3	6.3 3.0-9.8	9.0 7-11.5
SS (mg/L)	10.0 0.5-65	10.6 3.0-36	5.1 0.4-17.5	8.8 0.6-32	21.5 6.8-41	9.3 4.9-22	6.9 2.3-15
T-N (mg/L)	5.5 2.0-9.4	9.5 4.0-16.1	2.4 1.7-3.9	4.7 2.7-7.4	9.7 4.9-18.4	2.8 1.7-7	3.5 1.8-7.6
T-N removal (%)	81 71-91	53 10-83	88 79-95	82 68-89	58 35-78	87 70-93	87 72-93
T-P (mg/L)	1.9 1.3-2.7	1.7 0.7-2.1	1.3 0.6-3.1	2.7 0.4-3.3	2.1 1.4-3.8	0.5 0.29-0.68	1.8 1.4-2.6
Color (degree)	—	—	25 14-32	39 20-64	54 40-64	32 32	37 32-48

Upper: average, Lower: range

第 6 表 ユーティリティ
Table 6 Utility

RUN	Concentration of the sludge to be treated (g/L)	Circulating ratio (-)	Type of aeration	Electricity (kw/kg-DS)	Oil (L/kg-DS)	Polymer (kg/kg-DS)
3	15	2.9, 2.3	Defuser + agitator	3.9	2.4	0.05
4	30	3.2, 4.6	Defuser + agitator	2.3	1.4	0.07
5	60	5.5	aspirator	5.3	1.4	0.10
6	40	4.6	aspirator	2.4	1.5	0.06
8	40	2.5	aspirator	2.0	1.0	0.025

減量化汚泥量 (RUN 6) : 25.9 kg-DS/d
 可溶化槽投入汚泥量 (RUN 6) : 3.83 m³/d
 灯油消費量 (RUN 6) : 1.5 L/kg-DS
 ボイラー効率 : 70 %
 灯油の発熱量 : 10 000 kcal/L
 熱交換器の熱回収率 : 67 %

10 000 kcal/L × 0.7
 = 179 000 kcal/d

仮に、処理汚泥の熱を 67 % 回収できる熱交換器を用いて RUN 6 を運転したとすると、必要な灯油量 W は次式より求められる。

S-TE 槽内の全エネルギーは変化の前後において一定であることからの熱収支は次の式で表される。

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 - Q_6 + Q_7 \quad (3)$$

ここで、 Q_1 : 投入汚泥持込熱量 (kcal/d)
 Q_2 : ボイラー供給熱量 (kcal/d)
 Q_3 : 給気熱量 (kcal/d)
 Q_4 : 排気熱量 (kcal/d)
 Q_5 : 放散熱量 (kcal/d)
 Q_6 : 発酵熱量 (kcal/d)
 Q_7 : 処理汚泥持出熱量 (kcal/d)

このとき、熱回収により値の変化しない $Q_4 + Q_5 - Q_6 - Q_3 = q$ (kcal/d) と表すと、

$$q = Q_1 - Q_7 + Q_2 \quad (4)$$

となる。

熱交換器なしで運転した RUN 6 では、

$$q = 3\,830 \text{ L/d} \times 1 \text{ kcal/L} \cdot ^\circ\text{C} \times 15^\circ\text{C} - 3\,830 \text{ L/d} \times 1 \text{ kcal/L} \cdot ^\circ\text{C} \times 65^\circ\text{C} + 1.0 \text{ L/kg} \times 25.9 \text{ kg-DS/d} \times$$

$$q = 179\,000 \text{ kcal} = 3\,830 \text{ L/d} \times 1 \text{ kcal/L} \cdot ^\circ\text{C} \times 45^\circ\text{C} - 3\,830 \text{ L/d} \times 1 \text{ kcal/L} \cdot ^\circ\text{C} \times 65^\circ\text{C} + X \times 25.9 \text{ kg-DS/d} \times 10\,000 \text{ kcal/L} \times 0.7$$

$$W = (179\,000 \text{ kcal} + 3\,830 \text{ L/d} \times 1 \text{ kcal/L} \cdot ^\circ\text{C} \times 65^\circ\text{C} - 3\,830 \text{ L/d} \times 1 \text{ kcal/L} \cdot ^\circ\text{C} \times 45^\circ\text{C}) \div (25.9 \text{ kg-DS/d} \times 10\,000 \text{ kcal/L} \times 0.7)$$

よって、 $W = 1.0 \text{ L/kg-DS}$ となり、灯油消費量を 33 % 減少できる計算となる。以上のように、ユーティリティについてはまだ改善の余地があり、現在運転コスト削減に鋭意取り組んでいる。

3.5 投入汚泥の高濃度化に関する考察

RUN 5 の運転を開始するに当たり、投入汚泥濃度を 6 % に上昇させた場合の、汚泥可溶化に必要な酸素量を試算した。その際総括酸素移動容量係数 (K_{La}) の補正係数である α を、通常の反応タンクエアレーション装置での必要酸素量計算に用いる値の半分である 0.5 と仮定して算出した。実験前の試算では、アスピレーター型曝気機は必要酸素量に対して 5 倍以上の余裕があり、十分適用できると判断した。ところが、RUN 5 では S-TE 槽の ORP が大きく負の値になり、好熱菌の活性を維持するのが

困難な状態になった。

そこで、ORP 低下の原因が汚泥濃度上昇による粘度上昇と、それに伴う K_{La} の低下と推測し、 α 値を再度室内実験にて測定した。6%汚泥投入時の S-TE 槽内汚泥濃度は可溶化の進行により 4%程度と考えられるが、清水に比べて粘度は約300倍も上昇し、 α 値も0.1~0.2と予想を大きく下回る値であった。つまり、6%汚泥を処理する場合に設置したアスピレーター型曝気機の酸素供給能力は辛うじて満たすものの、必要酸素量を十分供給できるだけの余裕はないとの結論が得られた。

一方、減量化汚泥当たりの消費電力量からこれ以上の曝気機能力上昇は運転コストの上昇を招くため、現状では6%汚泥の処理は困難であり、3~4%濃縮汚泥の処理が現実的であると考ええる。

む す び

これまで約2年にわたり、エステプロセス®のOD法への適用実証試験を行った。その結果、現在までに次の知見が得られた。

- (1) 汚泥循環率2.5で発生汚泥量の78%を減量化しつつ安定運転でき、本プロセスによる汚泥減量効果を確認した。
- (2) 処理水質は、おおむね、BODは15 mg/L以下、

COD_{Mn}は20 mg/L以下、SSは20 mg/L以下、T-Nは10 mg/L以下であった。

- (3) 投入汚泥を濃縮することによりユーティリティーを削減できるものの、現状では6%まで濃縮した場合通気量が増加するため、3~4%の汚泥処理が最適である。

今後、本プロセスの信頼性・安定性を高めるために、①余剰汚泥発生量をより削減できる運転条件の把握、②低水温期の安定運転、③処理水質の向上、④ユーティリティーの削減、に取り組む所存である。

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

[参考文献]

- 1) 社)日本下水道協会編、下水道統計(平成9年度版)
- 2) 桂健治ほか：水環境学会誌、Vol. 21, No. 6 (1998), p. 360
- 3) 長谷川進ほか：神鋼パンテック技報 Vol. 41, No. 2 (1998), p. 2
- 4) 塩田憲明ほか：神鋼パンテック技報 Vol. 43, No. 1 (1999), p. 10
- 5) 社)日本下水道協会編、下水試験方法(1997年度版)

連絡先

塩田 憲明
(農学博士) 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 n.shiota@pantec.co.jp

赤司 昭
(医学博士) 技術開発本部
研究開発部
第1研究室
主任研究員
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail a.akashi@pantec.co.jp

長谷川 進
(工学博士, 技術士・水道部門) 技術開発本部
研究開発部
第1研究室
主任研究員
TEL 078-992-6525
FAX 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
TEL 078-992-6525
FAX 078-992-6504
E-mail k.nasu@pantec.co.jp

浸出水副生塩リサイクル技術の開発 (その2)

The development of recycling salts from concentrated landfill leachate.



(技)研究開発部第3研究室
中 井 寛
Hiroshi Nakai
試作センター兼(気)資源再生室
新 開 敏 雄
Toshio Shinkai

最終処分場の浸出水を逆浸透膜処理装置を用いて処理し、副生する濃縮水に含まれる塩類を精製し、リサイクル資源の一つとして工業塩を得る方法が考えられる。

この技術確立を目指し、実機規模の実証装置を製作し、前報にて模擬濃縮水による装置特性等を報告した。

本報では上記に続いて、実際の浸出水から得られた濃縮水より精製塩を製造して、この精製塩に含まれる DXNs および TOC の分解実験を行ったので紹介する。

As one of the solutions for high salinity concentrate generated from RO membrane treatment of landfill leachate, Recycling salts for industrial use is expected by society to be accomplished.

We fabricated the testing facilities and previously reported the results of pre-test with substitute liquid.

This paper reports the results of decomposing of DXNs and TOC in the refined salts with the testing facilities.

Key Words :

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

まえがき

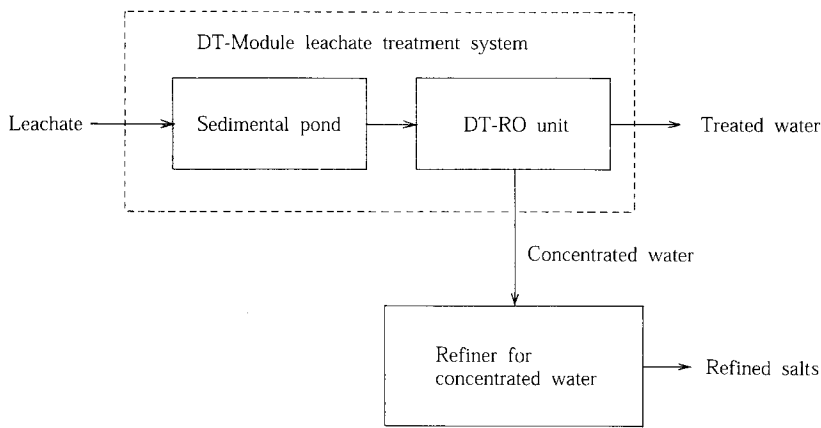
最終処分場の浸出水を逆浸透膜装置 (DT モジュールシステム) にて処理する場合、副生する濃縮水を蒸発乾燥後、更に加熱精製して工業塩としてリサイクルする処理法が考えられる。

このプロセスのフローを第1図に示す。

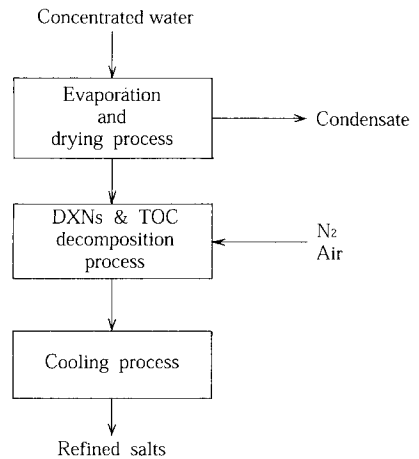
この場合、工業塩は用途により要求される品質に

違いがあるものの、DXNs 及び TOC 等の分解除去の必要性が高い。

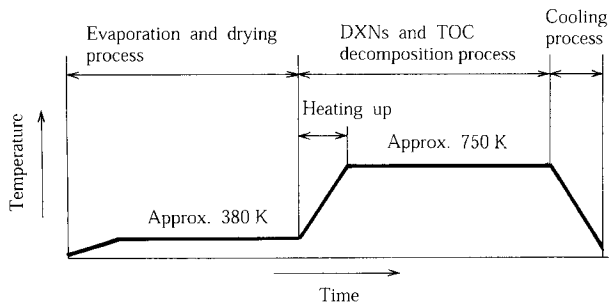
前述に対処すべく DXNs の分解に関しては、加熱還元分解法 (ハーゲンマイヤー法)、TOC の分解は高温酸化分解法にて処理し、この副生塩をリサイクルする技術の開発¹⁾を行っており、前報にて実機規模の実証装置の概要と工業塩溶液による模擬濃縮



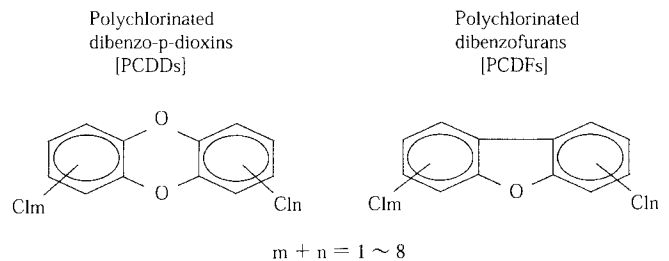
第1図 工業塩回収フロー
Fig. 1 Flow diagram of salt-recovery system



第2図 工程図
Fig. 2 Process flow



第3図 温度変化
Fig. 3 Schematic temperature mode for the contents



第4図 DXNs (ダイオキシン類)
Fig. 4 Dioxins

水運転結果を報告した。²⁾

本報はこの実証装置にて、実濃縮水を用いて蒸発乾燥、加熱分解、冷却の各工程の運転を行い精製塩を製造した結果を報告する。

1. 処理方法

第2図は、濃縮水から精製塩を得るための工程図である。

また、一連の工程に於ける概念的な内容物の温度変化を第3図に示す。

2. 処理原理

DXNsを分解するハーゲンマイヤー法とは、DXNs等のポリハロゲン化合物で汚染された対象物を触媒の存在下でかつ酸素欠乏条件下で加熱し、そのポリハロゲン化合物を分解するものである。

本報では、毒性の異性体を持つポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)をDXNsと呼び、これらを対象として取り扱った。

第4図にこのDXNsの化学構造を示す。

一般にDXNs等は873 K以下では熱的に安定しており、熱的に分解を確実にし無毒化を図るためには、1473 Kないし1673 Kの高温が必要であると言われているが、ハーゲンマイヤー法では、触媒の存在下で還元性雰囲気のもと、これらの汚染物を比較的低温の加熱温度(473 K~823 K)で分解を図ることを特長としている。

ハーゲンマイヤー法の実装置への適用例としては、焼却場の飛灰処理が一般に知られている。

今回の実証実験ではこのハーゲンマイヤー法を浸出水の副生塩処理に適用するもので塩成分に含まれるNa, K, Mg, Caなどが触媒として作用しDXNsの分解を促進すると考えられる。

3. 実証装置

実証装置は、横型円筒密閉式の加熱精製器を主機器とし、熱風発生器・排ガス処理設備・温度調節設備等を備えたものである。

4. 実験

4.1 実験目的

本実験は実濃縮水より精製塩を製造し、この精製

塩中に含まれる DXNs 及び TOC の分解性能を検証した。

4.2 実験方法

実験には次の濃縮水を用い、加熱精製器への仕込みから精製塩の取り出しまでの一連の操作を行い、この精製塩中の DXNs 及び TOC の分析を行った。

1) 濃縮水

実際の最終処分場の DT モジュールシステム浸出水処理設備より採取した濃縮水を用いた。

現状の濃縮水の塩分濃度は10%以下であるが、DT モジュールシステム装置の今後の展開を考慮し、塩分濃度を15%に調整して使用した。

第1表に実験に使用した濃縮水の主要成分を示す。

なお、Ca 及び Mg 等の特定成分を除去しユーザーニーズに合った工業塩を得るには既存技術を附加することで可能であるため、本実験は特定成分未除去の濃縮水を使用し、DXNs 及び TOC の分解性能の確認に重点を置いた。

2) DXNs 濃度

実濃縮水中の DXNs 含有量は比較的lowく、かつ、サイトによってはばらつきがあると考えられるが、今回の実験においては1) 項の濃縮水濃度における DXNs 初期濃度を1650 pg-TEQ/L に外添して用いた。

3) 運転方案

この濃縮水を処理容器に適時注入し、常圧にて蒸発乾燥して固相の副生塩(乾燥塩)を製造後、更に所定の内容物温度まで昇温し、同時に N₂ を注入して還元性雰囲気(酸素濃度1%以下)を維持して DXNs 分解を行った。

一般的なハーゲンマイヤー法の適用例やハードの熱的または機械的性能より見て3種類の分解温度(623 K, 673 K 及び723 K)を選択し、各々の処理時間を90分として実験を行った。

引き続き、これらの温度を維持しながら、N₂ ガスに替わり空気を注入して酸素を供給し高温酸化分解法等にて TOC の分解を行った。

この処理を90分行った後、加熱バーナーを停止し、急冷する冷却工程を30分を行い、精製塩の品温が473 K 以下になったことを確認して精製塩の製造完了とした。

4) サンプルング

精製塩中の DXNs 及び TOC の分解性能を確認のため、DXNs 分解工程から冷却工程までの加熱精製器内の下記の精製塩等のサンプルを採取し分析を行った。

乾燥工程終了時点の塩; 1点/1 RUN 当たり
分解工程の精製塩; 7点/1 RUN 当たり
最終の精製塩; 1点/1 RUN 当たり

第1表 濃縮水の水質分析
Table 1 Water analysis of concentrate

Parameter	Units	Concentrate
pH		9.3
Electric conductivity	μS/cm, 25°C	185 000
Ca hardness	mg/L as CaCO ₃	35 900
Mg hardness	mg/L as CaCO ₃	5 500
COD Mn	mg/L	325
Chloride	mg/L	91 800
SO ₄ ²⁻	mg/L	428
PO ₄ ³⁻	mg/L	< 100
SiO ₂	mg/L	0.890
Mn	mg/L	20.0
Fe	mg/L	30.4
Al	mg/L	36.3
Na	mg/L	37 700
K	mg/L	20 000
Evaporation residue	mg/L	186 000
Suspended matter	mg/L	2 550

5. 実験結果と考察

5.1 実濃縮水運転

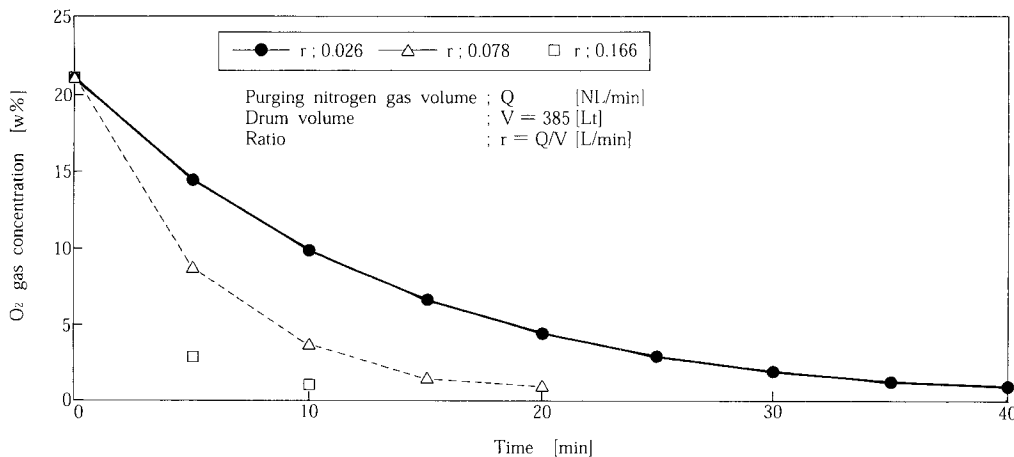
前報にて、工業塩より調合した模擬濃縮水を使った当実証装置の運転特性等を報告した。

本実験では、上記に替わり実濃縮水を使用した場合の運転状況等の確認を行った。

ハーゲンマイヤー法による DXNs の分解は加熱精製器内部を還元性雰囲気を保つ必要がある。

第 5 図は、当実験運転中の加熱精製器内に室温の N₂ ガスを供給した時の排ガス出口における酸素濃度を示す。

処理操作上では、実濃縮水は蒸発乾燥工程で気泡の発生及び突沸等による内容液または飛沫の排ガスライン等への混入や、蒸発乾燥工程終期の乾燥塩の処理容器内面及びスクレーパーへの固着現象があったが、何れも運転操作にて回避出来ることを確認した。



第 5 図 酸素濃度変化

Fig. 5 Relationship between purging time of N₂ gas and O₂ gas concentration

第 2 表 総括熱伝達係数

Table 2 Overall coefficient of heat transfer

Unit; W/m ² · K			
Evaporation and drying process		Heating up section in DXNs decomposition process	Cooling process
Sensible heat for liquid	Evaporation		
74	67	74	74

5.2 伝熱性能

第 2 表に本実証装置の実濃縮水による熱的性能を示す。

本実験条件時の測定値から算定した各処理工程の総括熱伝達係数 U は、67 W/m² · K ~ 74 W/m² · K となった。

5.3 DXNs の分解

第 6 図及び第 3 表は、乾燥塩中に含まれる DXNs 量 (TEQ ベース) を基準に、3 種類の分解温度における処理時間毎の精製塩中の DXNs 分解率を示す。

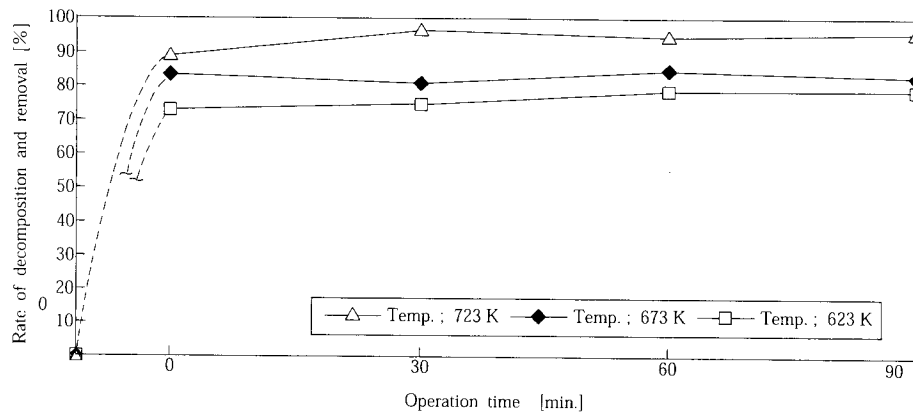
この乾燥塩とは、大気圧下で品種が 473 K まで加熱された固相の副生塩を意味する。

処理時間の起点 (0 分) は、乾燥塩が所定の分解温度に到達した時点を示す。

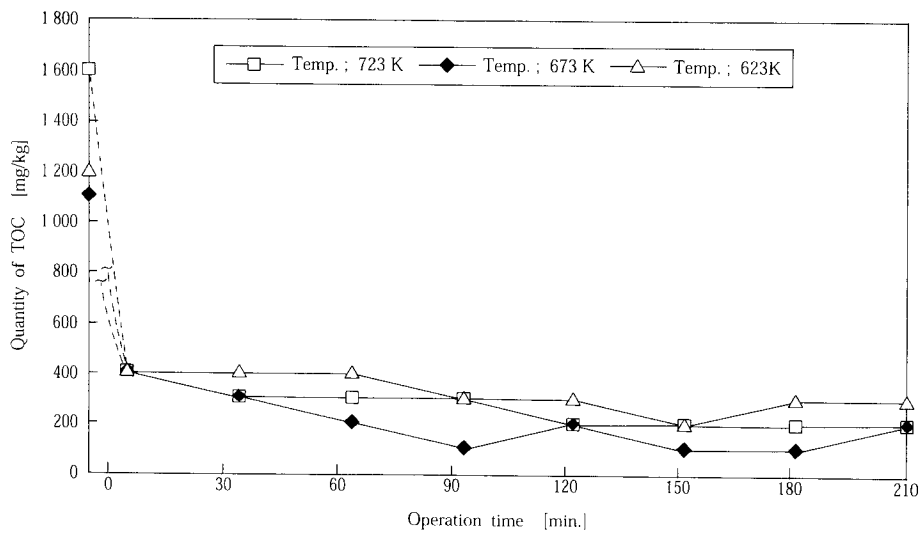
以後、経過時間が 30 分、60 分、90 分の値を示す。分解率を下記に示す。

第3表 精製塩のDXNs
Table 3 DXNs in refined salts

Decomposition Temperature	Dried salts (pg-TEQ/g)	Operation time			
		0 min.	30 min.	60 min.	90 min.
		(pg-TEQ/g / Decomposition rate (%))			
623K	16	4.4 / 73	4.1 / 74	3.5 / 78	3.4 / 79
673K	12	2.0 / 83	2.4 / 80	1.9 / 84	2.1 / 83
723K	16	1.8 / 89	0.6 / 96	0.9 / 94	0.7 / 96



第6図 DXNs分解率
Fig. 6 Relationship between rate of decomposition and removal for DXNs and operation time



第7図 精製塩中のTOC分解
Fig. 7 Relationship between quantity of TOC and operation time

分解率 (%)

$$= \frac{(\text{乾燥塩の DXNs 量} - \text{精製塩の DXNs 量})}{\text{乾燥塩の DXNs 量}}$$

×100

第6図によれば分解温度到達時点で分解率は高いレベルに達しており、時間経過に伴う変化は少ない結果になっている。

これより、DXNsの分解は初期段階で短時間のうちに進行し、かつ、処理時間への依存性があまり強くないといえる。

また、処理温度が高温ほど高い分解率を示している。

分解温度到達後、処理時間としては、30分程度で分解工程は終了すると言える。

5.4 TOCの分解

前項に引き続き同一の温度を維持しN₂の代わりに空気を注入してTOCの分解を行った。

第7図は、乾燥塩からの一連の工程をへて最終の精製塩までのTOC分解状況を示す。

処理時間とは、DXNs分解温度到達時点からの経過時間を示し、処理時間が90分までをDXNs分解工程、180分までをTOC分解工程を意味し、最後の30分は冷却工程を示す。

還元性雰囲気下であるDXNs分解工程で、精製塩に含まれるTOC成分の減少が見られるが、精製塩が黒灰色となった。

これは、低沸点TOC成分の揮散や残存する処理容器内の微量酸素又はTOC成分に包含する分子内酸素によって酸化が進行し、一部炭化したものと考えられる。

DXNs分解工程と同じ分解温度を維持し、空気

第4表 精製塩の組成

Table 4 The composition of the refined salts

Component	Unit; mg/kg
	Refined salts
Na	230 000
Cl	563 000
Ca	79 000
Mn	120
K	111 000
Al	100
Fe	250
Mg	2 900
SO ₄	9 800
NO ₃	600
PO ₄	400
SiO ₂	2 300
TOC	200

を注入するTOC分解処理で灰白色の精製塩が得られるが、この処理時間は第7図より60分程度で充分と思われる。

なお、濃縮水中のFe、Mn等をあらかじめ既存技術である水処理装置にて除去することにより、白色の精製塩を得ることが可能である。

5.5 精製塩の組成

DXNs及びTOCの分解温度を723Kにて処理した精製塩の主要成分を第4表に示す。

むすび

本実証実験にて、精製塩に含まれるDXNs及びTOCに関して工業塩レベルの精製が可能であることが確認できたが、今後、更に種々の濃縮水及び運転条件によるデーターの集積を行っていきたい。

[参考文献]

- 1) 田路明宏ほか：神鋼パンテック技報，Vol.42，No.2 (1998)，p.50
- 2) 中井寛ほか：神鋼パンテック技報，Vol.43，No.1 (1999)，p.23

連絡先

中井 寛

技術開発本部
研究開発部
第3研究室

新開 敏雄

試作センター兼
気熱装置事業部
資源再生室
次長

TEL 078-992-6525

TEL 078-232-8128

FAX 078-992-6504

FAX 078-232-8067

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

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

廃水用浸漬膜処理システムの紹介

Introduction of submerged-membrane separation system for waste water treatment



(環)製品開発室
藤 井 匡
Tadashi Fujii
牛 越 健 一
Kenichi Ushikoshi

近年、廃水処理において、曝気槽に直接膜を浸漬して活性汚泥の固液分離を行う浸漬型膜分離活性汚泥法が、高度な処理水、維持管理の容易さ、設備のコンパクト化で注目されている。

BODが平均538 mg/Lで比較的多量の油分を含有した食品工場の生産工程廃水（嫌気処理水）を対象に浸漬膜処理システムの性能実証実験を行ったところ、BOD、油分が共に2 mg/L以下と、水質汚濁防止法に定める排水基準を大きく下回る処理水が得られ、本法が同廃水の処理に適した方法であることが実証された。

Recently, the activated sludge process has adopted membranes submerged in an aeration tank for separation of activated sludge into solid and liquid. The system offers high quality water, easy maintenance and compact structure. We have conducted a performance test for the system using anaerobically treated water from a food processing plant, having relatively high oil content with Av. 538 mg/L BOD. The test proved that the system is suitable for such wastewater, significantly clearing the effluent standard (BOD and oil content below 2 mg/L, for example).

Key Words :

浸 漬 膜	Submerged-membrane
平 膜	Flat sheet membrane
中 空 糸 膜	Hollow fiber membrane
活 性 汚 泥 法	Activated sludge process
廃 水 処 理	Waste water treatment

まえがき

有機性廃水処理の主流技術と言える活性汚泥法において、曝気槽に直接膜を浸漬して活性汚泥の固液分離を行う浸漬型膜分離活性汚泥法が、高度な処理水質や維持管理の容易さで注目されてきており、浄化槽や食品工場を中心とした産業廃水処理分野において適用が広まってきている。

膜分離活性汚泥法は、汚泥の性状に影響されない高度な処理水が安定して得られる利点から、当初は従来の加圧方式の膜を用いて検討が行われてきた。

しかし、次のような問題点より広範な普及にまで至らなかったのが現状である。

- ① 高濃度汚泥を膜の閉塞なくろ過するためには大きな膜面流速（クロスフロー流速）が必要となる。そのため、ポンプ動力が大きくなりエネルギー的に不経済である。
- ② 膜ろ過のために加圧容器が必要なため、設備コストや大型化の面で不利となる。

一方、近年開発された曝気槽に直接膜を浸漬してろ過を行う槽浸漬方式による膜分離活性汚泥法は、

加圧方式における問題点を次のように解決しており、膜処理のメリットを十分に発揮できる技術と言える。

- ① 膜閉塞防止のための膜面洗浄が、生物処理のための曝気空気と兼用されるため経済的である。
- ② 特別な加圧容器を必要としないため、設備コストや設備面積の縮減が期待できる。

本報では、廃水処理の高度化、リサイクル化、無人化が強く要求される近年の社会的な流れからも、今後主流技術になると考えられる浸漬膜処理システム（浸漬型膜分離活性汚泥法）の概要と食品工場廃水を対象に実施した実証実験の結果について紹介する。

1. 浸漬膜処理システムの概要

1.1 膜分離活性汚泥法の原理

第1図に従来の活性汚泥法と浸漬膜を利用した膜分離活性汚泥法の基本フローの比較を示す。膜分離活性汚泥法は、重力沈降や砂ろ過により行われている従来の固液分離工程を膜ろ過により代替したものである。

曝気槽に浸漬された膜モジュールは散気管の上部に設置される。散気管より放出される曝気空気による気液混合上昇流により、膜面は常時洗浄状態となるため、汚泥の蓄積等のファウリングが最小限に抑えられる。膜面洗浄に必要な空気量は、通常生物処理に必要な空気量で充分とされる。

ろ過の駆動力は、曝気槽水面と浸漬膜の集水管との水位差（重力ろ過方式：5～12 kPa）または膜二次側からのポンプ吸引（吸引ろ過方式：6～25 kPa）により行われ、加圧方式のような大きな駆動力を必

要としないためエネルギー面においても経済的である。

浸漬膜の形状は一般的に平膜型、中空糸型のものが主に使用される。分離膜としては、除去対象が数十 μm 以上の活性汚泥粒子であることより孔径0.4 μm の精密ろ過膜（MF膜）を使用している。

1.2 膜分離活性汚泥法の特長

1) コンパクトな設備

曝気槽内に膜を浸漬して固液分離を行うため、沈殿、砂ろ過等の工程が不要となる。また、従来の活性汚泥法よりも3～4倍の高濃度MLSS運転（10 000～20 000 mg/L）を行うため、BOD容積負荷（約 1.5 kg/m³/d）を高く設定することが可能で曝気槽容積を縮小できる。

2) 高度な処理水

0.4 μm のMF膜による固液分離であるため、完全なSS除去が可能で、従来の活性汚泥法で問題とされる汚泥膨化現象（バルキング）等の汚泥沈降不良による処理水悪化が起こらない。また、大腸菌等の病原性微生物が除去されるため、処理水のトイレ用水や散水用水としての直接再利用も可能である。

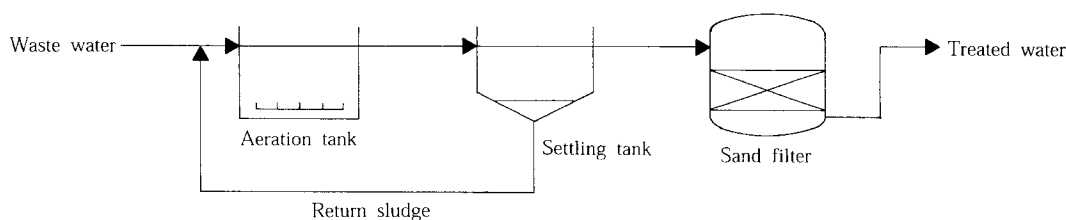
3) 簡単な維持管理

バルキングの心配がないため、原水の負荷変動に強く、厳密な汚泥管理を必要としない。また、システムが簡素であるため、自動化が容易に行える。

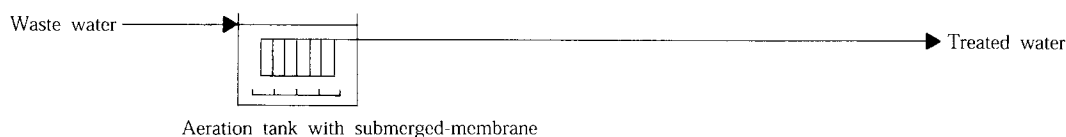
4) 能力増強に最適

既設活性汚泥処理設備の曝気槽や遊休水槽を転用しての導入が可能であり、既設設備を有効利用

① Standard activated sludge process



② Activated sludge process with submerged-membrane separation



第1図 標準活性汚泥法と膜分離活性汚泥法のフロー比較

Fig. 1 Flow diagrams of standard activated sludge process and submerged-membrane separation system

第1表 原水水質

Table 1 Waste water quality

	Maximum	Minimum	Average	Remarks
pH [-]	7.2	6.5	6.9	
BOD [mg/L]	832	237	538	
S-BOD [mg/L]	417	55.8	263	S-BOD/BOD=0.49
TOC [mg/L]	330	181	248	
S-TOC [mg/L]	184	46.1	123	S-TOC/TOC=0.50
COD _{Mn} [mg/L]	206	104	154	
SS [mg/L]	438	114	231	
VSS [mg/L]	394	100	219	VSS/SS=0.87
T-N [mg/L]	100	58.2	68.4	
S-T-N [mg/L]	92.4	50.9	60.7	S-T-N/T-N=0.81
NH ₃ -N [mg/L]	49.5	43.0	46.7	
T-P [mg/L]	11.3	5.03	7.02	
S-T-P [mg/L]	4.99	4.24	4.62	S-T-P/T-P=0.71
Hexane Extracts [mg/L]	156	40	80	

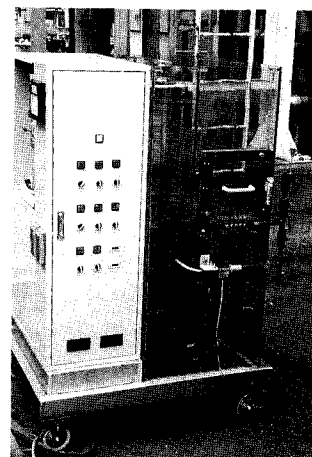


写真1 実験装置の外観
Photo. 1 Out side view of test equipment

第2表 実験装置仕様

Table 2 Specification of test equipment

	Specification		Q'ty	Remarks
	Dimensions	Capacity[L]		
Aeration tank (Nitrification tank)	350 mm ^w × 350 mm ^d × 1 300 mm ^h	160	2	for circulating operation for circulating operation
(Denitrification tank)	↑	(160)	(1)	
Storage tank of treated water	180 mm ^w × 300 mm ^d × 500 mm ^h	27	2	
Membrane module case	240 mm ^w × 216 mm ^d × 640 mm ^h	—	2	
Aeration blower	120 L/min × 1.8 m		2	
Feed pump	35 L/min × 5.5 m		1	
Circulation pump	35 L/min × 4.3 m		1	for circulating operation
Filtrate pump	20~300 mL/min × 50 m		1	for hollow fiber membrane

しての能力増強が容易に行える。

2. 実証実験の概要

2.1 実験原水

実証実験では食品工場の生産工程廃水の嫌気処理水を原水とした。実験期間中の原水水質分析結果の平均値を第1表に示す。S-BOD, S-TOC, S-T-N及びS-T-Pは、試料中のSS成分を5 Aろ紙にて除去した後の溶解性BOD, TOC, T-N及びT-Pを示す。

原水のS-BOD/BOD比は約0.5であり、嫌気リアクターより流出した懸濁有機成分を比較的少量に含有する廃水であった。また、ヘキサン抽出物質量が平均80 mg/Lと比較的高く、油分が膜ろ過性のような影響を与えるかが注目された。

2.2 装置仕様

実験に使用した装置仕様を第2表、装置外観を写真1に示す。

第2図に装置フローを示す。本装置は容量160 Lの曝気槽を2槽有しており、通常は1槽または2槽を曝気槽として使用する。また、窒素除去を目的とした循環運転の際には、各々を硝化槽あるいは脱窒槽として使用し、処理量に対する数倍量をポンプにより循環する運転方法とした。

実験に使用した膜仕様を第3表、膜の外観を写真2に示す。本実験では同孔径の平膜型と中空糸型の浸漬膜を使用し、各々の最適運転方法の探索と性能比較を行った。

2.3 実験方法

2.3.1 運転条件と方法

ろ過方法として、平膜型は重力ろ過方式を採用し、定流量で連続ろ過を行った。一方、中空糸型は吸引ろ過方式を採用し、定流量でタイマーによる間欠ろ過を行った。曝気空気量は、両者共に120 L/minと固定した。

汚泥の引抜きは、曝気槽の MLSS 濃度と膜のファウリング状況を監視しながら適宜実施した。

2.3.2 薬品洗浄方法

膜のファウリングが進行し、透過流束の低下や膜間差圧の上昇が見られた場合は薬品による化学洗浄を行った。

浸漬膜の薬品洗浄の方法は、次のように槽内洗浄と槽外洗浄に大別される。

① 槽内洗浄

槽内に膜を浸漬したまま膜の二次側より薬液を

注入して洗浄を行う。

② 槽外洗浄

槽外に膜を取り出して別途薬品洗浄槽に浸漬して洗浄を行う。

本実験では、両方式を適宜選択し回復性の比較を行った。洗浄薬品には、有機系ファウリング除去を目的に次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を使用し、無機系ファウリング除去には蔞酸を使用した。

3. 実証実験結果

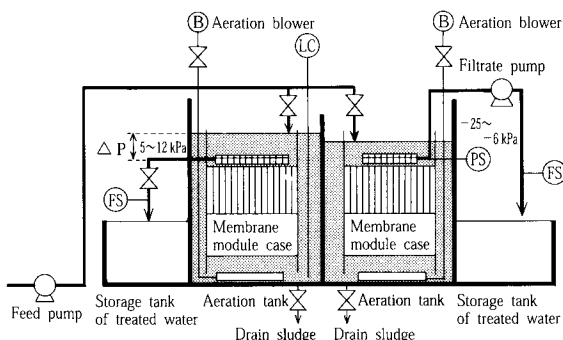
3.1 運転結果

3.1.1 平膜型

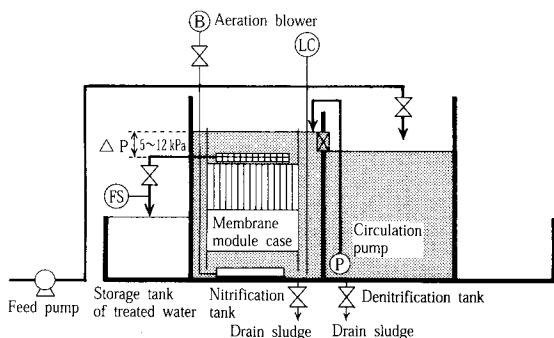
平均透過流束、膜間差圧 (水位差)、補正流束 (25 °C, 10 kPa 換算値) 及び混合水 MLSS 濃度の経時変化を第 3 図に示す。

実験開始直後、平均透過流束を 0.2 m/d と低めに設定したにも関わらず、膜の閉塞 (水位の上昇) が急激に進んだため、開始 1 ヶ月の時点で薬品洗浄を実施した。急激な閉塞の原因としては、膜が新膜の状態ですら低 MLSS 濃度の混合水をろ過したことによ

① Normal operation [Left : Flat sheet type, Right : Hollow fiber type]



② Circulating operation for nitrogen removal



第 2 図 装置フロー (①通常運転と②硝化・脱窒循環運転の比較)

Fig. 2 Flow diagrams of normal operation (①) and circulating operation for nitrogen removal (②)

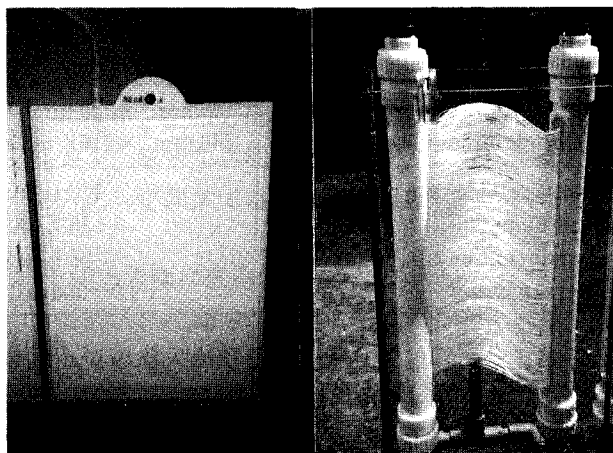


写真 2 実験使用膜の外観 (左 : 平膜, 右 : 中空糸)

Photo. 2 Out side view of membrane (Left: Flat sheet, Right: Hollow fiber)

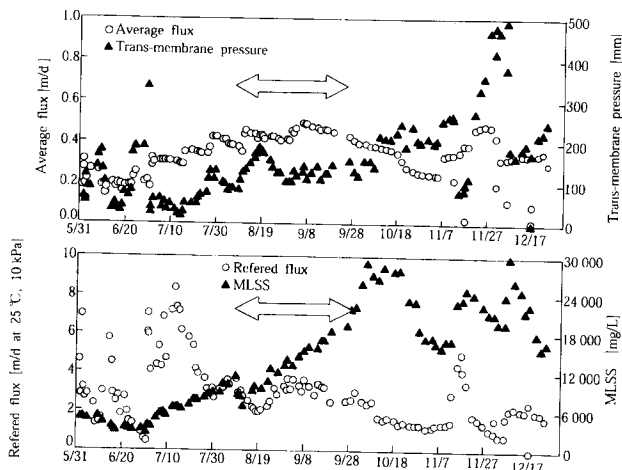
第 3 表 実験膜仕様

Table 3 Specification of membrane

	Flat sheet type	Hollow fiber type
1) Membrane specification		
Membrane type	MF	MF
Material	Polychloroethylene	Polyethylene
Pore size	0.4 μm	0.4 μm
Hollow fiber diameter	—	(Outer) 0.54 mm (Inner) 0.36 mm
2) Module specification		
Membrane area per a module	0.11 m ² /module	0.5 m ² /module
Q'ty of module	9 modules	1 module
Total membrane area	0.99 m ²	0.5 m ²
Dimension of module	226 mm ^W × 316 mm ^H × 6 mm ^T	227 mm ^W × 480 mm ^H

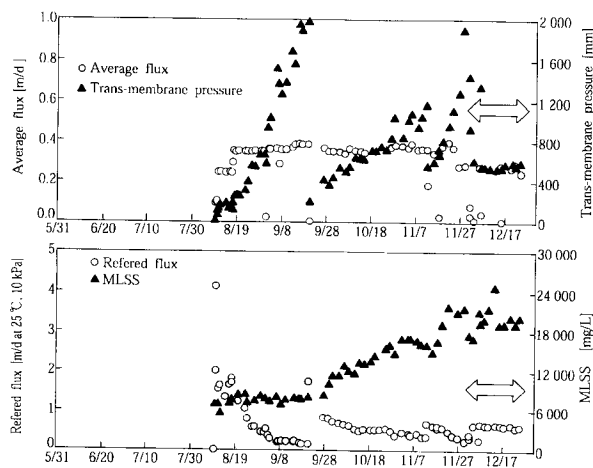
り、浮遊している微細フロックと溶解している有機成分が直接膜細孔に作用したためと考えられる。膜分離活性汚泥法のろ過原理は、膜表面に付着したゲル層がある程度ろ過層として働き、膜細孔のファウリングを防止すると考えられる。そのため、実設備立ち上げの際には、次の措置により初期の膜閉塞を低減することが不可欠であると考えられる。

- ① 初期の運転において、膜表面にある程度のゲル層が形成されるまではできる限り低流速（低負荷）で運転を行うこと。
- ② 返送汚泥等の高濃度の汚泥を種汚泥として利用



第3図 平膜型の透過流速、膜間差圧とMLSS濃度の経時変化(99/5/31~99/12/25)

Fig. 3 Change of flux, trans-membrane pressure, and MLSS on flat sheet membrane (99/5/31~99/12/25)



第4図 中空糸型の透過流速、膜間差圧とMLSS濃度の経時変化(99/8/9~99/12/25)

Fig. 4 Change of flux, trans-membrane pressure, and MLSS on hollow fiber membrane (99/8/9~99/12/25)

し、初期から高MLSS濃度（粗大フロック）を保持した状態で運転を開始すること。

実験中、平均透過流速の設定を徐々に上げながら最適運転条件を探索したところ、平均透過流速0.45 m/dの付近で安定した水位を維持できることが確認された。しかし、MLSS濃度が18000 mg/Lを超えると水位が上昇していくことが確認された。本廃水の処理の場合には、安定運転のためMLSS濃度を18000 mg/L以下程度に維持するように汚泥の引抜きを適宜行うことが必要であると考えられる。

3.1.2 中空糸型

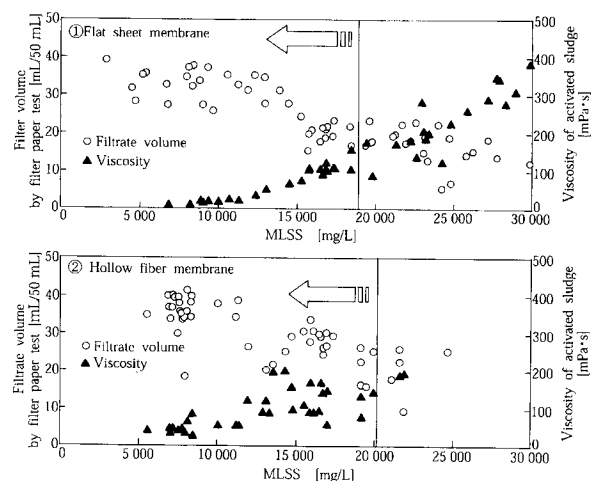
平均透過流速、膜間差圧（吸引圧力）、補正流速（25°C、10 kPa換算値）及び混合水MLSS濃度の経時変化を第4図に示す。

実験初期より平均透過流速を0.4 m/dに設定して運転を行ったが、吸引圧力の上昇が激しく1~2ヶ月の短間隔での薬品洗浄が必要であった。しかし、平均透過流速の設定を0.3 m/dに変更したところ、1ヶ月程度ながら安定した吸引圧力で運転できることが確認された。

中空糸型の安定透過流速は0.3 m/dと平膜型より低めであったが、安定時のMLSS濃度は20000 mg/Lに達していた。

3.2 汚泥ろ過性の評価

実験期間中の曝気槽混合水MLSS濃度とろ紙ろ過性及び汚泥粘度の関係を第5図に示す。ろ紙ろ過性とは50 mLの汚泥を5 Cろ紙でろ過した場合の5



第5図 MLSS濃度とろ紙ろ過性及び汚泥粘度の関係
Fig. 5 Relationship between MLSS, filter paper test result, and viscosity of activated sludge

分間のろ過水量を示す¹⁾。MLSS 濃度の上昇に従い、ろ紙ろ過性の悪化と汚泥粘度の上昇が進むことが確認された。実験における各々の膜の上限 MLSS 濃度条件 (平膜型: 18 000 mg/L, 中空糸型: 20 000 mg/L) を考慮すると、最適運転を行うための汚泥ろ過性、汚泥粘度は次の条件で、平膜型、中空糸型共に同程度であることが確認された。尚、汚泥粘度は B 型粘度計の No.2 ローターにて測定した。

- ① 汚泥ろ過性: 20 mL 以上
- ② 汚泥粘度: 150 mPa・sec 以下

実際の運転の際もこれらの指標の監視を行うことで、膜ろ過のための最適汚泥条件を容易に管理することが可能であると考えられる。

3.3 処理水質

実験期間中の平膜型及び中空糸型の処理水質分析結果をそれぞれ第 4, 5 表に示す。両膜の処理水質に大きな差異は見られず、共に良好な処理が確認された。

1) BOD 除去性

常時定量分析限界以下 (<2 mg/L) の良好な処理が確認された。尚、実験時の BOD 容積負荷は 1.2~1.5 kg/m³/d, 反応時間 (曝気槽滞留時間)

は 10~12 時間の条件で運転を行った。

2) 窒素除去性

本実験では曝気空気量を一定に設定して運転を行った。窒素除去性は MLSS 濃度の上昇に伴う DO 濃度の減少により向上していくことが確認された。

平膜型における窒素除去性の推移を第 6 表に示す。平膜型では実験後半の 11/13 以降に曝気槽 1 槽を無酸素槽とし、硝化・脱窒運転を実施した (循環量: 5 倍)。その結果、95 % の窒素除去が確認され、膜分離活性汚泥法における硝化・脱窒循環法の有効性が確認された。

中空糸型においては、平膜型同様に DO 濃度の減少による窒素除去性の向上が確認されたが、曝気槽単段運転では最大で 63 % の除去率しか得られなかった。高度な処理を達成するには硝化・脱窒循環運転が不可欠と考えられる。

3) りん除去性

窒素除去同様に、MLSS 濃度上昇及び循環運転により除去性が若干向上することが確認されたが、高除去性は得られなかった。さらに高度な除去を行うには凝集剤の添加が必要と考えられる。

第 4 表 平膜型の処理水質

Table 4 Treated water quality on flat sheet membrane

	Maximum	Minimum	Average	Removal rate [%]	Effluent standard
pH [—]	8.5	7.8	8.2	—	5.8~8.6
BOD [mg/L]	<2.0	<2.0	<2.0	>99.6	160 (Ave.120)
S-BOD [mg/L]	—	—	—	>99.2	—
TOC [mg/L]	10.0	4.8	6.9	97.2	—
S-TOC [mg/L]	—	—	—	94.4	—
COD _{Mn} [mg/L]	12.4	6.5	8.8	94.3	160 (Ave.120)
SS [mg/L]	0	0	0	100	200 (Ave.150)
T-N [mg/L]	58.9	1.4	21.6	68.4	120 (Ave. 60)
S-T-N [mg/L]	—	—	—	64.4	—
T-P [mg/L]	6.27	1.02	3.61	48.6	16 (Ave. 8)
S-T-P [mg/L]	—	—	—	21.9	—
Hexane Extracts [mg/L]	<2	<2	<2	>97.5	30

第 5 表 中空糸型の処理水質

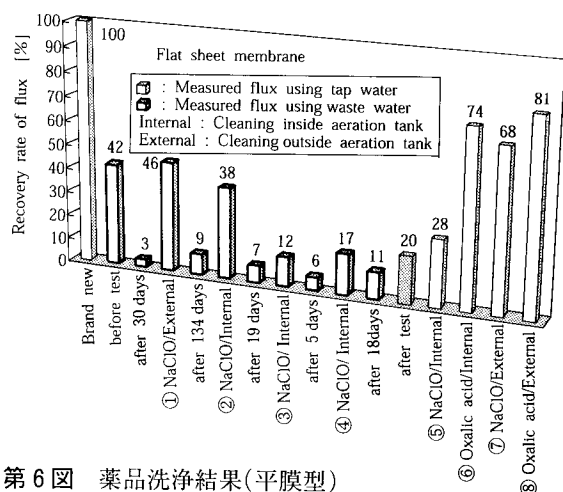
Table 5 Treated water quality on hollow fiber membrane

	Maximum	Minimum	Average	Removal rate [%]	Effluent standard
pH [—]	8.2	7.8	8.0	—	5.8~8.6
BOD [mg/L]	<2.0	<2.0	<2.0	>99.6	160 (Ave.120)
S-BOD [mg/L]	—	—	—	>99.2	—
SS [mg/L]	0	0	0	100	200 (Ave.150)
T-N [mg/L]	71.7	25.0	59.3	13.3	120 (Ave. 60)
S-T-N [mg/L]	—	—	—	2.3	—
T-P [mg/L]	7.04	1.85	4.39	37.5	16 (Ave. 8)
S-T-P [mg/L]	—	—	—	5.0	—
Hexane Extracts [mg/L]	<2	<2	<2	>97.5	30

第6表 平膜型の窒素除去性の推移

Table 6 Change of nitrogen removal on flat sheet membrane

Operating condition		Normal operation				Nitrogen removal by circulating operation
Date		99/6/8	99/8/27	99/9/13	99/9/27	99/12/20
DO	[mg/L]	8.15	2.15	0.94	0.38	2.61
MLSS	[mg/L]	4 876	11 948	15 714	21 964	16 518
T-N in waste water	[mg/L]	58.2	65.6	66.0	64.9	77.4
T-N in treated water	[mg/L]	45.4	34.3	35.0	13.4	4.0
Removal rate of T-N	[%]	22.0	47.7	47.0	79.4	94.8



第6図 薬品洗浄結果(平膜型)

Fig. 6 Chemical cleaning result of flat sheet membrane

4) 油分除去性

常時、定量分析限界以下 (<2 mg/L) で良好な除去が確認された。

膜ろ過性への影響もほとんど見られず、膜分離活性汚泥法では80 mg/L程度の油分含有水は十分に直接処理が可能であることが示された。

3.4 汚泥発生量の評価

3.4.1 除去SS量と発生汚泥量の関係

曝気槽のMLSS濃度と引抜き汚泥積算量の合計を総発生汚泥量とし、除去SS量からの汚泥転換率(SS-汚泥転換率)を算出したところ、平膜型で46%、中空糸型で37%と低い結果となった。日本下水道事業団の下水処理における実績では、標準活性汚泥法で100%、オキシデーシオンディッチ法で75%、膜分離活性汚泥法で66~77%との報告がされている²⁾。原水性状が異なるもののSS-汚泥転換率が低くなった要因としては次のことが考えられる。

① 原水のS-BOD/BOD比が低く、高濃度に含有する懸濁有機成分が消化されたため。

② 反応時間が10~12時間と比較的長かったため。

膜分離活性汚泥法では、高MLSS運転を行うことにより汚泥中細菌の自己消化の割合が高くなるた

め、従来の活性汚泥法よりも汚泥発生量が削減できると言われている。本実験においても、同要因により汚泥発生量が低く抑えられていると考えられる。

3.4.2 除去BOD量と発生汚泥量の関係

3.4.1と同様に除去BOD量からの汚泥転換率(BOD-汚泥転換率)を算出したところ、平膜型で20%、中空糸型で16%であり、SS-汚泥転換率同様に低い結果となった。

3.5 薬品洗浄結果

3.5.1 平膜型

平膜型の薬品洗浄結果を第6図に示す。

実験期間中、数回のNaClOによる槽内洗浄(洗浄②~④)を実施したところ、回復性は徐々に低下していく傾向が観察された。しかし、実験終了後、NaClO槽内(⑤)、蓚酸槽内(⑥)、NaClO槽外(⑦)、蓚酸槽外(⑧)と連続して洗浄を実施したところ、新膜時の透過流束保持率は、実験終了時の20%から28%(⑤)、74%(⑥)、68%(⑦)、81%(⑧)と回復することが確認された。また、蓚酸による洗浄回復性が大きいことより(⑥)、活性汚泥由来の有機物汚染以外にCaやFe等のファウリングも進行していたと考えられる。尚、原水中のCa濃度、Fe濃度はそれぞれ14.8 mg/L、0.95 mg/Lであった。

実験終了後の膜面観察では表面に水で洗い流せる程度の汚泥の付着が見られたが、破れ等の物理的な破損は見られなかった。

3.5.2 中空糸型

中空糸型の薬品洗浄結果を第7図に示す。

平膜同様に、数回のNaClOによる槽内洗浄(洗浄②~④)を実施したところ、ほぼ再現性のある回復性が確認された(新膜時の透過流束の20~30%)。また、槽内での蓚酸洗浄(⑥)の実施により、透過流束保持率はほぼ実験開始時まで回復した(36→38%)。実験終了後には、槽外でNaClO(⑦)にて洗浄を実施したところ、新膜の85%まで回復が確認された。

実験終了後の膜面観察では中空糸膜に多量の汚泥が絡みついているのが確認された。そのため、中空糸型は平膜型よりも汚泥の絡み付きに起因する有機性ファウリングが進行しやすいものと考えられる。本実験では、中空糸膜で心配される切れ等の破損は確認されなかった。

3.5.3 実設備の洗浄

実験を行った期間では、平膜型、中空糸型共に回復困難なファウリングは起こらなかったと言える。また、実施の容易な槽内洗浄もある程度の効果があることが確認された。実設備運転の際も作業性の容易な槽内洗浄をNaClO及び蓚酸を用いて定期的実施していくことで、透過流束の維持は可能と考えられる。

3.6 平膜、中空糸膜の比較

本実験より、食品工場嫌気処理水を原水とする浸漬膜処理システムの処理性能は、両膜共に非常に良好であることが確認された。

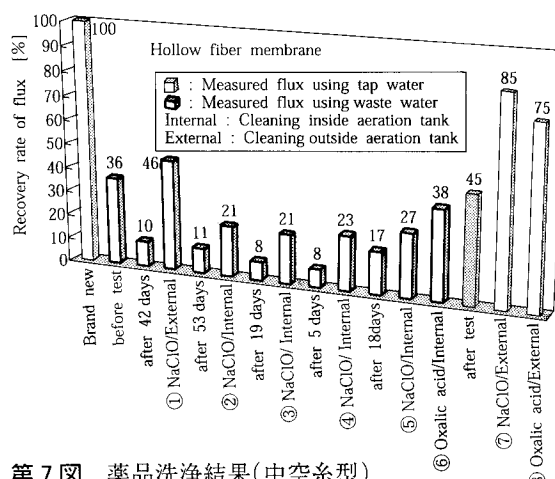
安定運転可能な透過流束は、本実験では平膜の方が若干高いことが確認された。しかし、市場の膜面積単価は中空糸膜の方が安価であるため、一定量の廃水処理に必要な膜装置コストは現状ではほぼ同等になると考えられる。

設備計画の際の膜形状の選択は、設備を導入する現場状況や廃水の性状に応じ適宜行うのが適当と言える。例えば、中空糸膜は膜の集積度が平膜に対して高く、必要設置面積が平膜の約1/2となるため、建設スペースに制約がある場合には適していると言える。一方、髪の毛や繊維質等の混入の可能性が高い原水系では、異物の絡み付きの少ない平膜が適当であると考えられる。

連絡先

藤井 匡 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail td.fujii@pantec.co.jp

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



第7図 薬品洗浄結果(中空糸型)

Fig. 7 Chemical cleaning result of hollow fiber membrane

むすび

食品工場の生産工程廃水を対象として、浸漬膜処理システムの実証実験を実施した。その結果、平膜型及び中空糸型共に高度な処理性能が確認され、同廃水への適用が十分に可能であることが実証された。

浸漬膜処理システムは、従来、活性汚泥処理法により廃水処理を行っている分野には基本的に適用可能と考えられる。膜を利用した廃水処理は、依然として高価な処理方法として捕らえられがちであるが、膜性能の飛躍的な向上と年々低下傾向にある膜価格からも、今後、本システムが幅広く適用されていくものと考えられる。

[参考文献]

- 1) 塗師ほか：日本水環境学会年会講演集，(1998)，p. 190，(社)日本水環境学会
- 2) 堺ほか：下水道新技術セミナー講演集，(1999)，p. 27，日本下水道事業団技術開発部

EDI システムの紹介

Introduction of EDI System



(環)製品開発室
松田年博
Toshihiro Matsuda
杉澤政宣
Masanori Sugisawa
知福博行
Hiroyuki Chifuku

電気再生式脱イオン装置を使用した EDI システム（純水製造システム）を開発した。本システムでは前処理設備として 2 段 RO と膜脱気装置を備え、全く薬品を使用せずに比抵抗が $17 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の純水を製造することができる。また、本システムは従来のイオン交換装置で純水を製造する場合に比べ、薬品再生が不要で省廃棄物であり、連続運転が可能で運転管理も容易であるといった特長を持つ。

We developed an EDI system, a pure water production system, using electrodeionization (EDI). This system is provided with a two-stage RO unit and membrane degasser for pretreatment. The system produces pure water of more than $17 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ resistivity, using no chemicals. Compared with conventional ion exchange equipment, the system has characteristics such as no chemical regeneration requirement, little wastes generation, continuous operation and easy maintenance.

Key Words :

電気再生式脱イオン装置
省 廃 棄 物
2 段 R O

Electrodeionization
Little wastes
Two-stage RO

まえがき

現代社会は、大量生産・大量消費・大量廃棄の社会であるといわれている。しかし、環境に対する関心が高まり、廃棄物を出さず資源を有効に活用する「循環型社会」に転換するべく、努力がなされている。

純水製造の分野でも例外でなく省資源、省廃棄物

であることが求められている。この純水製造装置においては、イオン交換装置が様々な分野で使用されている。しかしイオン交換装置では塩酸・苛性ソーダ等の薬品によって樹脂の再生を行わねばならないうえに、酸性・アルカリ性の再生廃液を排出するといった問題を抱えており、省資源、省廃棄物で純水を製造できる装置が望まれていた。

このような問題を解決するために電気再生式脱イオン装置が開発された。本報ではこの電気再生式脱イオン装置を使用した EDI システムについて紹介する。

1. 電気再生式脱イオン装置の特長及び原理

1.1 電気再生式脱イオン装置の特長

電気再生式脱イオン装置 (Electrodeionization: 以下 EDI と略す) は電気によりイオン交換樹脂を連続的に再生する。そのため EDI は以下のような特長を持つ。

- ①薬品による再生を行わない。そのため、再生薬品は不要であり、(省資源) 薬品補充などのメンテナンスを行う必要はない。
- ②再生廃液は発生しない。(省廃棄物) 従って、再生廃液を中和処理する必要はない。
- ③イオン交換樹脂が常に再生された状態であるため連続運転が可能となる。
- ④日常の運転管理が容易である。
- ⑤イオン交換樹脂再生のための薬注設備や廃液処理用の中和槽も必要でないため、省スペースである。

EDI は、薬品を使用せず省廃棄物である点で環

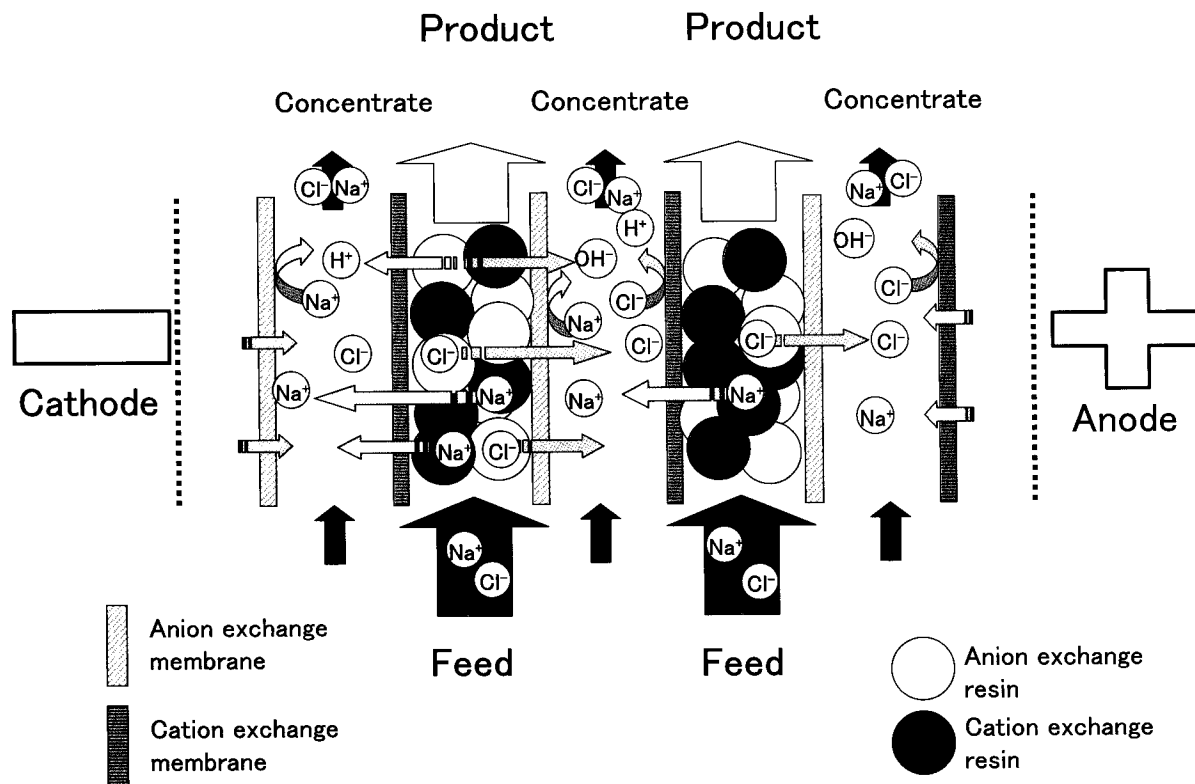
境にやさしい商品であると言える。更に運転管理も容易であり、これからの時代の要求に応えることのできる製品である。

1.2 脱塩原理

第1図に EDI における脱塩の原理を示す。2種類のイオン交換膜 (カチオン交換膜, アニオン交換膜) を交互に配置し、その間にイオン交換樹脂 (カチオン交換樹脂, アニオン交換樹脂) を充填する。ここでイオン交換樹脂を充填した部分を脱塩室、充填していない部分を濃縮室と呼ぶ。両端には電極を配置し、直流電圧をかける。

脱塩室に水を供給すると水中のカチオンはカチオン交換樹脂にアニオンはアニオン交換樹脂に吸着される。吸着されたカチオンは電荷により陰極方向に移動しカチオン交換膜を通過する。しかし、更に移動しようとしてもカチオンはアニオン交換膜を通過することができない。そのため、カチオンは濃縮室にとどまることになる。同様に、アニオンは陽極側に移動し、アニオン交換膜を通過するがカチオン交換膜を通過できないため、濃縮室にとどまる。

また、脱塩が進むにつれて供給水中のイオンだけでは電流を流すことが困難となり、水自体がカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の界面で分裂して、



第1図 脱塩原理
Fig. 1 Principle of deionization

このような問題を解決するために電気再生式脱イオン装置が開発された。本報ではこの電気再生式脱イオン装置を使用した EDI システムについて紹介する。

1. 電気再生式脱イオン装置の特長及び原理

1.1 電気再生式脱イオン装置の特長

電気再生式脱イオン装置 (Electrodeionization: 以下 EDI と略す) は電気によりイオン交換樹脂を連続的に再生する。そのため EDI は以下のような特長を持つ。

- ①薬品による再生を行わない。そのため、再生薬品は不要であり、(省資源) 薬品補充などのメンテナンスを行う必要はない。
- ②再生廃液は発生しない。(省廃棄物) 従って、再生廃液を中和処理する必要はない。
- ③イオン交換樹脂が常に再生された状態であるため連続運転が可能となる。
- ④日常の運転管理が容易である。
- ⑤イオン交換樹脂再生のための薬注設備や廃液処理用の中和槽も必要でないため、省スペースである。

EDI は、薬品を使用せず省廃棄物である点で環

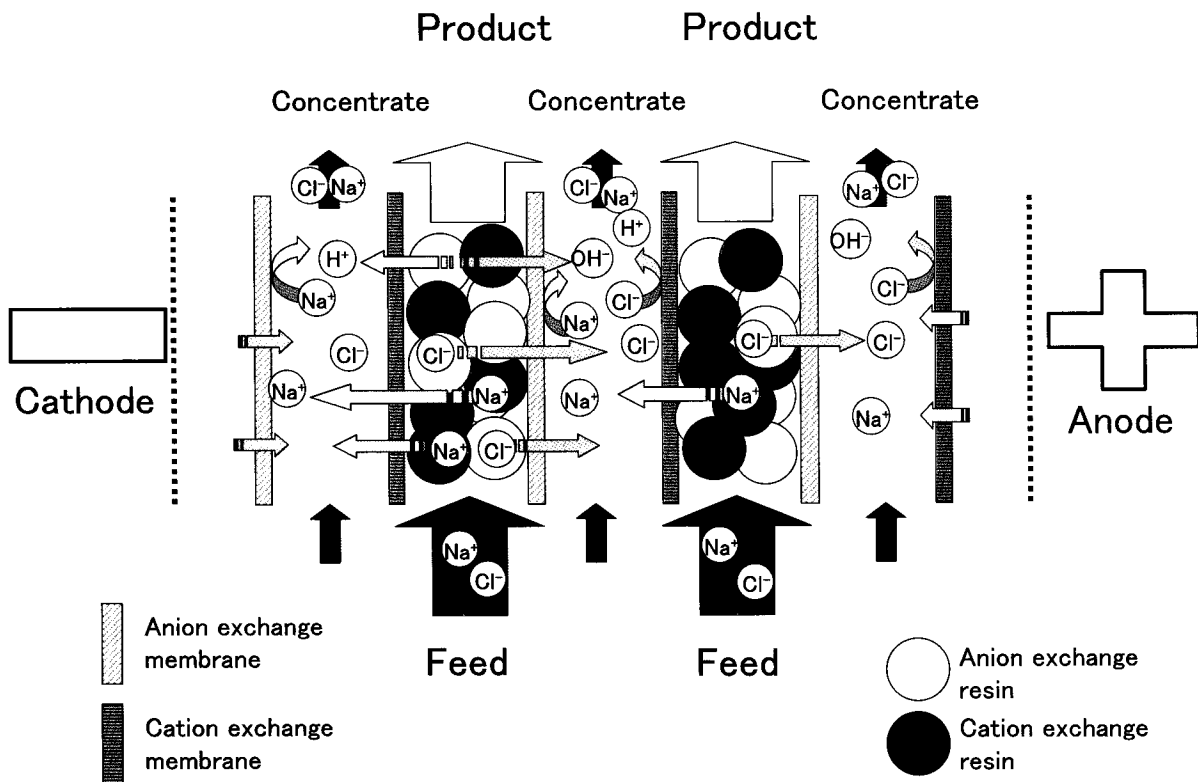
境にやさしい商品であると言える。更に運転管理も容易であり、これからの時代の要求に応えることのできる製品である。

1.2 脱塩原理

第1図に EDI における脱塩の原理を示す。2種類のイオン交換膜 (カチオン交換膜, アニオン交換膜) を交互に配置し、その間にイオン交換樹脂 (カチオン交換樹脂, アニオン交換樹脂) を充填する。ここでイオン交換樹脂を充填した部分を脱塩室, 充填していない部分を濃縮室と呼ぶ。両端には電極を配置し、直流電圧をかける。

脱塩室に水を供給すると水中のカチオンはカチオン交換樹脂にアニオンはアニオン交換樹脂に吸着される。吸着されたカチオンは電荷により陰極方向に移動しカチオン交換膜を通過する。しかし、更に移動しようとしてもカチオンはアニオン交換膜を通過することができない。そのため、カチオンは濃縮室にとどまることになる。同様に、アニオンは陽極側に移動し、アニオン交換膜を通過するがカチオン交換膜を通過できないため、濃縮室にとどまる。

また、脱塩が進むにつれて供給水中のイオンだけでは電流を流すことが困難となり、水自体がカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の界面で分裂して、



第1図 脱塩原理
Fig. 1 Principle of deionization

H⁺イオンとOH⁻イオンが生じる。生じたH⁺イオンとOH⁻イオンによりイオン交換樹脂が再生される。このようにして、脱塩室から連続的に脱塩された処理水が得られる。

2. EDI システム

2.1 EDI スタック

先程説明した脱塩が行われる部分をスタックと呼ぶ。写真1にスタックの外観を示す。スタックはE-CELL社のE-CELL™を使用している。第1表にスタックの仕様を示す。このスタックは処理量1.0 m³/hと2.8 m³/hの2種類がある。このスタックを複数並列に使用することで大流量も処理可能となる。スタックの大きさは2.8 m³/h用で300 mmW×425 mmD×610 mmHと非常にコンパクトである。

2.2 EDI システムフロー

第2図に市水を原水とした場合のEDIシステムのフローを示す。原水をまず活性炭に通し、ROへのダメージとなる遊離塩素を除去する。遊離塩素は還元剤によっても除去できるが、薬品を使用しないというEDIの特長を生かすために、この方法を採用している。次にプレフィルターを通した後RO

に供給する。RO部では大部分のイオン除去及び微粒子の除去を行う。RO透過水は膜脱気装置により脱炭酸した後、EDIに供給する。EDIでは1.2で述べたようなメカニズムにより脱塩され、その結果高純度の純水が得られる。一方EDI濃縮水は循環し、一部は活性炭の前に戻し原水として用いる。また、電極水も活性炭の前に戻し原水として用いる。

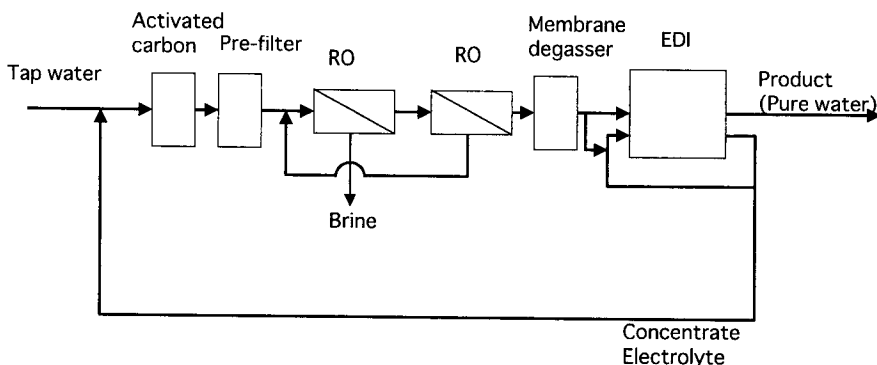
このシステムの特長は薬品を全く使用せずに純水を製造することができることである。また、システム全体の排水はRO濃縮水のみであり、特別な処理をせずに放流することができる。

2.3 スケーリング対策

EDI内においては、水分裂によって生成したOH⁻イオンがアニオン交換膜を通過する際、濃縮室側との境界で濃度分極が生じ、膜表面のpHが上昇する現象が起きる。その際、濃縮水中の硬度成分濃度が高いと、スケーリングが起きて脱塩性能が低下する恐れがある。EDIにおいてはこのスケーリングは非常に重大な問題である。そこで当社ではEDI供給水の硬度成分をスケーリングの起きないレベルまで2段ROで除去することにより、確実にこの間

第1表 EDIスタック仕様
Table 1 Specifications of EDI stack

	MK - 1 E	MK - 1 Mini
Standard flow rate	2.8 m ³ /h	1.0 m ³ /h
Power source	DC 600×4 A	DC 500×4 A
Dimensions	300 mmW×425 mmD×610 mmH	300 mmW×240 mmD×610 mmH
Operating weight	about 90 kg	about 56 kg
Recovery	< 95 %	< 92 %



第2図 EDIシステムフロー
Fig. 2 EDI system flow

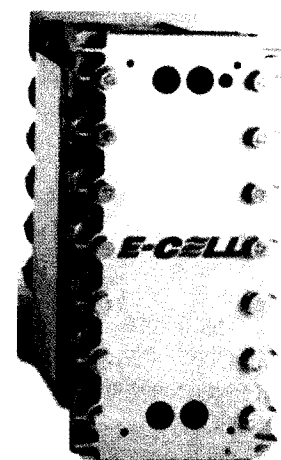


写真1 EDIスタック
Photo.1 EDI Stack

題の解決を図っている。軟水器を使用することによっても硬度成分を低くすることができるが、樹脂の再生のために食塩が必要であり、食塩補充などのメンテナンスが必要となる。

3. 性能例

3.1 スタックの脱塩性能

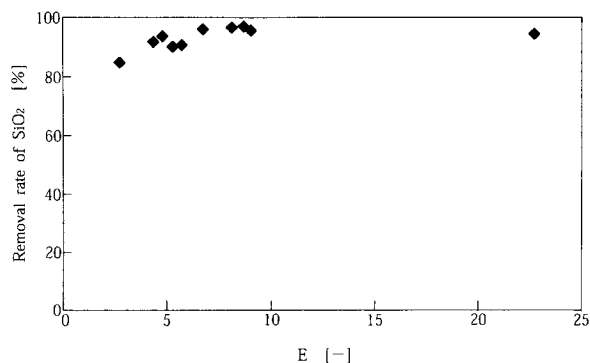
EDI スタックの脱塩性能を第3図に示す。横軸のE値はスタックに流す電流が、供給水中に含まれるイオンを全量脱塩するのに必要な理論電流の何倍であるかを示している。つまり、E値が5である場合、理論電流の5倍の電流を流していることを示している。E値を増加させると脱塩性能が上がるのがわかる。実際の運転では性能が頭打ちとなるE値=5以上で運転するが、数MΩ・cmで十分である場合にはそれ以下のE値でも運転可能である。

第4図にシリカの除去性能の試験を行った結果を示す。EDI供給水のシリカ濃度は100~300μg/Lであった。E値が増加するにつれシリカ除去率が上がり、E値が6以上では90%以上のシリカを除去

することができた。

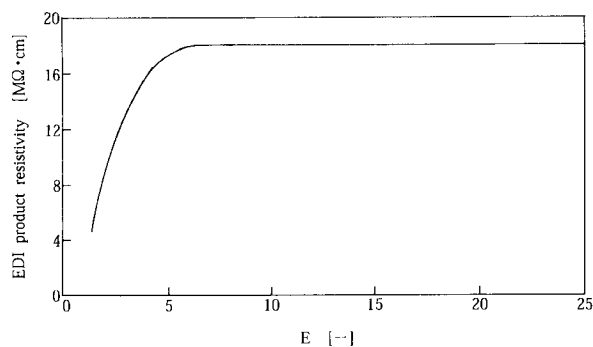
3.2 水質例

次に実際にEDIシステムで得られた処理水の水質例を第2表に示す。原水として神戸市水を使用し、電導度は16.9 mS/m (169μS/cm)であった。この

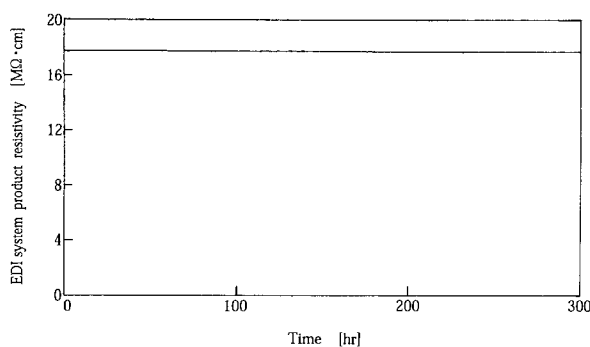


第4図 E値とシリカ除去率の関係 (供給水 全CO₂<3.4 mg/L)

Fig. 4 Relationship between E value and removal rate of SiO₂ (feed total CO₂<3.4 mg/L)



第3図 E値とEDI処理水比抵抗の関係
Fig. 3 Relationship between E value and EDI product resistivity



第5図 EDIシステム処理水比抵抗の経時変化
Fig. 5 Change of EDI system product resistivity with time

第2表 水質例
Table 2 Water quality

		Tap water	Product water
Conductivity	[mS/m]	16.9	—
Resistivity	[MΩ·cm]	—	17.9
pH	[—]	7.3	—
Na	[μg/L]	17 100	0.055
Mg	[μg/L]	3 250	< 0.01
K	[μg/L]	2 660	< 0.01
Ca	[μg/L]	12 200	< 0.01
Cl	[μg/L]	16 700	0.06
NO ₃	[μg/L]	6 910	< 100
SO ₄	[μg/L]	28 400	< 0.05
SiO ₂	[μg/L]	6 290	< 5
IC	[μg/L]	7 100	< 120
TOC	[μg/L]	800	< 10

第3表 EDIシステムラインアップ
Table 3 EDI system line-up

Flow rate [m ³ /h]	The number of stacks
1.0	1.0 m ³ /h×1
2.8	2.8 m ³ /h×1
5.6	2.8 m ³ /h×2
11.2	2.8 m ³ /h×4
22.4	2.8 m ³ /h×8
33.6	2.8 m ³ /h×12
44.8	2.8 m ³ /h×16
67.2	2.8 m ³ /h×24

原水をEDIシステムで処理することにより、比抵抗が17.9 MΩ・cmという高純度の純水が得られた。処理水のシリカは5 μg/L以下であり、TOCも10 μg/L以下であった。第5図に連続運転時における処理水比抵抗の変化の様子を示す。第5図より、EDIシステムによって得られる水質が非常に安定していることがわかる。これらのことより、EDIシステムは従来のイオン交換装置に置き換わる十分な性能を有しているといえる。

4. 用途及び製品

前述のようにEDIシステムの脱塩性能は従来のイオン交換装置と同等である。そのため、現在イオン交換装置で製造されている電子部品洗浄用水、発電所用ボイラー給水、医用製薬用水等の分野にEDIシステムの適用が可能と考えている。

当社のEDIシステムのラインアップを第3表に示す。処理量が少ない、1.0 m³/h用と2.8 m³/h用は前処理部のRO部とEDI部を一体化したパッケージタイプである。それ以上の処理量のものについてはEDI部のみのスキッドマウントタイプである。写真2に小型のEDIシステムの外観を示す。

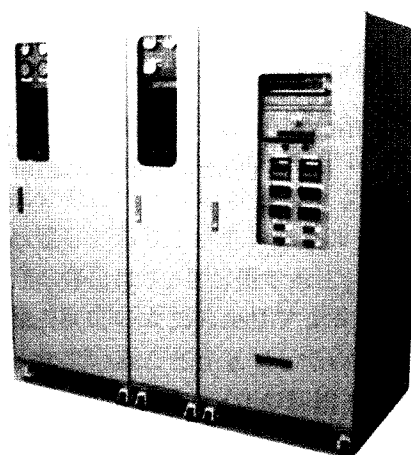


写真2 小型EDIシステムの外観
Photo.2 Small EDI system

むすび

当社のEDIシステムの特長は次の通りである。

- ①前処理設備として2段ROと膜脱気装置を備え、一切の薬品を使用せずに純水を製造することができる。
- ②再生廃液が発生せず、省廃棄物である。
- ③連続運転が可能である。
- ④運転管理が容易である。
- ⑤高純度の純水が得られる。

EDIを使用した純水製造システムは、小型のものの方が多かったが、EDIの特長から、これからはプラント用の大型装置の需要も増えるものと思われる。当社のEDIシステムは小型から大型まで幅広くラインアップされておりこのような要求に対応することができる。

[参考文献]

- 1) 正司信義：造水技術，Vol.25, No.4 (1999)，p.68
- 2) 大見忠弘ほか監修：超純水の科学，(株)アライズ社

連絡先

松田年博 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail ts.matsuda@pantec.co.jp

杉澤政宣 環境装置事業部
製品開発室
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail m.sugisawa@pantec.co.jp

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

ビール工場廃水への PANBIC-H システムの適用

Application of PANBIC-H System to Brewery Wastewater



(環)製品開発室 隅 晃彦
Akihiko Sumi
(環)水処理技術部水処理第1技術室 宮本 武
Takeshi Miyamoto

当社は、UASB法の3倍のBOD負荷(当社比)に対応した、高負荷対応型嫌気性処理装置PANBIC-Hシステムを実用化した。同システムはこれまでに2つのビール工場に納入され、ビール総合廃水の処理に適用されている。良好な有機物除去能力を示しており、少なくともBOD容積負荷 $13 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ までの条件下でBOD除去率91%以上を達成できることを確認した。

SP has commercialized an anaerobic wastewater treatment system (PANBIC-H) that can cope with three-fold BOD load compared to our conventional UASB systems. The system was delivered to two breweries for treatment of general brewery wastewater. Their operating data up to date confirm high performance in removing organic matters, achieving BOD removal ratio of more than 91% with BOD volumetric load of $13 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Key Words :

嫌気性処理	Anaerobic treatment
グラニュール	Granule
分離槽	Separation tank
高負荷	High rate
ビール廃水	Brewery wastewater

まえがき

現代社会は地球温暖化、資源・エネルギー、廃棄物等様々な環境問題に直面しており、我が国においても、「循環型社会」の構築に向けて法規制や各種支援制度の充実が図られつつある。水処理の分野においても、省エネルギー、廃棄物の低減ないし再資源化等が重要課題となっている。

有機性廃水の処理では活性汚泥法を始めとする好気性処理が多く用いられて来たが、中～高濃度廃水の処理においては、現在嫌気性処理が主流となって

いる。これは、嫌気性処理が環境対策の面で数々の利点を持つため、我が国においては、食品工業を中心に100基以上の嫌気性処理設備が稼働している¹⁾。いくつかの方式のうち、現在の主流は、UASB(上向流嫌気性スラッジブランケット)方式と呼ばれるものである。

嫌気性処理は、好気性処理と比べて次のような特長を持つ。

- ① 省廃棄物
有機物は主にメタンガスと二酸化炭素に分解

され、菌体への転化が少なく余剰汚泥の発生量が小さい。

② 省エネルギー・創エネルギー

酸素を供給しないため曝気動力が不要である。また、発生したガスは燃料として利用できる。(CO₂発生削減, 地球温暖化対策)

③ 省資源・省スペース

酸素移動の制約がないため高負荷処理が可能であり、装置がコンパクトになる。

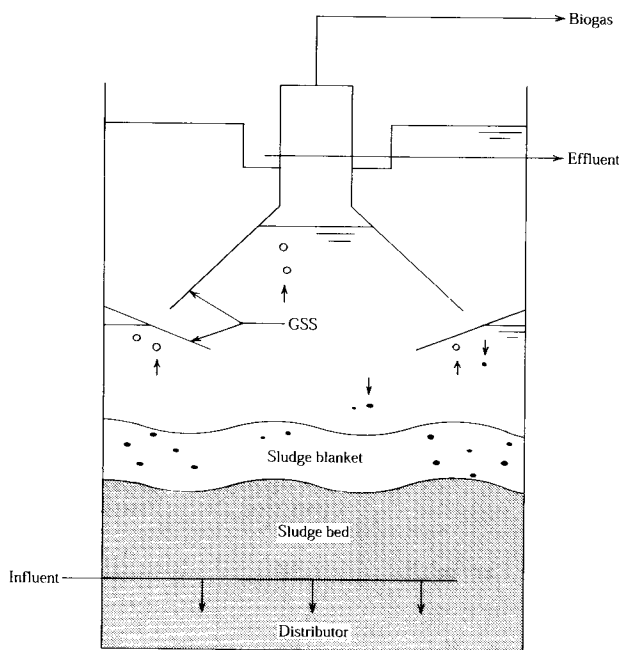
当社では嫌気性処理装置の更なる高性能化に取り組み、UASB方式の3倍(当社比)の有機物処理能力を持つ「PANBIC-H」システムの実用化に成功した。本報では、同システムの原理・特長について述べると共に、既に稼働中の2つの設備の事例を紹介する。

1. PANBIC-H システムの特長

1.1 従来方式(UASB法)の原理及び問題点

UASB法は嫌気性微生物を高濃度に保持できる優れた方式であるが、有機物除去反応の大部分は、全容積に対して1/3前後のスペースにて行われる。

UASB法の概念を第1図に示す。リアクターの下部には直径1~2mmの塊となった嫌気性微生物の粒子(以下グラニュールと呼ぶ)から成る層が



第1図 UASBリアクター概念図
Fig. 1 Scheme of UASB reactor.

あり、原水中の有機物はここでメタンガスと二酸化炭素に分解される。

リアクターの上部には、発生ガスの捕集とグラニュールの流出防止の目的でGSS (Gas-Solid Separator)と呼ばれる気固分離装置が設置されている。GSS部分の占める容積はリアクター全体の40%前後にも達しており、グラニュールが高濃度に存在する部分の容積は1/3前後である。このことは、有機物除去反応の大部分がリアクターの1/3の容積で行われていることを意味している。従って、性能向上のためには残り2/3の容積を反応に有効活用することが重要となる。

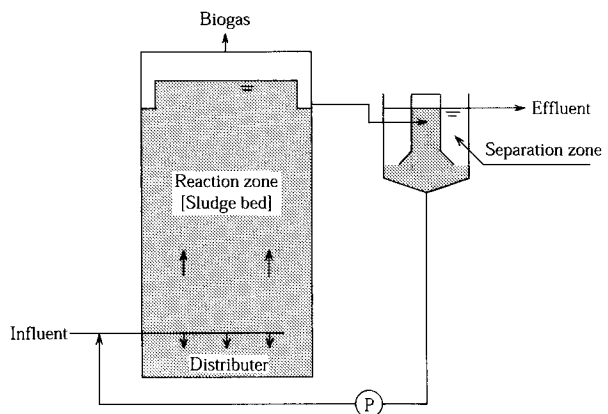
1.2 PANBIC-H システムの原理及び特長

ガスの付着していないグラニュールの沈降速度は、直径0.5~1mmのもので平均40m/hにも達する²⁾。一方、UASBリアクター内の水面積負荷は通常1~2m/h前後である。このことは、予め付着ガスを分離してやることにより、UASBリアクターよりはるかに小さい面積でグラニュールの沈降分離を行えることを示唆している。

PANBIC-Hシステム(以下Hシステム)の概念を第2図に示す。Hシステム主要部は嫌気リアクター、分離槽、汚泥返送手段の3者から構成されている。

HシステムはUASB方式と同様にグラニュールによりメタン発酵反応を行う装置であるが、リアクターにGSSは装備されておらず、次のようなプロセスで有機物の分解・ガスの捕集・グラニュールの流出防止を行っている。

- ① 廃水はリアクター下部より導入され、グラニュール層を上向流で通過する。ここで有機物はメタ



第2図 PANBIC-Hシステム概念図
Fig. 2 Scheme of PANBIC-H system

ンガスと二酸化炭素に分解される。

- ② 発生したガスはリアクター内を上昇し、リアクター上部で捕集され、ガス利用設備へ導かれる。
- ③ 有機物を除去された液はリアクター上部より流出する。この時グラニューールの一部は処理水と共に流出する。
- ④ 流出液中のグラニューールは後段の分離槽で沈降分離され、ポンプにてリアクターに返送される。

このような構成を採用したことにより、UASBと比較してHシステムでは次の通り大幅な能力アップが実現した。

- ① 高負荷への対応と装置のコンパクト化
(全容積はUASBの1/3)
 - ・グラニューールの流出が許容されるのでリアクター上部には清澄部が不要であり、全体にグラニューールを展開させることが可能である。
 - ・あらかじめガスと分離された状態でグラニューールを高速で沈降分離するため、水面積負荷を削減できる。
 - ・分離機構の大幅小型化が達成される結果、微生物反応部がシステム全体に占める比率は拡大す

る。よって、容積当りの処理能力(容積負荷)の飛躍的向上が可能となる。

(微生物が50 000 mg/L以上の高濃度で保持されている部分は、UASBでは全体の30~40%程度に過ぎないが、Hシステムでは90%に達する)

② 省スペース化

(UASBの1/2以下)

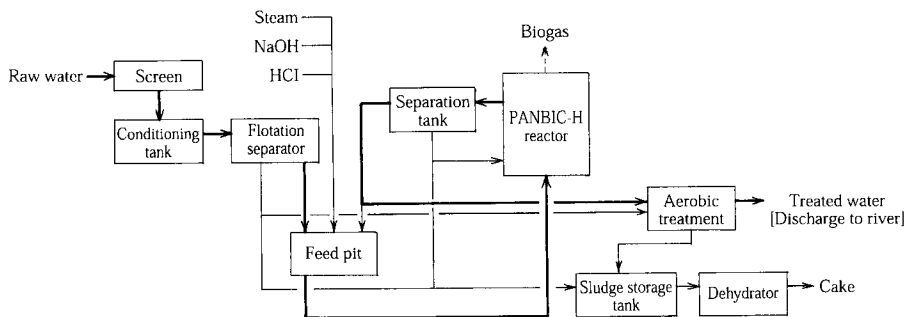
- ・装置そのものの小型化に加え、グラニューールの流出が許容されるためリアクターの水面積負荷を高く取れることから、槽を高くしてリアクターの設置面積を抑えることが可能である。
- ・分離槽も高い水面積負荷がとれるため省スペースとなる。

2. 適用例 1 銀河高原ビール(株) 殿納入設備

銀河高原ビール(株)那須ビール園殿(栃木県)へ納入したビール総合廃水処理設備について紹介する。

2.1 設備概要

写真1に設備の全景を示す。同工場は1999年度よ



第3図 設備フローシート(銀河高原ビール(株))
Fig. 3 Schematic diagram of wastewater treatment (Ginga Kogen Beer)



写真1 PANBIC-Hシステム全景(銀河高原ビール(株))
Photo.1 Outside view of PANBIC-H System (Ginga Kogen Beer)

第1表 設計条件及び運転結果(銀河高原ビール(株))
Table 1 Design condition and operational results (Ginga Kogen Beer)

		Design condition	Operational results		
BOD volumetric loading rate	kg/m ³ ·d	13	7	10	13
BOD removal	%	85	96	96	96
Gas Production	Nm ³ /kg COD _{cr}		0.35		

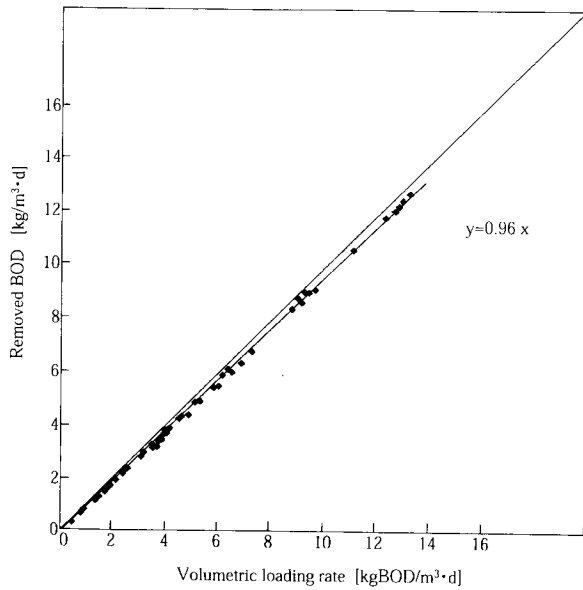
り本格稼働の始まった新工場であり、廃水処理設備の構成は

嫌気性処理+好気性処理→河川放流となっている。この内、当社は三機工業（株）殿を経由し、嫌気性処理の部分を受注した。

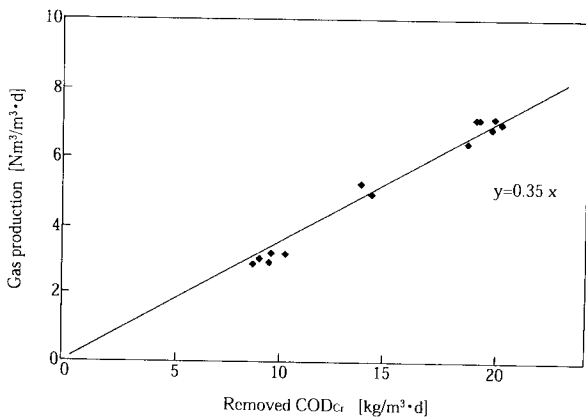
第3図に設備のフローシート、第1表に設計条件を示す。原水はスクリーン及び調整槽を経て処理プロセスへ送られる。各単位プロセスの機能は次のとおりである。

① 浮上分離装置

グラニュールを用いる廃水処理では流入SSに制限があるため、前処理としてSSを除去する。



第4図 BOD容積負荷と除去量の関係
Fig. 4 Volumetric loading rate and removed BOD



第5図 COD_{cr}除去量とガス発生量との関係
Fig. 5 Removed COD_{cr} and gas production

② 原水フィードピット

浮上処理水の加温、pH調整、嫌気処理水との混合を行う。

加温はスチームの注入にて行う。pH調整用として苛性ソーダ及び塩酸注入設備が設置されている。

③ 嫌気リアクター

原水中の有機物をメタンガスと二酸化炭素に分解する。鉄筋コンクリート製角型槽であり、設計処理能力（容積負荷）はリアクター容量に対して13 kg BOD/m³·dである。

④ 分離槽

リアクター流出液からグラニュールを分離する。容量はリアクターの1/10である。

⑤ 好気処理

嫌気処理水を好気処理し、河川放流可能レベルまでBODを除去する。

⑥ 脱水処理

余剰汚泥を脱水処理する。

2.2 運転結果

第1表及び第4、5図に嫌気性処理の運転結果を示す。

第4図はリアクター単位容積当りのBOD流入量（容積負荷）と除去量の関係を示したものである。設計値である13 kg BOD/m³·dまでの条件において、流入量と除去量はほぼ比例しており、

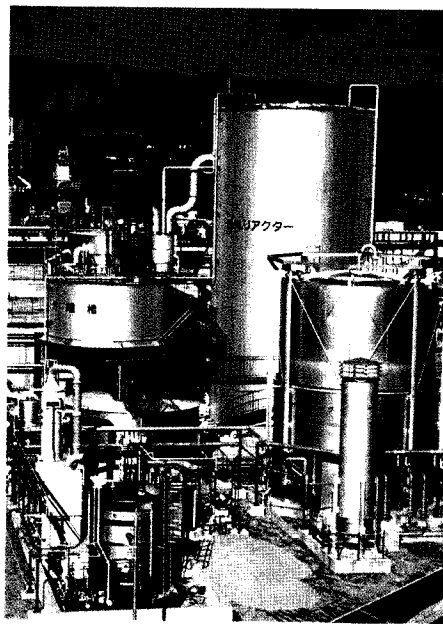


写真2 PANBIC-Hシステム全景（サッポロビール（株）新九州工場殿納入設備）
Photo.2 Outside view of PANBIC-H System (SAPPORO BREWERIES)

$$\text{BOD 除去量 (kg)} = 0.96 \times \text{BOD 流入量 (kg)} \quad (1)$$

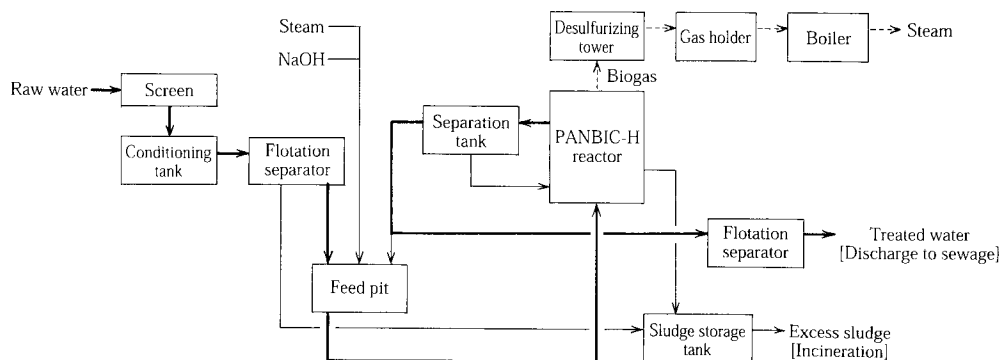
の関係がある。すなわち、この範囲において、BOD 除去率は96%であり、良好かつ安定した値を示している。COD_{cr}についても、BODと同様95%以上の除去率が得られている。また、第4図において、BOD 負荷13 kg/m³・d 付近においても BOD 除去率の低下はなく、除去能力にはまだ余裕があると考え

られる。

第5図は COD_{cr} 除去量とガス発生量の関係を示したものである。この図から、

$$\text{ガス発生量 (Nm}^3\text{)} = 0.35 \times \text{COD}_{\text{cr}} \text{ 除去量 (kg)} \quad (2)$$

の関係があることが判る。すなわち、除去 COD_{cr} 量 1 kg 当り 0.35 Nm³ のガスが発生している。



第6図 設備フローシート (サッポロビール(株)新九州工場)

Fig. 6 Schematic diagram of wastewater treatment (SAPPORO BREWERIES)

第2表 設計条件及び運転結果 (1) (サッポロビール(株)新九州工場)

Table 2 Design condition and operational results (1) (SAPPORO BREWERIES)

		Flow rate (m ³ /d)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)
Design condition	Waste water	5 500	3 000	1 000
	Effluent to sewage		<300	<300
Operational Results	Waste water	2 100~3 000	1 520~2 500	382~1 600
	Influent to feed pit		1 050~1 670	151~394
	Effluent from separation tank		41~94	66~424
	Effluent to sewage		17~55	7

第3表 設計条件及び運転結果 (2) (サッポロビール(株)新九州工場)

Table 3 Design condition and operational results (2) (SAPPORO BREWERIES)

		BOD removal (%)	BOD volumetric loading rate (kg/m ³ ・d)
Design condition	Total (Wastewater-Effluent to sewage)	90	14.7
	Anaerobic process (Feed pit influent-Separation tank effluent)	90	
Operational Results	Total (Wastewater-Effluent to sewage)	96~99	2.3~4.8
	Anaerobic process (Feed pit influent-Separation tank effluent)	91~97	

この他、メタン発酵の指標となる残存 VFA（揮発性脂肪酸）濃度も常時30 mg/L 未満となっており、設計負荷においてもメタン発酵が良好に進行していると判断できる。

前述のとおり、少なくとも BOD 負荷13 kg/m³・d までの条件で H システムは良好な性能を発揮しており、また低負荷時と高負荷時で能力に差が見られないことから、処理能力にはまだ余裕があると考えられる。

なお嫌気処理水は後段で好気処理されており、放流水質は良好である。

3. 適用例 2 サッポロビール(株)新九州工場殿納入設備

続いて、サッポロビール(株)新九州工場殿へ納入した設備について紹介する。

3.1 設備概要

設備の全景を写真 2 に示す。この工場も1999年度に稼動を開始した新工場である。処理対象は前記の例と同じくビール総合廃水で、設計処理水量は5500 m³/d となっている。

設備は嫌気性処理のみであり、H システムの処理水は直接下水道へ放流される。第 6 図に設備のフローシート、第 2, 3 表に設計条件を示す。放流水質は、下水道の受入れ基準を満たす。

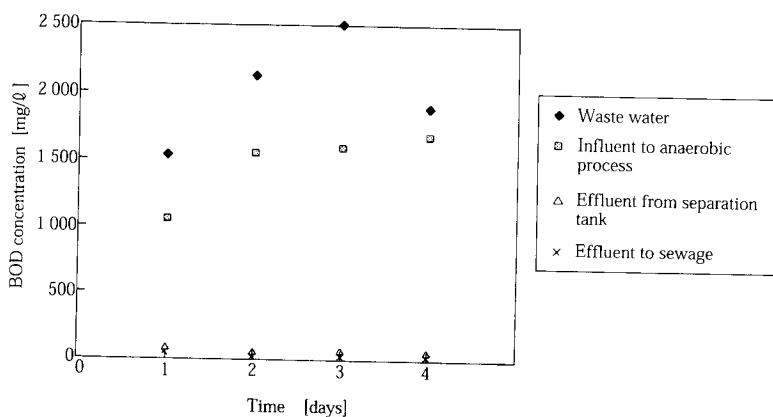
設備は次の単位プロセスから成り、①～④については前項と同様の機能を持つ。原水はスクリーンを経て調整槽に入り、均一化されて浮上分離装置へ送られる。

- ① 前処理浮上分離装置
- ② 原水フィードピット
- ③ 嫌気リアクター

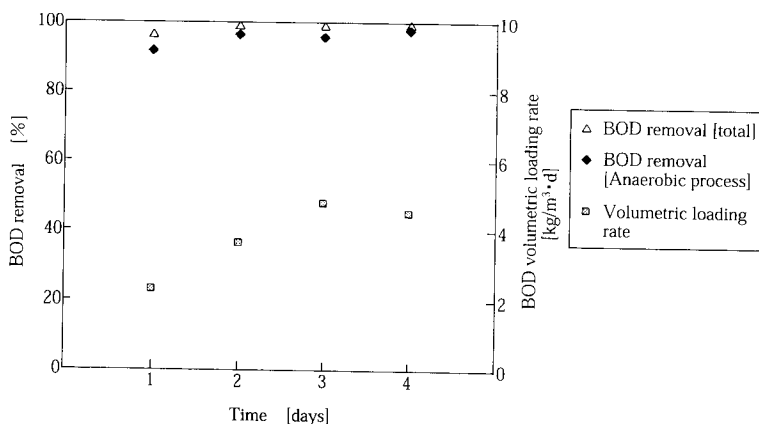
鋼板製円筒型で、設計処理能力は14445 kg BOD/d である。容積負荷はリアクター容量に対して14.7 kg/m³・d である。

- ④ 分離槽
- ⑤ 後処理浮上分離装置

嫌気処理水は直接下水道放流されており、常時 SS 放流基準を満足することが必須である。設計 SS 濃度を超える原水の流入、汚泥投入直後等の高 SS 時対策のため、仕上げ処理用とし



第 7 図 BOD 濃度の経時変化
Fig. 7 BOD concentration



第 8 図 BOD 負荷及び除去率の経時変化
Fig. 8 BOD loading rate and BOD removal

て設置した。

⑥ ガス利用設備

発生ガスは脱硫塔にて硫化水素を除かれた後、ボイラーの燃料として使用される。ボイラーで発生したスチームは工場の熱源として有効利用される。

⑦ 脱臭設備

3.2 運転結果

本工場は操業開始後間がないため、立上げ初期段階における性能確認データについて示す。

第2、3表に、運転条件及び結果を示す。また、第7図にBOD濃度、第8図にBOD容積負荷と除去率の経時変化を示す。

容積負荷 $4.8 \text{ kg BOD/m}^3 \cdot \text{d}$ までの条件において、嫌気プロセス入口・出口間（原水フィードピット入口と分離槽出口間）でのBOD除去率は91%以上と良好であった。処理水BOD濃度は $41 \sim 94 \text{ mg/L}$ であった。下水道放流基準は $<300 \text{ mg/L}$ であり、BODについては嫌気処理単独で十分に基準を満足するレベルの処理水が得られることが確認された。なお、調整槽入口と放流水（嫌気処理水を加圧浮上処理したもの）の間では、BOD除去率 $96 \sim 99\%$ 、放流水BOD濃度 $17 \sim 55 \text{ mg/L}$ と更に良好であった。またVFA（揮発性脂肪酸）についても常時不検出であった。

SSについては、同じ条件において放流水濃度は 7 mg/L となっており、放流基準（ $<300 \text{ mg/L}$ ）を大きくクリアしていた。

また、ガス発生量は流入 COD_{Cr} 1 kg 当り $0.33 \sim 0.39 \text{ Nm}^3$ 、発生ガス中のメタン濃度は80%であり、燃料として有効に活用される。

むすび

高負荷対応型の嫌気性廃水処理装置PANBIC-Hシステムを2件のビール工場廃水に適用し、BOD容積負荷 $13 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ までの条件下で良好な有機物の除去とメタンガスへの転換を確認した。BOD除

去率は91%以上であった。

PANBIC-Hシステムは、所要動力が少ない、エネルギーが回収できる、余剰汚泥が少ないといった嫌気性処理の一般的な特長に加えて、次の利点を持つ。

① UASB法に比べ小型かつ構造がシンプルであり、イニシャルコスト及び製作時の資源消費量の面で有利となる。

② 装置の小型化に加えリアクター高さを大きくとれることにより、UASB法に比べ大幅に設置面積を削減できる。

今回実装置で良好な運転結果が得られたことで、Hシステムの有効性が確認された。

なお本システムについては、 $100 \text{ m}^3/\text{d}$ 規模のパイロット試験により、 $20 \text{ kg BOD/m}^3 \cdot \text{d}$ の負荷にも十分に対応可能なことが実証されている²⁾。紹介した設備はHシステムの納入1・2号機であるため余裕を大きく取った設計としているが、今回良好な処理能力を確認し、設計負荷においても能力に余裕が見られることから、今後は更に高負荷での適用を図って行く。

以上のように、PANBIC-Hシステムは、運転・製作の両側面において環境負荷を大幅に削減した、時代の要請に合致した優れた廃水処理装置であると自負する。今後とも同システムの普及拡大を図り、ユーザー各位にご満足いただける製品を提供し、かつ地球環境問題解決の一助となれるよう努める所存である。

最後に、PANBIC-Hシステムを導入いただきデータの採取にも多大なご協力を賜った銀河高原ビール(株)、三機工業(株)、そしてサッポロビール(株)の関係各位に、心よりお礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) 造水技術, Vol.23, No.1 (1997), p.66
- 2) 加治正廣, 隅晃彦: 神鋼パンテック技報, Vol.41, No.1 (1997), p.9

連絡先

隅	晃彦	環境装置事業部 製品開発室	宮本	武	環境装置事業部 水処理技術部 水処理第1技術室
		TEL 078-992-6532			TEL 078-232-8104
		FAX 078-992-6503			FAX 078-232-8056
		E-mail a.sumi@pantec.co.jp			E-mail t.miyamoto@pantec.co.jp

地下水中の硝酸性窒素 トータル除去システム

—国内初の長崎県南有馬町での運転事例—



Removal of nitrate nitrogen from groundwater with a
combined system of electrodialysis and biological denitrification

(環)環境技術部環境第3技術室
八木 昌史
Masashi Yagi
(環)製品開発室
野 中 信 一
Shinichi Nonaka
(環)環境技術部環境第3技術室
西尾 弘 伸
Hironobu Nishio
石 丸 豊
Yutaka Ishimaru

地下水中の硝酸性窒素の除去を目的に国内初の電気透析法と生物脱窒法を組み合わせたトータル除去システムを1999年12月に長崎県南有馬町に納入した。電気透析により水道原水の硝酸性窒素濃度を13.0 mg/Lから3.0 mg/L以下に低減し、除去率76.9%を得た。電気透析からの高濃度排水は、生物脱窒により硝酸性窒素濃度を60.3 mg/Lから0.12 mg/L以下に低減し、除去率99.8%を得た。本システムの硝酸性窒素のトータル除去率は約80%になり、安定した運転を行っている。

The electrodialysis and biological denitrification are combined in a system for total removal of nitrate nitrogen from groundwater. The system, the first of its kind, was delivered to a water purification plant in Nagasaki Pref. in December 1999. The nitrate nitrogen is reduced from 13.0 mg/L down to 3.0 mg/L for city water with electrodialysis, achieving the removal ratio of 76.9%. The high-strength wastewater from the process is then treated with a biological denitrification system where the concentration is reduced from 60.3 mg/L to 0.12 mg/L, achieving the removal ratio of 99.8%. The system, offering the overall removal ratio of about 80%, has been operating successfully.

Key Words :

硝酸性窒素
電気透析法
生物脱窒法

nitrate nitrogen
electrodialysis
biological denitrification

まえがき

近年、地下水中の硝酸性窒素濃度が農耕地への化学肥料の多投入や家畜糞尿の地下浸透等により、水道水質基準（硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の合計が10 mg/L）を超える事例が増えている。硝酸性窒素は、乳幼児が多量に摂取すると血液中のヘモグロ

ビンを変質させ、酸素欠乏症（メトヘモグロビン血症）を引き起こしたり、妊婦が摂取すると流産を起こすとされている。日本では水道を原因とする症例の報告はないが、欧米では乳幼児の死亡例が報告されている。このためUSEPA、WHOでも飲料水中の硝酸性窒素の基準を設けている（第1表）。¹⁾ 地下

水中の硝酸性窒素はイオンとして存在しており、水道の従来処理法である凝集沈殿+砂ろ過では除去できない。さらに、カビ臭除去や消毒副生成物低減のための高度処理法である生物処理、オゾン+活性炭処理でも除去することはできない。これらのことから、硝酸性窒素濃度の高い水源を有する水道事業者では何らかの対策が必要である。現状、浄水分野での硝酸性窒素除去方法としては、イオン交換樹脂法、逆浸透膜法、電気透析法が挙げられる。これらの方法は、物理化学的に硝酸性窒素を処理水と濃縮排水に分離、濃縮する技術であり、その濃縮排水をそのまま放流すれば水域の富栄養化を引き起こすことになり、この二次汚染源となる濃縮排水の浄化方法の開発が課題であった。当社ではこの濃縮排水中の硝酸性窒素の処理問題を解決する浄化方法として、電気透析法に生物脱窒法を組み合わせた浄水分野では国内第1号となる硝酸性窒素トータル除去システムを1999年12月に長崎県南有馬町の梅谷地区簡易水道に納入した。ここではこの梅谷地区簡易水道に納入し順調に稼動している本設備の紹介とその運転状況を報告する。

を報告する。

1. 設備計画背景

島原半島の南端に位置する南有馬町は自然環境豊かな農業都市である。梅谷地区簡易水道は山間部にあり、その周辺には農地が多く、特に馬鈴薯の栽培が盛んである。梅谷地区簡易水道では、これまで深井戸を水源とし取水した水を塩素殺菌のみで給水していたが、1993年に浄水中の硝酸性窒素濃度が一時的に10 mg/Lを超え、その後やや低下し10 mg/L以下で推移していたが、1998年7月には再び13 mg/Lとなり水道水質基準を超過したため、電気透析法と生物脱窒法を組み合わせた硝酸性窒素トータル除去システムを設置することになった。

2. 設備概要

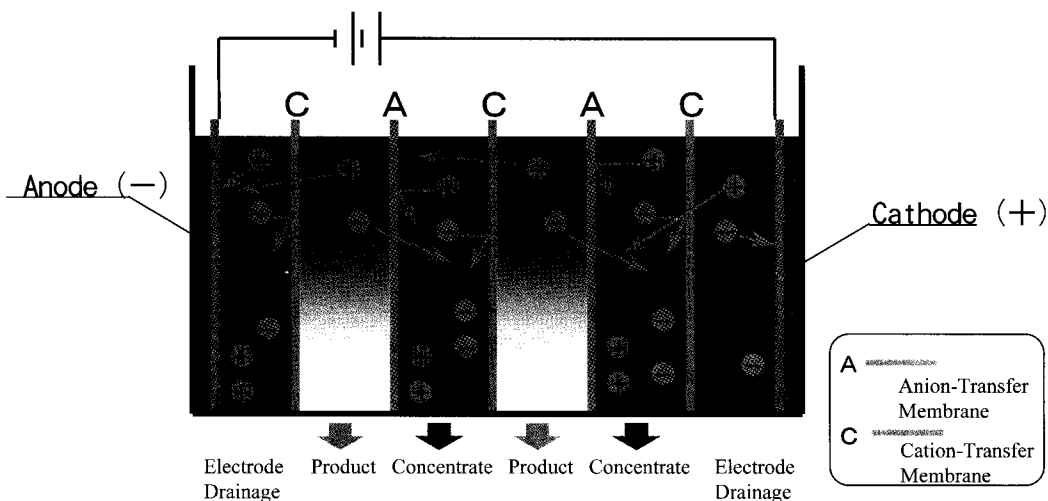
2.1 電気透析法

電気透析の原理を第1図に示す。電気透析法はイオンだけを通すことのできるイオン交換膜と電極から成り、電気エネルギーにより原水中のイオンをイオン交換膜を通過させてイオンを取り除く方法である。²⁾ 溶液中に陽極と陰極を入れ、その間に陽イオ

第1表 世界の飲料水中の硝酸性窒素の基準

Table 1 Standard of nitrate nitrogen in drinking water in the world

Japan (Waterworks Law)	WHO Guide line	USEPA MCL
nitrate nitrogen and nitrite nitrogen:10 mg/L	nitric acid:50 mg/L nitrous :3 mg/L	nitrate nitrogen:10 mg/L nitrite nitrogen:1 mg/L nitrate nitrogen and nitrite nitrogen:10 mg/L

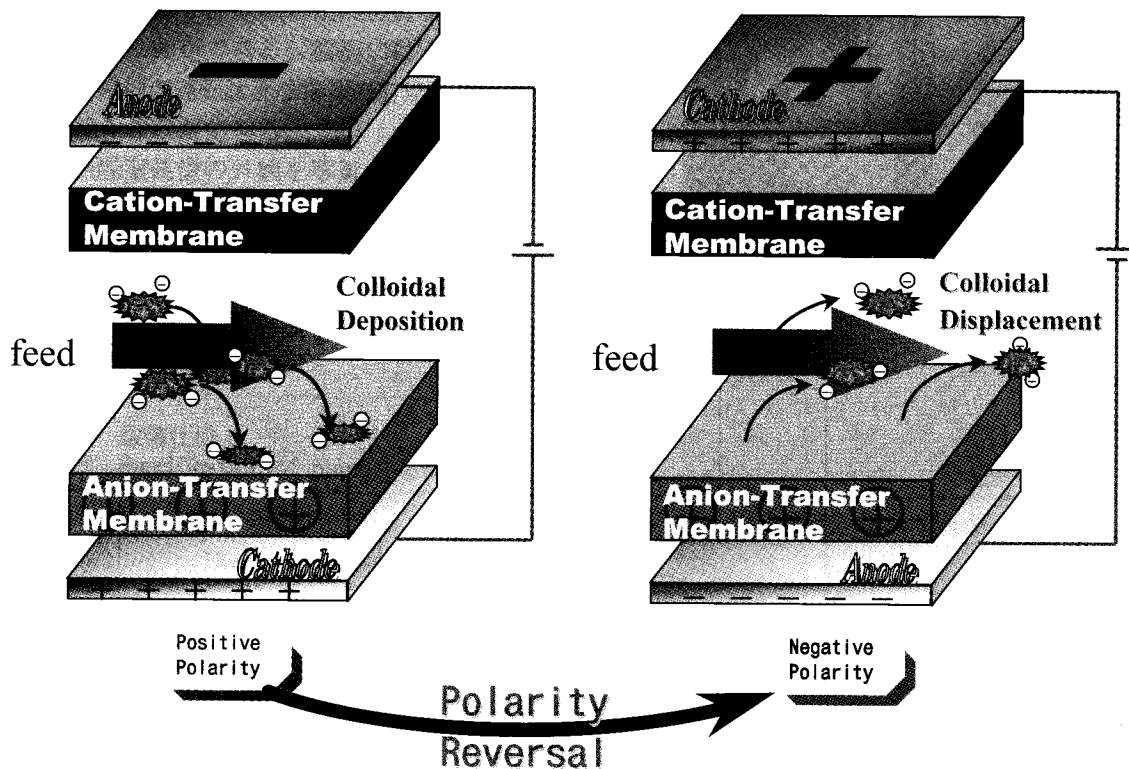


第1図 電気透析の原理

Fig. 1 Principle of electro-dialysis

ン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列する。陽イオン交換膜は陽イオンを通過させるが陰イオンを通過させず、陰イオン交換膜は陰イオンを通過させるが陽イオンを通過させない選択透過性を持つ。このため、その両端から直流電流をかけると、イオン交換膜間にはイオンが少なくなる場所（希釈側）と、多くなる場所（濃縮側）が交互に存在する。これにより水道原水が浄水と濃縮排水に分離される。

また、本法における装置は一定時間毎に電極の極性を切り替える極性転換方式（Electro Dialysis Reversal:EDR）を採用しており、この原理の模式図を第2図に示す。極性転換により濃縮側で発生するスケールや付着したコロイドを電気的に溶出、脱着する。これによりスケール防止剤等の薬品を注入する必要がなくなり、電力の供給のみで硝酸性窒素を除去することができるため、維持管理費が安価になる。無薬注のため、原水槽があるフローの場合は電極排水を回収することができる。極性転換直後の生成水は硝酸性窒素濃度が設定値を上回るため排水するが（始動排水）、この始動排水も回収することができる。

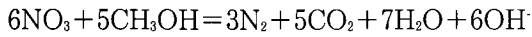


第2図 EDRの模式図
Fig. 2 Scheme of EDR

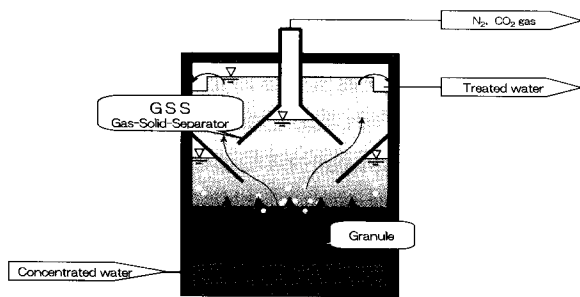
2.2 生物脱窒法

生物脱窒法は、脱窒菌の脱窒反応により原水中の硝酸性窒素を窒素と二酸化炭素に転換し、硝酸性窒素を除去する排水処理法である。水系や土壌中には硝酸性窒素を窒素ガスに還元除去する能力を持った微生物（脱窒菌）が多く存在する。本法は脱窒菌を含む自己造粒化したグラニュール汚泥を用い、高濃度の脱窒菌をグラニュール汚泥中に保持させ高効率で脱窒を行なう方式を採用している。本法に使用している脱窒槽の概略構造を第3図に示す。³⁾ 脱窒槽は、グラニュール汚泥が保持されているベッド部と発生ガスの捕集及びグラニュール汚泥の流出を防ぐGSS部（Gas-Solid Separator）で構成されており、原水は槽下部より流入しグラニュール汚泥と接触し、処理水として上部から流出する。グラニュール汚泥は、原水及び発生ガスの上昇流により膨脹床を形成するが、グラニュール汚泥の粒径が2～3mmと大きく、沈降速度が大きいため、処理水には流出しない。

この脱窒反応には水素供与体として有機物が必要であり、メタノールを原水に供給している。その反応を次式に、硝酸性窒素の除去概念図を第4図に示す。



脱窒菌の働きによりメタノールは水と二酸化炭素に分解され原水中の硝酸は窒素に還元され、発生ガスとして系外へ排出される。所要メタノール量は理論値で1.9 g/g-NO₃-Nとなる。生物脱窒処理ではメタノールの他にリン、マグネシウム、カルシウム等の微量の無機栄養塩が必要である。地下水中にはほとんど含まれていないリンは外部からの注入が必要であり、かつ、脱窒反応でpHが上昇することからリン酸を原水に供給している。添加したリンは、脱窒菌の細胞合成にほとんど使用されるため、処理水に残



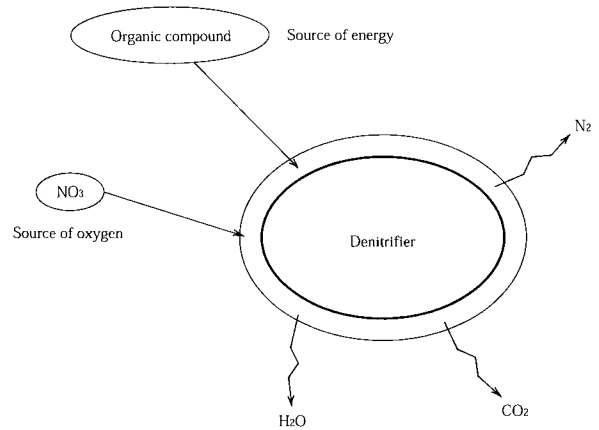
第3図 脱窒槽の概略構造
Fig. 3 Scheme of denitrification tank

留しない。

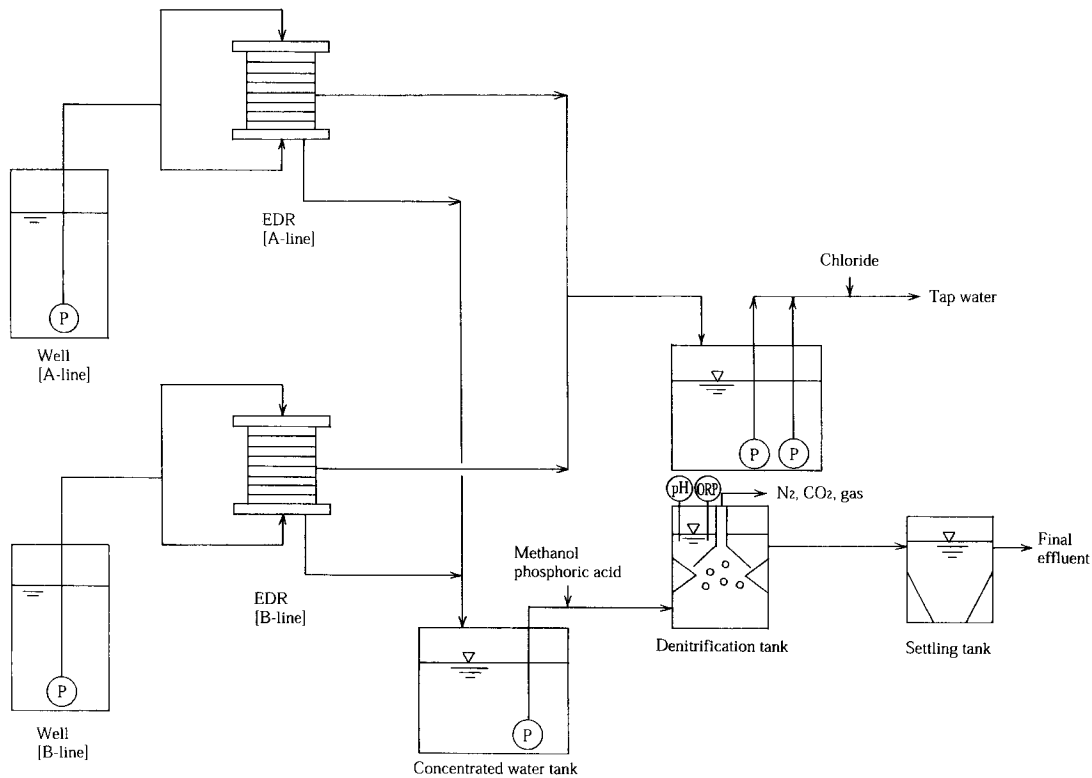
2.3 梅谷地区簡易水道の処理フローと設備仕様

2.3.1 処理フロー

本設備の処理フローを第5図に示す。屋内には2系列の電気透析装置、屋外には生物脱窒装置の主要部である脱窒槽、沈澱槽及びメタノール、リン酸注入装置から成る薬品注入設備で構成されている。水質の異なる2本の深井戸からA・Bの各系列の電気



第4図 硝酸性窒素の除去概念図
Fig. 4 Scheme of Denitrification



第5図 梅谷簡易水道フロー
Fig. 5 Flow diagram of Umetani water purification plant

透析装置へ原水を供給し、浄水と濃縮排水に分離する。その濃縮排水を脱窒槽へ供給し、硝酸性窒素を脱窒反応により無害な窒素ガスに還元して、処理水を系外へ放流している。

2.3.2 設備仕様

設備仕様を第2表に、電気透析装置の外観を写真1に示す。電気透析装置は、制御ユニットと2基の電気透析槽及び動力制御盤で構成されている。電気透析槽には縦460 mm×1 020 mmの陽及び陰イオン交換膜を1基あたり180対、2基合計で360対保有している。槽内は上段、下段に分かれ、上下に積み重ねた構成になっている。各段に電極を持ち、各段毎に電圧設定ができ、イオン交換膜数に比例した設定を行う。イオン交換膜数は、180対の内、上段が110対、下段が70対である。制御ユニットは、夾雑物除去用として目幅10 μ mのカートリッジフィルター、濃縮水を原水側へ循環する濃縮水循環ポンプ及び制御用電動弁、配管で構成されている。この電気透析装置では硝酸性窒素濃度と相関性のある電気伝導率をコントロールの指標としており、各系列に電気伝導率計を設置し、常時電気透析後の処理水の電気伝導率を計測し、設定した電気伝導率以下であることを確認し、硝酸性窒素濃度を監視している。動力制御盤には電気透析槽に与える電圧を変更するために変圧器を設置し、原水の硝酸性窒素濃度の変動にも対応することができる。盤面にはタッチパネルを配し、各系列の運転状況や警報の有無の確認をワンタッチで行うことができる。

生物脱窒装置の外観を写真2に示す。生物脱窒装置は脱窒槽、沈澱槽、動力制御盤を同一架台上に配列したユニットである。脱窒槽の設計条件は、滞留時間が1.5時間、硝酸性窒素設計負荷は4 kg/m³・日である。材質・形状はステンレス製円筒槽であり、

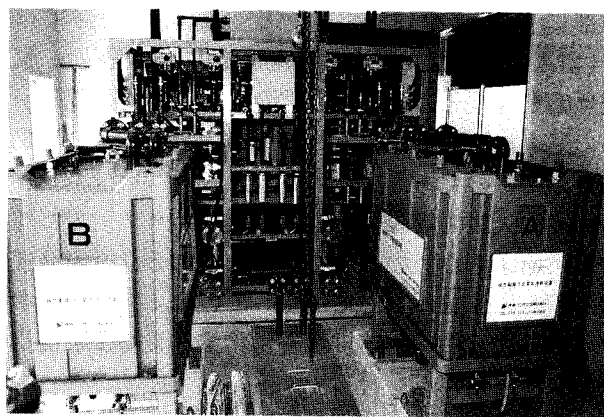


写真1 電気透析装置の外観
Photo.1 Configuration of EDR

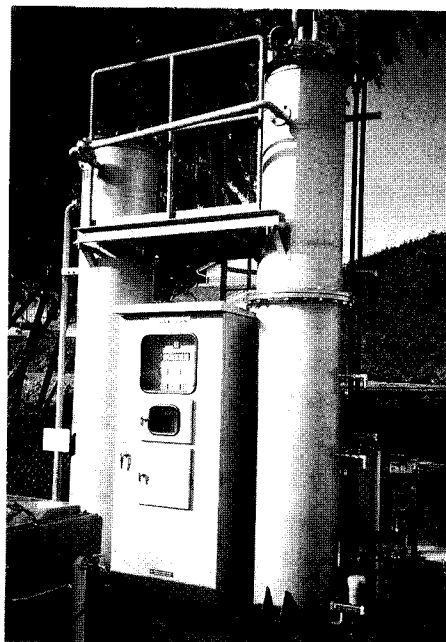


写真2 生物脱窒装置の外観
Photo.2 Configuration of Biological denitrification

第2表 設備仕様
Table 2 Specification of plant

Items	Electrodialysis	Biological denitrification						
		Concentrated water feed pump	Denitrification	Settling tank	Methanol tank	Methanol pump	Phosphoric acid tank	Phosphoric acid pump
Specification	Electrodialysis reversal (EDR) Ion exchange membranes 180 cell-pair Concentrated water circulating pump 1.5 kW Cartridge filter 10 μ m	Submerged pump 0.013 m ³ /min×14 m×0.4 kW	SUS304 ϕ 550 mm×3 500 mm ^H 0.76 m ³	SUS304 ϕ 550 mm×2 500 mm ^H 0.51 m ³	PVC 200 L	Plunger pump max. 12 mL/min ×0.98 MPa× 0.025 kW	PVC 100 L	Plunger pump max. 12 mL/min ×0.98 MPa× 0.025 kW
Number	2	1	1	1	1	2	1	1

内部に GSS 部を設置している。脱窒槽上部には pH 計と ORP 計（酸化還元電位計）を設置し、脱窒反応を管理している。後段の沈澱槽は、脱窒槽からの処理水に僅かに含まれる懸濁物を沈澱、分離するためのものである。

薬品注入設備は脱窒反応に必要なメタノールとリンを供給するためのものであり、それぞれ所定濃度に希釈して定量ポンプで供給している。薬品注入ポンプは、脱窒槽へ濃縮排水を供給する濃縮排水供給ポンプと連動運転を行っている。

3. 運転結果

3.1 原水水質

代表的な原水水質を第 3 表に示す。原水水質の内、硝酸性窒素濃度、pH、濁度が A 系列と B 系列で異なる。硝酸性窒素以外は水道水質基準を満足しているが、硝酸性窒素濃度が A 系列で 9.54 mg/L、B 系列で 13.0 mg/L と高く、B 系列は常時水道水質基準を超過している。

3.2 運転状況

3.2.1 電気透析装置

電気透析装置は A 系列、B 系列共に立ち上げ時から安定した運転を行っている。A 系列、B 系列の硝酸性窒素の除去状況を第 6、7 図に示す。電気透析処理水の平均硝酸性窒素濃度は A 系列で 2.07 mg/L、B 系列で 3.28 mg/L であり、平均除去率は A 系列で 78%、B 系列で 75% である。第 8、9 図に A 系列、B 系列のカルシウム除去状況、第 10、11 図

に A 系列、B 系列のマグネシウム除去状況を示す。カルシウムの平均除去率は、A 系列、B 系列それぞれ 77%、81% である。マグネシウムの平均除去率は、A 系列、B 系列それぞれ 76%、79% である。

電気透析装置の設定電圧値は上段で 50 V（電流値は 0.8 A）、下段で 31 V（電流値は 0.4 A）である。硝酸性窒素濃度と電気伝導率の関係を第 12 図に示す。硝酸性窒素濃度と電気伝導率には、良好な相関関係があり、電気伝導率が硝酸性窒素濃度の指標になることがわかる。電気透析処理水の電気伝導率が A 系列で約 47 μ S/cm、B 系列で約 62 μ S/cm の運転状況で、浄水の硝酸性窒素濃度は 2.7~2.9 mg/L を維持している。電極の極性転換の頻度は 15 分に 1 回であり、現在までスケーリング等のトラブルもなく自己洗浄機能が有効に機能していることを確認している。

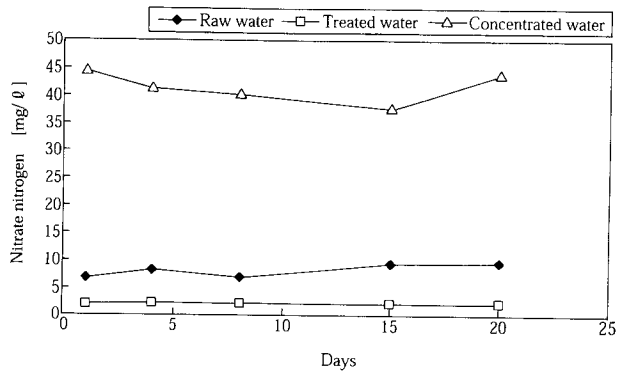
3.2.2 生物脱窒装置

生物脱窒装置の硝酸性窒素除去状況を第 13 図に示す。生物脱窒装置は脱窒槽にグラニューク汚泥を投入し通水し始めたその翌日には、脱窒前の平均濃縮排水が 58.9 mg/L であるのに対し、脱窒処理水は 0.12 mg/L 以下に下がり、硝酸性窒素の平均除去率が 99% 以上となった。脱窒反応が進行すると水酸化物イオンを放出するため、pH が上昇する。そのため pH で脱窒反応の進行状況を確認することができる。pH の経日変化を第 14 図に示す。濃縮排水の pH が約 7.5 に対し、脱窒処理水の pH は 8.0~8.2

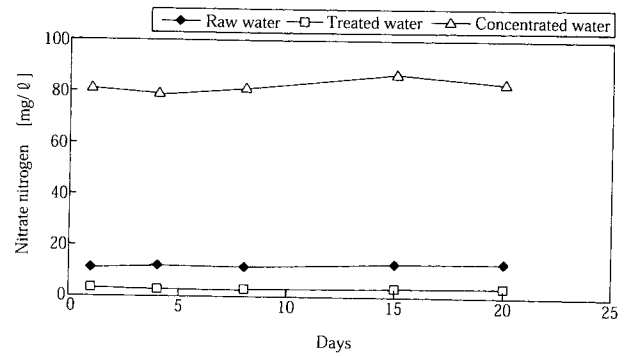
第 3 表 原水、処理水水質

Table 3 Raw Water and Treated water Quality

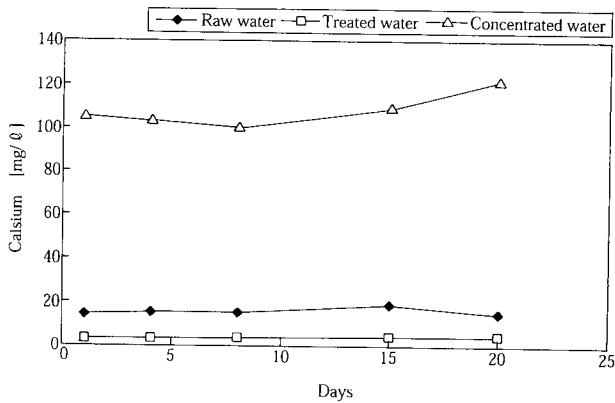
Items	A-line			B-line			Mixed concentrated water	Treated water by biological denitrification
	Raw water	EDR treated water	Concentrated water	Raw water	EDR treated water	Concentrated water		
Nitrate nitrogen (mg/L)	9.54	2.07	44.0	13.0	3.28	83.6	60.3	<0.12
Nitrite nitrogen (mg/L)	<0.005	<0.005	0.007	<0.005	<0.005	0.008	0.009	0.006
Ammonium nitrogen (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.93
Turbidity (degree)	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.2
pH	6.5	6.6	7.4	6.7	6.3	7.2	7.5	8.2
Calcium (mg/L)	14.5	4.11	122	15.1	4.82	187	141	101
Magnesium (mg/L)	5.32	1.29	37.6	5.77	1.30	44.2	38.8	139
Phosphorus (mg/L)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.56
CODMn (mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.7
Dissolved organic carbon (mg/L)	0.5	<0.5	0.6	0.5	<0.5	0.7	0.6	1.2



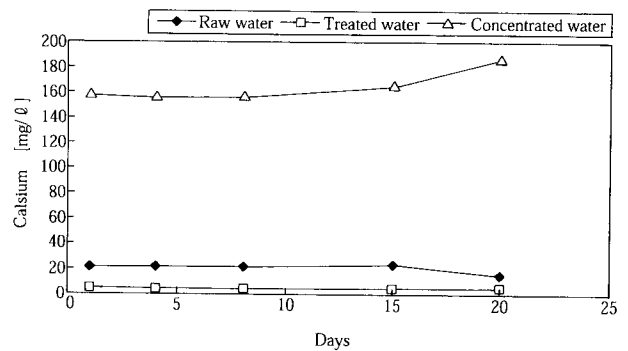
第6図 電気透析装置による硝酸性窒素の除去状況 (A系列)
Fig. 6 Change of Nitrate nitrogen by EDR (A-line)



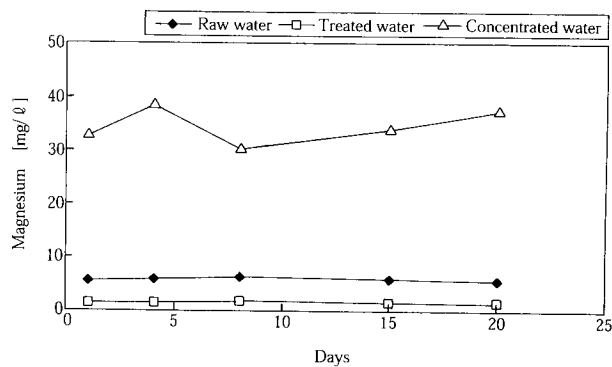
第7図 電気透析装置による硝酸性窒素の除去状況 (B系列)
Fig. 7 Change of Nitrate nitrogen by EDR (B-line)



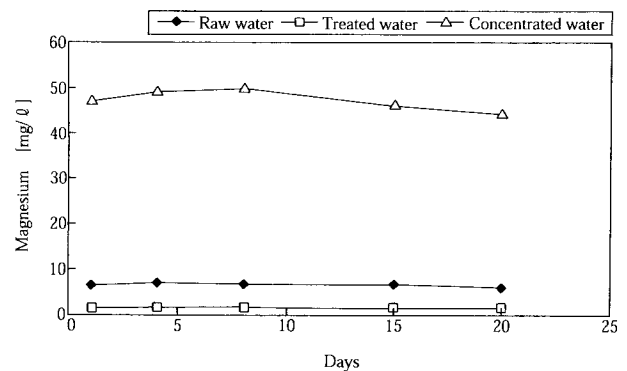
第8図 カルシウムの除去状況 (A系列)
Fig. 8 Change of Calcium (A-line)



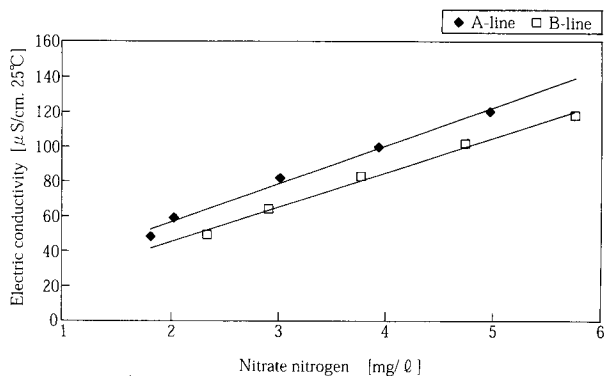
第9図 カルシウムの除去状況 (B系列)
Fig. 9 Change of Calcium (B-line)



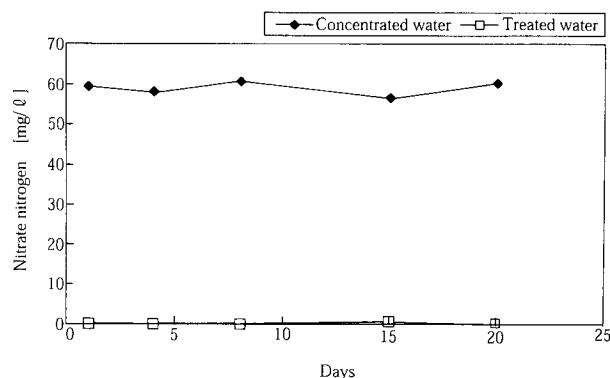
第10図 マグネシウムの除去状況 (A系列)
Fig. 10 Change of Magnesium (A-line)



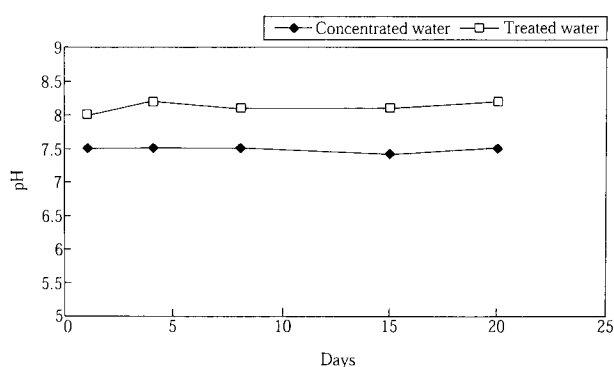
第11図 マグネシウムの除去状況 (B系列)
Fig. 11 Change of Magnesium (B-line)



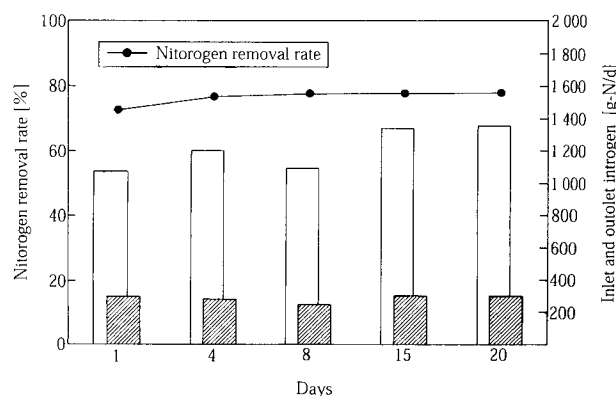
第12図 硝酸性窒素濃度と電気伝導率の関係
Fig. 12 Relation between Nitrate Nitrogen and Electric conductivity



第13図 生物脱窒装置による硝酸性窒素の除去状況
Fig. 13 Change of Nitrate Nitrogen by Biological denitrification



第14図 pHの経日変化
Fig. 14 Change of pH



第15図 窒素収支の経日変化と窒素のトータル除去率
Fig. 15 Change Nitrogen and Nitrogen removal rate

第4表 トータル窒素収支
Table 4 Material balance of nitrogen

Item	Inlet nitrogen		Outlet nitrogen		
	Raw water		EDR treated water		Treated water by biological denitrification
	A-line	B-line	A-line	B-line	
Quantity	60 m ³ /d	60 m ³ /d	53.8 m ³ /d	53.8 m ³ /d	12.4 m ³ /d
Nitrate nitrogen	572.4 g-N/d	780.0 g-N/d	111.4 g-N/d	176.5 g-N/d	1.5 g-N/d
Nitrite nitrogen	≒ 0	≒ 0	≒ 0	≒ 0	≒ 0
Ammonium nitrogen	≒ 0	≒ 0	≒ 0	≒ 0	11.5 g-N/d
Total	572.4 g-N/d	780.0 g-N/d	111.4 g-N/d	176.5 g-N/d	13.0 g-N/d
	1 352.4 g-N/d		300.9 g-N/d		

で推移しており、脱窒反応が順調に進行していることが確認できる。生物脱窒槽には濃縮排水に含まれる硝酸性窒素濃度に応じた量のメタノールとリン酸を注入しているが、メタノールとリンは処理水側に多量に流出すると水域の汚染につながるため、生物

脱窒処理水のCODとリン濃度を測定した。処理水のCODは1.7 mg/L、リン濃度は0.56 mg/Lであり、メタノール、リン酸ともほぼ適切量注入されていることを確認した。

3.3 トータル窒素収支

窒素収支の経日変化と窒素のトータル除去率を第15図に、運転開始より20日経過後の原水及び処理水水质を第3表に、その時のトータル窒素収支を第4表に示す。地下水から流入する窒素量としては、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素はほとんど含まれておらず、硝酸性窒素の流入量がトータルの窒素流入量となり、1352.4 g-N/日となった。施設から流出する窒素量は、電気透析処理水と生物脱窒処理水に含まれる窒素量の合計であり、300.9 g-N/日となった。窒素流入量と流出量の差が窒素ガス化した窒素量であり、1051.5 g-N/日となり、施設全体の除去率は77.8%となった。

むすび

浄水分野で電気透析装置と生物脱窒装置を組み合わせたシステムは、国内第1号機として1999年12月に稼動を始めた。原水の平均硝酸性窒素濃度は、A系列で9.54 mg/L、B系列で13.0 mg/L、電気透析処理水は、A系列で2.07 mg/L（除去率78%）、B系列で3.28 mg/L（除去率75%）であり、浄水の硝酸性窒素濃度は、3.0 mg/L以下で安定した給水を行っている。生物脱窒装置の原水の平均硝酸性窒素濃度は60.3 mg/L、処理水は0.12 mg/L以下（除去率99%以上）であり、施設全体としての硝酸性窒素除去率が約80%と安定して運転している。こ

れらの結果より次のことが確認できた。

- 1) 地下水中の硝酸性窒素の除去には極性転換方式の電気透析法が安定した運転を行え、かつ維持管理性にも優れたシステムであること。
- 2) 課題であった濃縮排水の処理を、グラニュール汚泥を用いた脱窒菌による生物脱窒法で極めて効率よく行うことができ、その設備は非常にコンパクトであること。
- 3) 電気透析法と生物脱窒法を組み合わせたシステムは、互いに優れた処理特性を有効に利用した効率のよいシステムであること。

また、本システムは環境庁の「硝酸性窒素浄化システム技術実証調査」の技術システムとして採用されており、今後浄水分野にとどまらず、他分野に適用されることが期待できる。

最後に本システムを納入、運転するにあたり、データ収集等にご尽力頂きました南有馬町建設課の方々には深く感謝致します。

【参考文献】

- 1) 真柄泰基編、水道水质ハンドブック、p.21 日本水道新聞社
- 2) 石丸豊ほか：神鋼パンテック技報、Vol.42、No.2（1998）、p.74
- 3) 荻野行洋ほか：第7回衛生工学シンポジウム講演論文集（1999）、p.231

連絡先

八木 昌史 環境装置事業部
環境技術部
環境第3技術室
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail m.yagi@pantec.co.jp

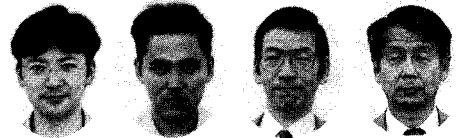
野中 信一 環境装置事業部
製品開発室
担当課長
TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail s.nonaka@pantec.co.jp

西尾 弘伸 環境装置事業部
環境技術部
環境第3技術室
担当課長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail h.nishio@pantec.co.jp

石丸 豊 環境装置事業部
(技術士・水道部門) 環境技術部
環境第3技術室
室長
TEL 078-232-8102
FAX 078-232-8056
E-mail y.ishimaru@pantec.co.jp

浸出水及び汚泥中のダイオキシン類処理

Treatment of Dioxins in Leachate and Sludge



(環)製品開発室
田路 明 宏
Akihiro Toji
児島 大
Dai Kojima
小林 哲 男
Tetsuo Kobayashi
牛越 健 一
Kenichi Ushikoshi

実験装置を用いて浸出水中のダイオキシン類の除去・分解処理システムの検討を行ってきた。この処理システムは逆浸透膜法(RO プロセス)による浸出水処理と加熱分解法による RO プロセスから生じる凝集沈殿汚泥と濃縮水の乾燥固化物の分解処理とからなる。RO プロセスでは、ダイオキシン類を99%除去し、加熱分解法では、汚泥中のダイオキシン類を88%、乾燥塩中のダイオキシン類を99%分解処理できることが実験結果として得られた。これらの処理結果はダイオキシン類の排出規制を十分に満足させるものであった。

A new treatment process to remove and decompose dioxins in leachate from a landfill site was developed through experiments using pilot units. This process consists of an reverse osmosis membrane process (RO process) for leachate treatment and a burning decomposition process for both sludge from pre-treatment like coagulation/sedimentation and dried salts from concentrate generated from the RO process.

Based on our experiments, the RO process removed 99% of dioxins in leachate and the burning decomposition process decomposed 88% of dioxins in sludge and 99% of that in dried salts from concentrate. These results completely complied with the latest Japanese effluent standards.

Key Words :

浸出水処理

逆浸透膜

加熱分解

ダイオキシン類処理

leachate treatment

reverse osmosis membrane

burning decomposition

dioxins treatment

まえがき

わが国における一般廃棄物最終処分場の残余年数は非常に短くなってきており、その延命策として廃棄物のリサイクル、埋立容量の減溶化を目的とした焼却処理が進められている一方、周辺環境への影響を懸念する周辺住民の意向は、大変厳しいものになってきている。浸出水処理水質に関しては、水質汚濁防止法による排水基準等が定められているものの、

実際はその基準値では満足されず、自治体、住民の要請によりさらに上乘せした水質が運用され、水道水または天然の清水に等しい水質であることを要求されることが多くなってきている。

さらに2000年1月15日からは、ダイオキシン類特別措置法の施行によりダイオキシン類が排出基準に加えられ、浸出水中のダイオキシン類(以下 DXNs と略称する)の除去が求められることとなった。

DXNs に関する排出基準値として、10 pg-TEQ/L、環境基準値として1.0 pg-TEQ/L、また、土壌に関する環境基準値は1000 pg-TEQ/g、要観察値を250 pg-TEQ/g としているが、環境保全への強い関心の高まりによりさらに厳しい処理目標が要求されつつある。

当社では、処分場浸出水中の DXNs 処理技術として、平膜タイプの逆浸透膜装置 (DT モジュールシステム) による浸出水中の DXNs 分離除去技術を数年にわたり実証試験を行い²⁾、1999年4月より本システムを採用したコマーシャルプラントの実運転を開始している¹⁾。また、RO プロセスにおいて二次的に発生する前処理凝集沈殿汚泥及び濃縮水に含まれる DXNs に関し、加熱還元分解法 (ハーゲンマイヤー法) による固形物中の DXNs 分解技術として実験的検証を行ってきた。

ここでは、DT モジュールシステムによる実証試験及び実稼働中の DXNs の除去性能ならびに加熱還元分解法による汚泥と乾燥塩中の DXNs 分解処理試験性能について報告する。

1. 浸出水中の DXNs 処理フロー

第1図に DT モジュールシステム及び加熱還元分解装置による浸出水中の DXNs 処理全体フローを示す。

本プロセスでは浸出水中の DXNs は、前処理である凝集沈殿処理された後、RO 膜にて処理される。前処理から排出される凝集沈殿汚泥及び RO 膜処理から排出される濃縮水は、蒸発固化装置にて乾燥した後、加熱還元分解装置にて DXNs を分解処理され無害化される。

2. RO 膜による DXNs 処理

浸出水中の DXNs は RO 膜の分離特性上、分子レベルの分離が可能であり、その分画分子量は数十～数百であることから、分子量が300程度の DXNs の分離は可能となる。ここでは、実浸出水を用いた実証試験結果と実稼働を開始した茨城県における本システムによる DXNs の除去性能を報告する。第1表に DT モジュールシステムの膜モジュール仕様を示す。

2.1 実証試験装置及び実施概要

実証試験として2箇所の実浸出水を用いた。実施設の設備フローの概要を第2図に示す。

1) 試験1 実証試験装置 (Y 処分場)

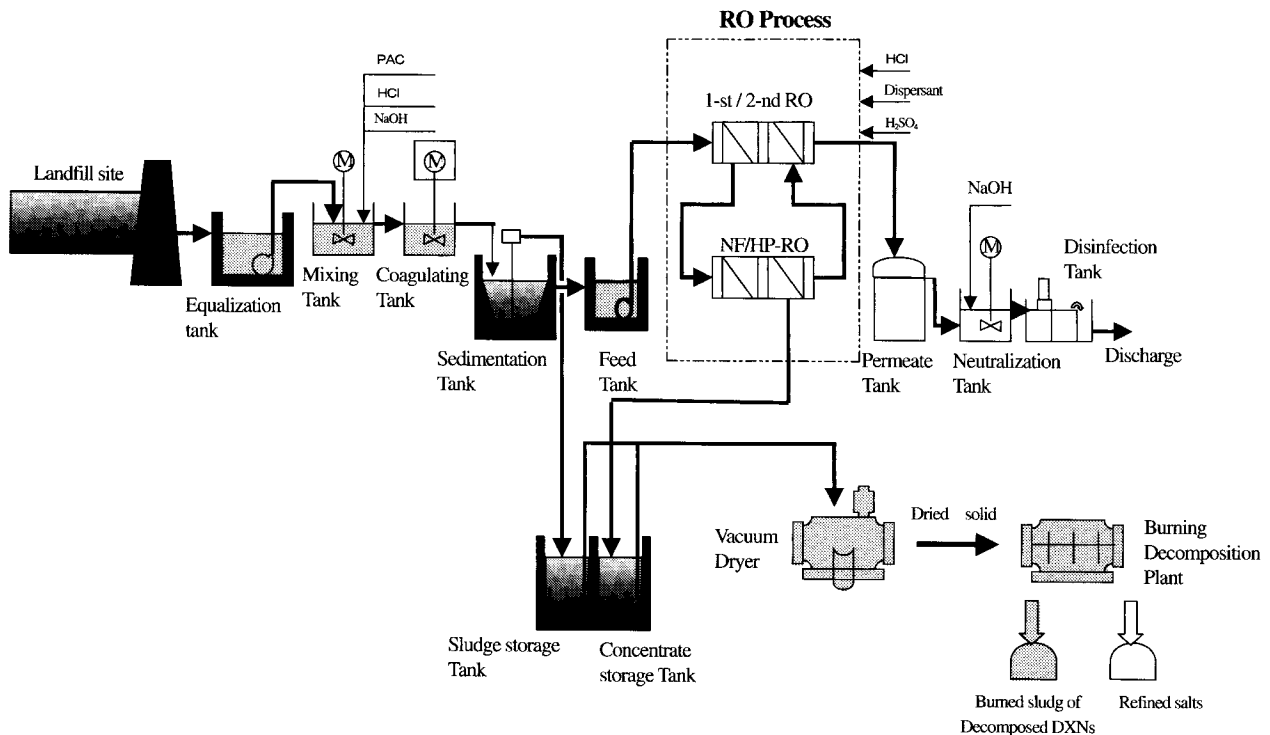
処理量：30 m³/日

回収率：90～95%

装置構成：前処理：凝集沈殿

RO 装置：1 段目 RO + 2 段目 RO

濃縮 RO 装置：NF + 高圧 RO



第1図 浸出水処理プロセスフロー

Fig. 1 Flow Diagram of Leachate Treatment Process

2) 試験2 実証試験装置

(淡河環境センター：神戸市)³⁾

処理量：12 m³/日

回収率：70～90 %

装置構成：前処理：凝集沈殿

RO装置：1段目RO+2段目RO

3) 実施設 (クリーンパーク・きぬ：茨城県)

処理量：70 m³/日

回収率：80～95 %

装置構成：前処理：凝集沈殿

RO装置：1段目RO+2段目RO

濃縮RO装置：NF+高圧RO

濃縮水処理装置：蒸発固化装置

2.2 DXNs 除去性能結果

第2～第4表に試験1, 2及び実施設におけるDXNsの処理結果を示す。試験1では、原水中のDXNsが2.3～1.4 pg-TEQ/Lに対して、処理水では0.052～0.0052 pg-TEQ/Lと99.6～99.8%の除去率が得られた。試験2では、原水中のDXNsが

2.08 pg-TEQ/L, 内溶解性DXNsが0.24 pg-TEQ/Lであったが、処理水では0.00027 pg-TEQ/Lと溶解性のDXNsについてもRO膜にて除去できた。実施設での結果についても、原水のDXNsが2.35 pg-TEQ/Lに対して処理水で0.00049 pg-TEQ/Lと99.9%以上の除去率が得られた。

3. 凝集沈殿汚泥中および濃縮水中のDXNs 処理

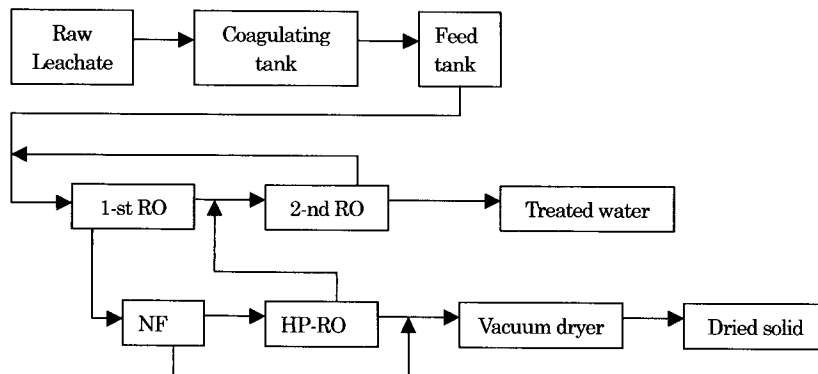
一般的にDXNsは水に溶けにくい性質をもっており、浸出水処理の場合、凝集沈殿処理を行うことにより原水中のDXNsの大部分は汚泥とともに排出される。DTモジュールシステムを用いた浸出水処理設備においても、前処理として凝集沈殿処理装置を設置する場合、これら汚泥中にDXNsは取り込まれることが予想される。

また、RO膜にて浸出水を処理した場合、処理水は水道水基準を満たすほどの環境を汚染することのない清水となって放流されるが、処理水とは別に一部濃縮水が出される。この濃縮水中には浸出水中の

第1表 ROモジュールとNFモジュールの仕様

Table 1 Specification of the RO modules and NF module

	RO modules (3 types)			NF module
Type of module	Reverse osmosis			Nanofilter
Configuration	Plate and frame			Plate and frame
Maximum rated operating Pressure	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	4.0 MPa
Dimensions (3 types)	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	
Diameter (mm)	226	222	250	123
Length (mm)	1 200	1 200	1 150	2 250
Membrane area	7.6 m ²	7.6 m ²	9.1 m ²	5.0 m ²
Operating Temperature	5-35 degree			5-35 degree
Material	Membrane: Polyamide			Membrane: Polyamide
	Disk : ABS			Disk : ABS
	Casing :			Casing : SUS
	6.5 MPa	12 MPa	20 MPa	
	FRP	SUS	SUS	



第2図 実設備フロー(クリーンパーク きぬ)

Fig. 2 Flow Diagram of Commercialized Plant

第2表 試験1のDXNs分析結果

Table 2 Analytical data of dioxins for examination-1

Units	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ) (pg-TEQ/L)	Toxicity Equivalency (TEQ) (pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	2.3~14	0.052~0.0052	99.6~99.8

第3表 試験2のDXNs分析結果

Table 3 Analytical data of dioxins for examination-2

Units	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ) (pg-TEQ/L)	Toxicity Equivalency (TEQ) (pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	1.73	0.00013	99.9
Coplanar PCBs	0.45	0.00014	
Total	2.08	0.00027	

第4表 実設備のDXNs分析結果

Table 4 Analytical data of dioxins for Commercializer Plant

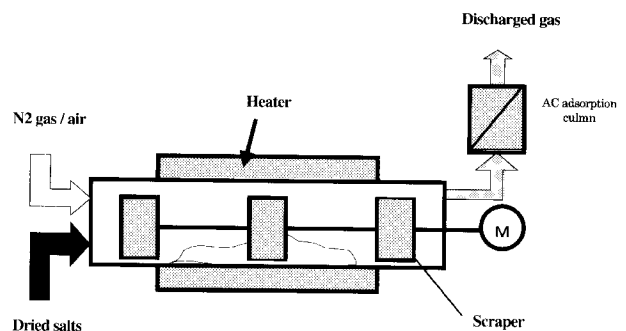
Units	Raw Leachate	Treated water	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ) (pg-TEQ/L)	Toxicity Equivalency (TEQ) (pg-TEQ/L)	(%)
PCCDs+PCDFs	2.2	0.00030	99.9
Coplanar PCBs	0.15	0.00019	
Total	2.35	0.00049	

有機成分 (TOC, BOD など), 塩類, 汚染物質である有機塩素化合物などが濃縮されることとなり, DXNs についても濃縮水中に分離除去され移行することが予想される。濃縮水の処理に関しては, 埋立地返送法, 固化法, 焼却法, 有価物回収法等考えられるが⁵⁴⁾, クローズド化したシステムを構築するといった観点から, 濃縮水を乾燥固化及び無害化した後, 副生塩を工業塩等として再利用することがもっとも望ましいといえる⁵⁵⁾。

これら汚泥中のDXNsおよびRO膜濃縮水乾燥塩中のDXNsの処理として加熱還元分解法(ハーゲンマイヤー法)による調査・実証試験を行ってきた。

3.1 加熱分解試験装置

第3図に加熱分解試験装置の概略図を示す。本装置は, 汚泥及び乾燥塩中の有機成分を加熱分解した後, 窒素ガスを吹き込みながら所定の温度まで加熱し, その後還元雰囲気を保持しながら有機塩素化合物を還元分解し, 所定の温度まで冷却することによってDXNsを分解処理する方法である。本技術は汚



第3図 加熱分解試験装置概略図

Fig. 3 The Drawing of The Burning Decomposition Test Equipment

泥及び乾燥塩中の金属塩の触媒作用で比較的低温でDXNsが分解できることを特長とする。

1) 試験装置仕様

装置名称: 加熱分解試験装置

装置形式: 横型回転円筒型

寸法: 内径100 mm×長さ350 mm

加熱方式: 電気ヒーター方式

2) 試験条件

凝集汚泥の加熱分解試験では、高濃度 DXNs 含有汚泥を想定し外添 DXNs 濃度を高くして、空気雰囲気での加熱酸化分解と窒素雰囲気での加熱還元分解の2方式を比較検討した。濃縮水乾燥塩の加熱分解試験では、有機物の加熱酸化分解後に加熱還元分解を行った。

試験1 (凝集汚泥の分解)

①RUN 1

加熱温度: 400℃
 通風量: 1.0 NL/分
 通風ガス: 空気
 加熱通風時間: 1時間
 DXNs外添濃度: 1.0 ng-TEQ/g

②RUN 2

加熱温度: 400℃
 通風量: 1.0 NL/分
 通風ガス: 窒素
 加熱通風時間: 1時間
 DXNs外添濃度: 1.0 ng-TEQ/g

試験2 (濃縮水乾燥塩の分解)

酸化分解加熱温度: 600℃
 還元分解加熱温度: 450℃
 通風量: 3.0 NL/分
 酸化分解通風ガス: 空気
 還元分解通風ガス: 窒素

加熱通風時間: 各1時間

DXNs 外添濃度: 26 pg-TEQ/g

3.2 DXNs 分解性能結果

1) 凝集汚泥中の DXNs 分解

第5表に汚泥中の DXNs 分解試験の結果を示す。RUN1では、加熱時に空気を通風し酸化条件下での DXNs の挙動を調査した。この結果、原汚泥中の DXNs 濃度が 1316 pg-TEQ/g に対して、分解処理汚泥では 967 pg-TEQ/g、分解除去率で 26.7%とほとんど分解ができなかった。一方、加熱時に窒素ガスを通風した RUN2では、原汚泥 1316 pg-TEQ/g に対して、分解処理汚泥で 159.8 pg-TEQ/g と 87.9%の分解除去率が得られた。この結果から、加熱時に窒素ガスなどにて還元雰囲気とすることが、DXNs の加熱分解法における基本条件であること、及び、400℃といった比較的低温においても還元雰囲気とすることにより、汚泥中の DXNs 分解が可能であることが確認でき、DXNs の分解除去技術として、加熱還元分解法(ハーゲンマイヤー法)が有効であることが確認できた。

2) 乾燥塩中の DXNs 分解

第6表に乾燥塩中の DXNs 分解試験の結果を示す。乾燥塩中の DXNs 濃度 26 pg-TEQ/g に対して、精製塩では 0.01 pg-TEQ/g と 99.9%以上の分解除去率を得ることができた。乾燥塩中の DXNs についても加熱還元分解法にて分解が可能であるこ

第5表 汚泥中の DXNs 分析結果

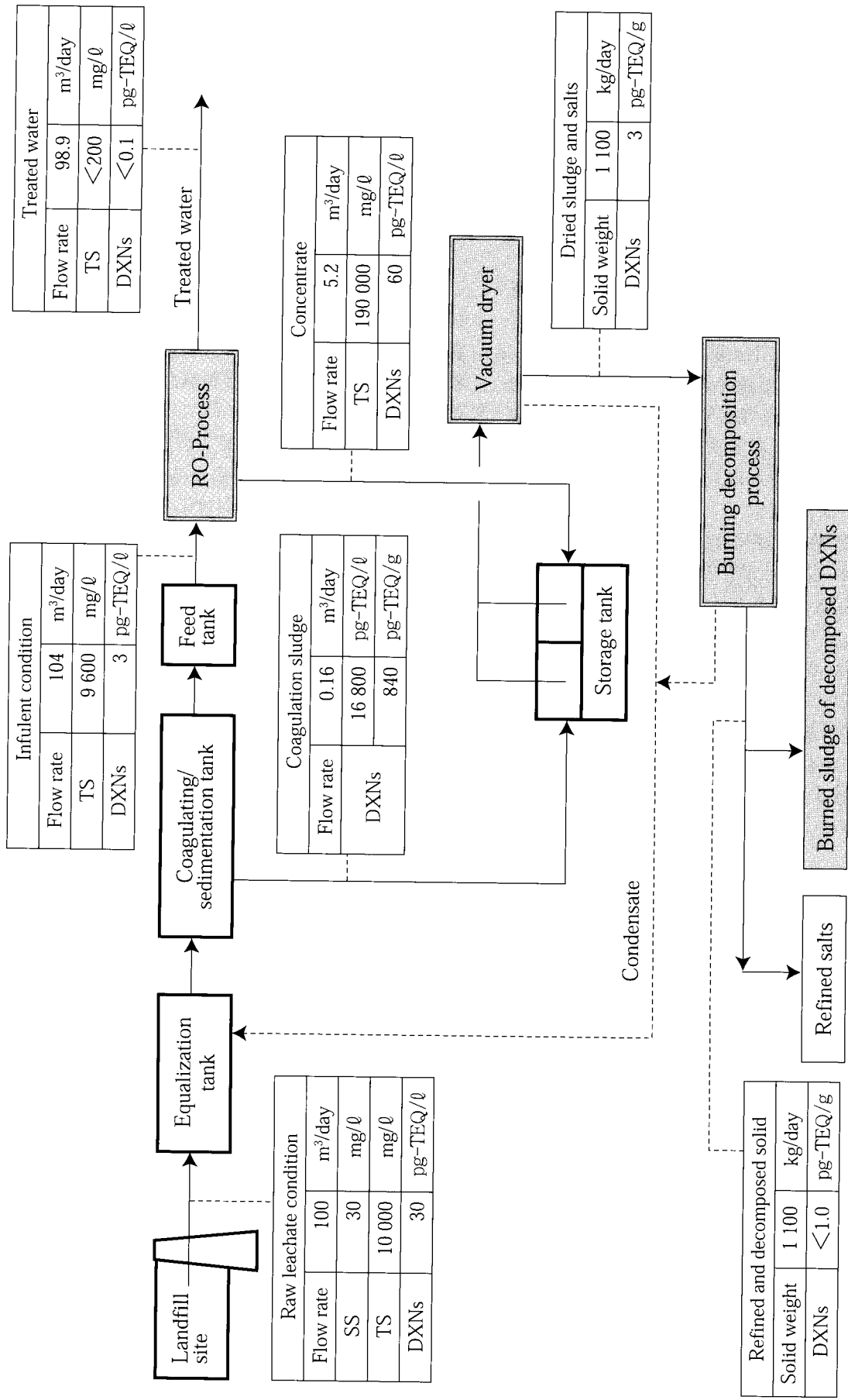
Table 5 Analytical data of dioxins in sludge

Units	Raw sludge	Decomposed sludge	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/g)	(pg-TEQ/g)	(%)
[RUN 1]			
PCCDs+PCDFs	1300	920	26.5
Coplanar PCBs	16	42	
Total	1316	967	
[RUN 2]			
PCCDs+PCDFs	1300	150	87.9
Coplanar PCBs	16	9.8	
Total	1316	159.8	

第6表 乾燥塩中の DXNs 分析結果

Table 6 Analytical data of dioxins in dried salts

Units	Raw salts	Decomposed salts	Removal ratio
	Toxicity Equivalency (TEQ)	Toxicity Equivalency (TEQ)	
	(pg-TEQ/g)	(pg-TEQ/g)	(%)
PCCDs+PCDFs	26	0.01	>99.9



第4図 浸出水処理におけるDXNs物質収支
 Fig. 4 A material balance sheet of Dioxins in The Reachate treatment

とが確認できた。

4. 浸出水処理における DXNs 物質収支

これまでの実験結果から浸出水中の DXNs を前処理である凝集沈殿処理及び RO 膜処理にて分離除去し、これら処理の過程で発生する汚泥及び濃縮水中の DXNs を乾燥後、加熱還元分解法にて分解することにより、浸出水中の DXNs 処理が可能であることが確認できた。実際の処分場における浸出水に含まれる DXNs 除去・分解処理方式として、DT モジュールシステム及び加熱還元分解装置を適用した場合の DXNs の物質収支モデルを検討した。

第 4 図に浸出水の DXNs 物質収支モデルを示す。ここでは、一般の管理型最終処分場における平均的浸出水を想定し、また、DXNs 濃度を 30 pg-TEQ/L と仮定した。モデル収支において、DT モジュールシステムにより処理水は 0.1 pg-TEQ/L 以下となり、汚泥及び濃縮水として分離除去された DXNs は加熱還元分解装置にて 1.0 pg-TEQ/g 程度まで処理されることが予想でき、浸出水中の DXNs 処理が可能となることが示された。

収支モデルからわかるように、浸出水中の DXNs 濃度が低い場合、濃縮乾燥塩及び乾燥汚泥の合計固化物中の DXNs 濃度は数 pg-TEQ/g 程度となり、土壌の環境基準値よりかなり低い値となることが予想できる。しかしながら、負の遺産というべき DXNs を残すことを避け、環境保全の立場から分解処理まで行うことが望ましいといえる。

む す び

実証試験装置及び実施設での DXNs 除去・分解性能結果から次のことを確認することができた。

- 1) 浸出水中の DXNs は、DT モジュールシステムを適用することにより、処理水では 0.1 pg-TE

Q/L 以下と高い除去率が得られる。

- 2) 前処理である凝集沈殿汚泥及び RO 膜濃縮水中に含まれる DXNs は、加熱還元分解法（ハーゲンマイヤー法）により分解処理が可能である。
- 3) DT モジュールシステム及び加熱還元分解装置を組み合わせることにより、放流水はもちろん汚泥等についても DXNs を系外に排出することなく、処理場内にて分解処理が可能である。

当社では、濃縮水の乾燥塩類を加熱分解精製することにより、工業副生塩としての再資源化の実用化試験を試みてきている。DXNs などの環境汚染物質の処理システムと併せて、環境保全の立場から循環型社会への廃棄物処理技術へと発展すべく研究開発に取り組んでいく。

なお、当社はチュービンゲン大学の Hagenmaier 教授より、水処理系から排出される汚泥及び塩類、廃棄物、土壌における DXNs の加熱還元分解法による分解技術の特許使用権の許諾を受けており、今後とも実用化技術として社会貢献できるように努力を重ねていく所存である。

[参考文献]

- 1) 植松一也：神鋼パンテック技報，Vol.43. No.1 (1999) p.82
- 2) 田路明宏ほか：逆浸透膜を用いた浸出水処理，第20回全国都市清掃研究発表会論文集，(1999)，p.329
- 3) 中道民広ほか：山間処分地の水質変化とその対策，第21回全国都市清掃研究発表会論文集，(2000)，p.304
- 4) 花嶋正孝ほか：埋立地浸出水の膜処理に伴う濃縮水処理対策について，第18回全国都市清掃研究発表会論文集，(1997)，p.233
- 5) 花嶋正孝ほか：浸出水膜濃縮水からの工業塩回収技術の開発，第20回全国都市清掃研究発表会論文集，(1999)，p.332

連絡先

田路明宏 環境装置事業部
製品開発室

TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail a.toji@pantec.co.jp

児島大 環境装置事業部
製品開発室

TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail d.kojima@pantec.co.jp

小林哲男 環境装置事業部
(工学博士) 製品開発室
担当次長

TEL 078-992-6532
FAX 078-992-6503
E-mail tt.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

スラリー供給槽からの均一濃度拔出

Slurry draw-off at a constant concentration from a slurry feed tank



(化)技術部 南 俊 充
Toshimitsu Minami
(化)生産部第1製造室 今 中 照 雄
Teruo Imanaka

一般に、スラリー供給槽はその中に含まれる固体粒子を均一浮遊させるように設計する。しかしながら、槽内の粒子を均一浮遊させれば、必ずスラリーを一定濃度で排出できるわけではない。排出されるスラリー濃度が拔出位置および拔出速度の影響を受けるため、粒子が均一浮遊している場合ですら、実際には、排出されるスラリー濃度が一定にならないことがある。

本稿では、スラリー排出時の濃度変動に対し、攪拌動力、拔出位置、拔出速度およびバツフル条件が与える影響を実験結果をもとに紹介する。

It is very ordinary to design a slurry feed tank such that its mixing gives uniform suspension of solid particles. However, this is not enough to keep a constant slurry concentration in the draw-off from the full volume level of the tank to a low liquid level. Because the slurry concentration at the outflow nozzle is affected by a nozzle position and draw-off flow velocity, thus, the slurry concentration can be actually changed in the draw-off, even if mechanical mixing achieves uniform solids suspension in the tank.

In this paper, slurry concentration variation in tank draw-off has been discussed together with the slurry concentration distribution in a mixing vessel, based on experimental data that were taken as mixing intensity, draw-off flow velocity, and baffle conditions were changed.

Key Words :

スラリー供給槽	Slurry feed tank
固液攪拌	Solid-liquid mixing
攪拌槽	Mixing vessel
スラリー排出	Slurry draw-off

まえがき

攪拌操作の目的は、多くの場合均一な状態を作り出すことであり、固液攪拌の場合は固体粒子を槽内均一に浮遊させることである。しかし、攪拌操作の最終目的が均一浮遊となることは少ない。例えば、固体触媒を用いる反応機、スラリー重合機、樹脂ペレットの溶解槽などの固液攪拌においては、固液間の物質移動や反応の促進のために、また、スラリー調整槽においては、次工程に供給するスラリー濃度

が均一であることが要求され、それらの目的を達成する手段の一つが粒子の均一浮遊になる。従って、均一浮遊だけを考えて装置設計を行った場合、不都合を生じることがある。

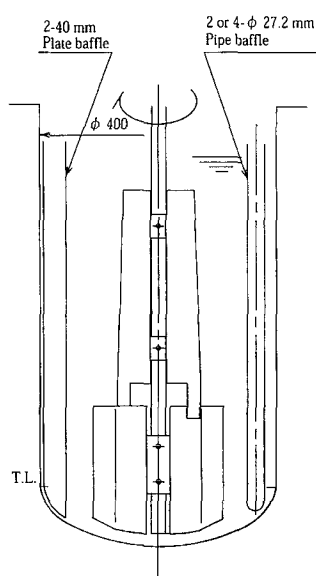
均一浮遊とは、槽内各所で粒子濃度が均一、さらに粒子の大きさに分布がある場合には、粒径分布が槽内各所で同じである状態を表す。この状態は、スラリー調整槽のように槽内から連続的に固体を均一濃度で排出させる場合には必要条件となるが、それ

で十分条件とはならないので注意を要する。槽内は均一分散状態であるにもかかわらず、排出時に大きな濃度変動を生じる場合がある。最近の樹脂製造プロセスにおいては、反応率の向上やプラントの自動運転化のために、触媒調整槽から反応機への触媒供給濃度の変動許容値も極めて小さくなってきている。そこで、液面変化を伴うセミバッチ運転のスラリー調整槽を想定し、スラリーの排出濃度均一化に対して、攪拌動力、抜出位置および抜出速度、さらにバッフル条件が与える影響を調査する目的で実験を行った。以下に実験の概要を報告する。

1. 実験装置

本実験に使用した実験装置(第1図参照)と実験条件を次に示す。

- ①攪拌槽：・内径400 mm 2：1半楕円鏡付透明アクリル円筒槽
- ②攪拌翼：フルゾーン翼
- ③バッフル：a) 40 mm幅平板バッフル
b) ϕ 27.2 mmパイプバッフル
- ④内容物：水道水+ガラスビーズ(6 wt%)
 <ガラスビーズ仕様>
 - ・中心粒径 17 μ m
 - ・密度 2 500 kg/m³
 単一粒子の終末沈降速度は、計算上0.033 cm/secになる。
- ⑤測定液面範囲：
 $H/D = 0.36 \sim 1.66$



第1図 実験装置
Fig. 1 Experimental equipment

但し、Hは槽底から液面までの高さ、Dは槽径を示す。

2. 実験方法

2.1 サンプルング方法

サンプルングは次の2つの方法で行った。

【方法A】 槽内の濃度分布を測定するためのサンプルング

- ①所定の回転数で攪拌を行いながら、攪拌槽上部よりID ϕ 10のホースを液中に挿入しサンプルングを行う。1カ所当たりのサンプルング量は約1.5 Lt.
- ②サンプルング位置は上下方向に4カ所とした。
- ③スラリー重量とガラスビーズの重量を測定し、スラリー濃度を算出する。

【方法B】 排出時の濃度変動を測定するためのサンプルング

- ①所定の回転数で攪拌を行いながら、抜出口よりスラリーを連続で抜き出す。
- ②連続で抜き出しながら、定期的にサンプルングを行う。1回当たりのサンプルング量は約1.5Lt.
- ③スラリー重量とガラスビーズの重量を測定し、スラリー濃度を算出する。

2.2 スラリー濃度測定方法

今回の実験に使用したビーズは大きさが小さく、また濃度測定精度を上げるため、次の方法にて測定した。

- ①約1.5 Lt.のサンプルを5日間静置分離させ、ガラスビーズを沈降させる。
- ②沈降後、上澄み液のみを除く。
- ③サンプル容器ごと、105℃に設定した乾燥機で約8時間乾燥させる。
- ④乾燥機から取り出した直後に重量(ガラスビーズ+容器)を測定する。
- ⑤容器からガラスビーズを取り除き、容器のみを105℃に設定した乾燥機で約1時間乾燥させる。
- ⑥乾燥機から取り出した直後に重量(容器のみ)を測定する。
- ⑦ガラスビーズ+容器の重量から容器の重量を差し引いて、ガラスビーズの重量とする。

上記の方法で測定された重量を用いて、ガラスビーズ濃度を次の式により計算する。

ガラスビーズ濃度(wt%)

$$=(\text{ガラスビーズ重量})/(\text{スラリー重量})\times 100$$

2.3 測定精度の簡易検証結果

あらかじめスラリー濃度6.000 wt.%のスラリーを9サンプル作成し、前項の要領に従って、スラリー濃度測定精度の検証を行った。その結果、スラリー濃度の測定値は5.980 wt.%から5.991 wt.%の間でばらつき、平均5.986 wt.%となった。従って、上記測定方法では0.23%の系統誤差と0.10%変動誤差がある。以下の検討では濃度変動のみを評価するので、実質的な測定精度は0.1%と考えてよい。

3. 実験結果

3.1 槽内における濃度むら

本実験の狙いは、ガラスビーズスラリーを均一に排出する方法を見出すことである。均一に排出するためには、まず槽内粒子を均一に浮遊させる必要がある。そこで、槽内上下方向の濃度分布を、サンプリング方法Aにて確認した。バップルは2枚平板バップルを用い、サンプリング位置は次の通りとした。

- ・半径方向：槽中心から160 mm
- ・周方向：バップルとバップルの中間
- ・鉛直方向：S/D=0.25, 0.675, 1.0, 1.375の合計4点。但し、Sは槽底からサンプリング位置までの距離を示す。

第2図に、Pv値(単位容積あたりの攪拌動力)をパラメータとした測定結果を示す。図の縦軸は、ガラスビーズ投入量6.0 wt.%からの差異を濃度比率で表示している。また第1表に、それぞれのPv値における濃度変動幅を示す。

第2図において、Pv=0.17 kW/m³では、槽下部においてやや濃度が高くなっており、粒子は沈降傾向

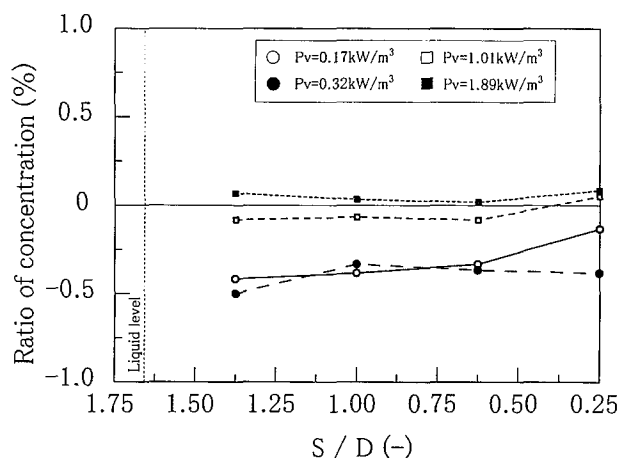
にあることが判る。第1表によれば、Pv値を0.32 kW/m³以上に上げると濃度の変動幅は小さくなる。

また、第2図においてPv値の低い0.17と0.32 kW/m³は、排出スラリーの平均濃度が投入時のスラリー濃度より低い。ガラスビーズが沈降していることが示すものであるが、スラリー作成時のガラスビーズの計量誤差の影響もある。

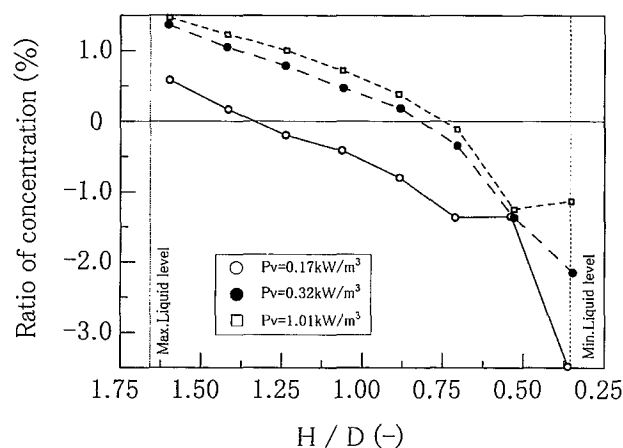
3.2 均一排出に対するPv値の影響

次に実際にスラリーを排出ノズルから抜き出し、サンプリング方法Bにて濃度変動を測定した。排出位置は、下鏡センターノズルとし、排出ノズル内の液流速は0.12 m/sとした。

第3図に測定結果を示す。また、各Pv値における濃度変動幅を第2表に示す。Pv値を0.17, 0.32, 1.01 kW/m³と大きくするに従い、濃度変動は小さ



第2図 槽内濃度むらに対するPv値の影響
Fig. 2 Effect of Pv on concentration distribution in the axial direction



第3図 均一排出に対するPv値の影響
Fig. 3 Concentration variation in tank draw off and its dependency on Pv

第1表 Pv値に対する濃度変動幅

Table 1 Width of draw-off concentration variation

Pv (kW/m ³)	Variation width (%)
0.17	0.28
0.32	0.12
1.01	0.13
1.39	0.07

第2表 排出スラリー中の濃度変動幅

Table 2 Width of draw-off concentration variation

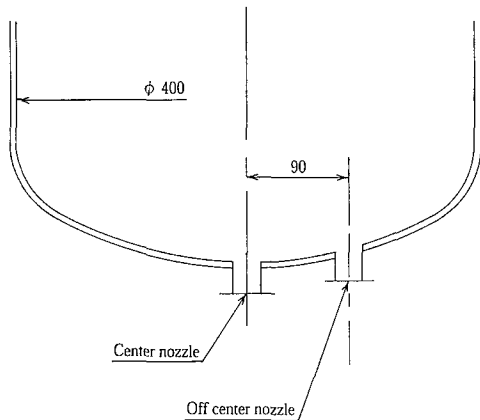
Pv (kW/m ³)	Variation width (%)
0.17	4.33
0.32	3.67
1.01	2.58

くなっている。液面が $H/D=0.75$ 以上では、 P_v 値によらず濃度変動傾向は同じ状況であるものの、液面が $H/D=0.75$ 以下の範囲で濃度変動に差が生じたためである。

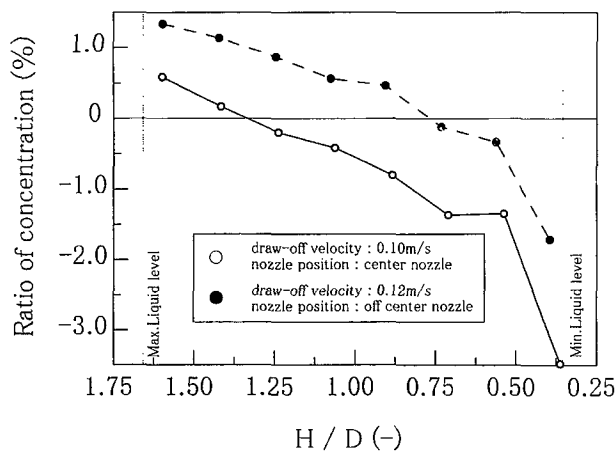
本項でのテスト条件は、前3.1項と同一である。第1表によれば、槽内の濃度むらはいずれの P_v 値においても0.3%以下であるにもかかわらず、排出させると2.0%以上の濃度変動が生じた。均一な濃度での排出に対しては攪拌動力などの操作因子に加え、排出方法についても配慮する必要があることが判る。

3.3 排出位置と排出ノズル内液流速の影響

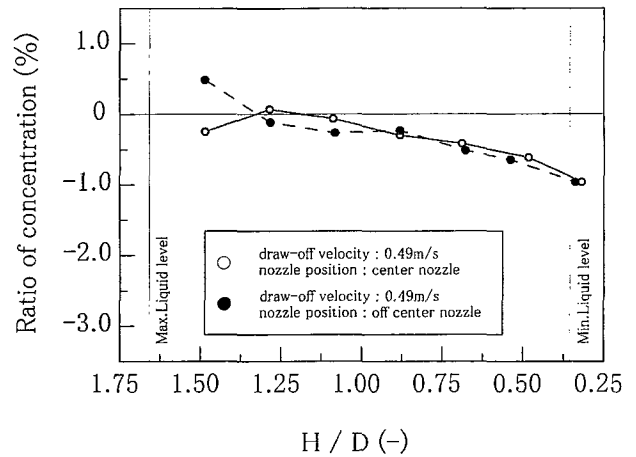
次に均一排出に対する排出位置および排出ノズル内の液流速の影響の確認を行った。排出位置はセンターノズルとオフセンターノズルの2カ所（第4図参照）とした。またノズル内液流速は約0.1~1.4



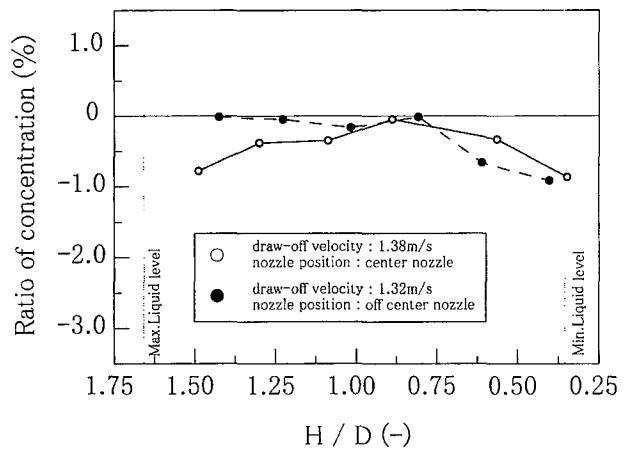
第4図 排出位置
Fig. 4 draw-off nozzles (center nozzle: ϕ 25mm off center nozzle: ϕ 23mm)



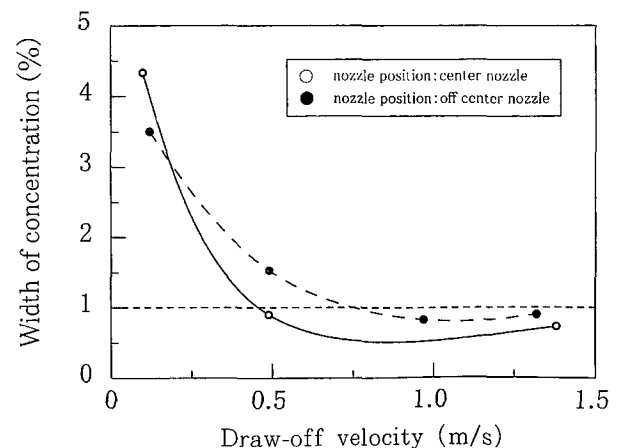
第5図 排出濃度に対する排出位置の影響
Fig. 5 Effect of nozzle position on concentration variation in draw off (draw-off velocity: 0.10 m/s)



第6図 排出濃度に対する排出位置の影響 (排出速度: 0.49 m/s)
Fig. 6 Effect of nozzle position on concentration variation in draw off (draw-off velocity: 0.49 m/s)



第7図 排出濃度に対する排出位置の影響 (排出速度: 1.35 m/s)
Fig. 7 Effect of nozzle position on concentration variation in draw off (draw-off velocity: 1.35 m/s)



第8図 排出濃度の変動幅に対する排出速度の影響
Fig. 8 Effect of draw-off velocity on concentration variation width

m/s の範囲で比較した。液流速の調整はノズル先端に取り付けたボール弁の開度調整により行った。

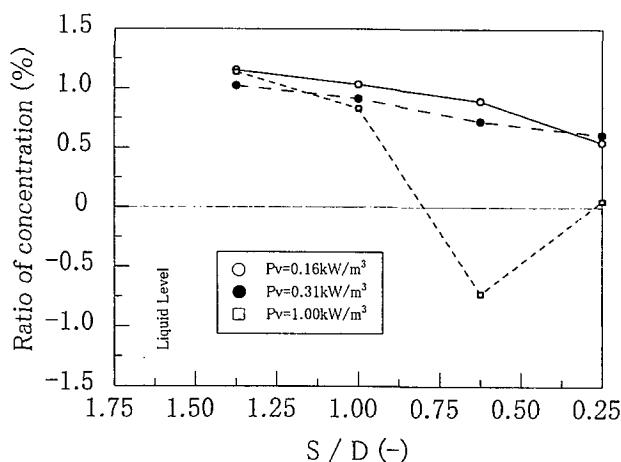
センターノズル排出とオフセンターノズル排出の濃度変動の比較結果を第5～7図に、また、第8図に液流速と濃度変動幅の関係を示す。

排出速度が0.1 m/s の場合 (第5図)、濃度変動幅は、センターノズル、オフセンターノズル共に3.5%以上の大きな値を示し、液レベルの低下と共にスラリー濃度は減少してくる傾向を示した。しかし排出速度を大きくしていくと(第6～8図)、センターノズル、オフセンターノズルとも濃度変動幅が急激に減少していくことが判る。前述のように、今回のテストにおいては排出ノズル位置の影響はほとんど見られないものの、排出ノズル内の液流速の影響が濃度変動に大きく影響を及ぼしていることが判った。

3.4 排出濃度に対するバッフルの影響

前項のテストで排出ノズル内の液流速の影響が大きいことが判った。次に、排出濃度の変動幅を槽内の濃度分布の幅に近付ける狙いをもって、排出濃度に対するバッフルの影響を確認した。平板バッフル2枚に加えて、バッフル効果の小さいパイプバッフル4本及び2本での実験を行った。

排出テストを行う前に、槽内の濃度分布の測定テストを実施した。サンプリング方法は3.1項にて示した条件と同じである。結果を第9図に示す。平板バッフルの場合は、第2図によればPvを増加させても粒子は若干沈降気味であったが、パイプバッフルでは、逆に粒子が浮き気味であり、変動幅も板バッフルに比べ大きい。しかも、Pv=1.0 kW/m³ の場合は、大きな変動を示している。パイプバッフルの



第9図 槽内濃度むらに対するPv値の影響 (2-パイプバッフル)
Fig. 9 Effect of Pv on concentration distribution in the axial direction (2 - pipe baffle)

バッフル効果が小さく旋回流が強くなり、重いガラスビーズや遠心力により側壁側へ、上方へ押しやられたことによるためと推定される。

排出濃度の測定は、Pv=0.17 kW/m³、オフセンターノズル、排出速度1.4 m/sで実施した。結果を第10図に示す。濃度変動幅は、2枚板バッフル：0.90%、2本パイプバッフル：0.42%、4本パイプバッフル：0.30%であった。バッフル効果を小さくする方が排出濃度の変動防止に効果的であり、パイプバッフルの使用時に生じる槽内の濃度分布の幅とほぼ同じ変動幅で排出が可能になる。

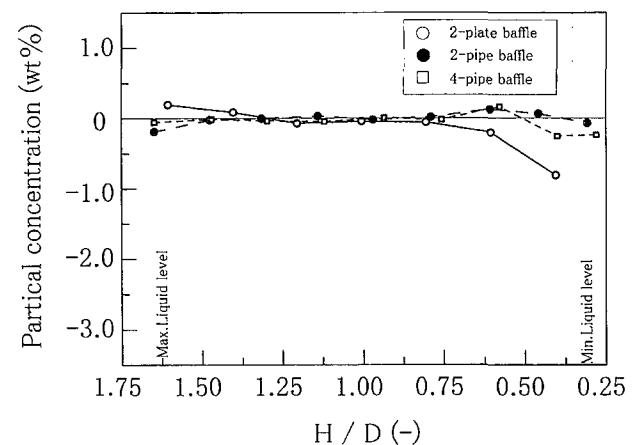
4. 考察

槽内での濃度分布の幅が小さいにもかかわらず、排出時に大きな濃度変動が発生する場合についてテスト事例を紹介した。テスト結果に対する考察を、従来の知見と合わせて以下に述べる。

(1) 攪拌速度/攪拌動力

通常、粒子を均一に浮遊させるために必要な攪拌速度は、粒子沈降防止速度(Njs)の1.5～2.0倍以上となる。粒子が重く、また大粒径の場合は、槽内の濃度分布の幅を事前に把握しておき、許容される排出濃度の変動幅以下であることを確認しておくことが望ましい。

攪拌速度を上げれば粒子を均一に浮遊させることができ、排出濃度を一定にするには有利だが、問題を生じる場合がある。例えば、晶析の場合や担持型触媒のように破壊され易い粒子の場合は、均一浮遊を重要視するあまり必要以上に高速で翼を回転させると、粒子が破壊するだけでなく、スラリー移送ポンプのキャビテーションを生じることがある。



第10図 排出濃度に対するバッフルの影響 (拔出位置：オフセンターノズル 拔出速度：1.40 m/s Pv=0.17 kW/m³)
Fig. 10 Effect of baffles on concentration variation in draw off (nozzle position : off center nozzle draw-off velocity : 1.40 m/s Pv=0.17 kW/m³)

(2) 粒子排出ノズル位置

今回のテストにおいて、センターノズルとオフセンターノズルで濃度変動値に差異が生じなかったのは、粒子の沈降速度が遅く、粒子が液の流れに追従し易かったためと思われる。排出ノズル位置は、通常はオフセンターとする場合が多い。その理由は以下による。

- ・気相部からのガスの巻き込みによりポンプにキャビテーションが発生する。
- ・槽中心部の固体的回転部は軸との共回り領域であるため、遠心力により濃度が薄くなり易い。特に沈降速度が速く、大きな攪拌速度を必要とする場合は顕著になる。

オフセンターノズルは、固体的回転部の外に設置することが望ましい。また、液面変動が小さい場合は、胴側部に排出ノズルを設置しても良い。さらには、液面変動に伴い、数カ所設けられたノズルの内最適な位置から排出させることも現実に行われている。

(3) 排出ノズル内の液流速

排出ノズル内は一定以上の液流速を確保する必要がある。ノズル内の適切な液流速を、粒子の終末沈降速度以上、攪拌翼の先端速度以下の範囲で考える。今回の場合、適切な液流速を第8図から0.8 m/secとすれば、この値はガラスビーズの沈降速度の0.033 cm/secより、むしろ翼の先端速度1.3 m/sec ($P_v = 0.16 \text{ kW/m}^3$)に近い値であり、大きな値になる。

排出速度調整用のボールバルブの開度がフルオープンでないため、その部分で生じる滞留域が阻害要因となっている恐れがある。排出配管系にはできるだけ構造上不連続部を作らない工夫が必要だろう。

(4) バッフル効果

バッフル効果の小さいバッフルが粒子浮遊に対して有利であるとする考え方は、従来から存在する。本テストにおいても、パイプバッフルを用いて槽内粒子を若干浮き気味にした方が排出濃度の均一化に対しては有効であることが確認された。この現象を裏付けるためには、特に槽底部の濃度分布をさらに詳細に調査する必要がある。

バッフル効果が小さい場合は、過大な攪拌速度により粒子を浮遊させすぎると、排出位置との関係によっては、排出スラリーにも大きな濃度変動を生じさせることがあるため注意を要する。粒子を偏析させることは、固形物の生成を伴う重合反応装置に対しても好ましいことではなく、反応面からも適切なバッフルの選定が必要となる。

む す び

本稿では、スラリー排出の濃度変動について実験結果を中心に紹介した。まだデータが十分ではなく、現象を流体力学的に説明するには至っていない。今後は数値解析などのツールを併用して、定量的な解析を行い、現象を解明していきたい。本稿で提供したデータがユーザ各位の参考になれば幸いである。

連絡先

南 俊 充	化工機事業部 技術部	今 中 照 雄	化工機事業部 生産部 第1製造室 課長
TEL 0794-36-2512		TEL 0794-36-2537	
FAX 0794-36-2578		FAX 0794-36-2507	
E-mail t.minami@pantec.co.jp		E-mail t.imanaka@pantec.co.jp	

振動型膜分離装置の膜表面乱流の直接数値解析

Direct numerical simulation of turbulence flow near the membrane surface of Vibratory Shear Enhanced Processing



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

振動型膜分離装置は独自の振動機構により、膜表面近傍の流体に高いせん断速度を与えることができる。このせん断速度が従来型膜分離装置よりも大きいためファウリングや濃度分極が低減されるので、振動型膜分離装置では高透過流束、高濃縮操作が可能となっている。膜表面近傍の流体は複雑な挙動をしていると考えられるが、この流体挙動はおろか、膜分離特性との関連性についても明らかにされていないのが現状である。そこで振動膜表面近傍の流体挙動と膜分離特性の関連性の解明を目的として、数値解析により膜表面近傍の流体挙動の解析を行った。その結果、振動膜表面近傍の流速が膜の移動速度に遅れて変化することがわかった。これは慣性力と粘性力の影響であると考えられる。また振動膜ではクロスフロー方式の約8倍のせん断速度が膜表面近傍の流体に与えられていることがわかった。さらに、振動膜では粘性により速度境界層が発達する前に膜の移動方向が変化するため、速度境界層厚さがクロスフロー方式と比較して著しく薄くなることがわかった。これらの効果により、膜表面のファウリングを防止し、ろ過抵抗を小さくすることができると考えられる。

Vibratory Shear Enhanced Processing (here after VSEP) can give high shear rate in the fluid near the membrane surface by its original vibration mechanism. This high shear rate enables high flux and high concentration since it can reduce fouling and concentration polarization. It is considered that the flow mechanism near the membrane surface is complex, therefore not only the behavior of the fluid but also the relationship between the flow mechanism and the membrane separation characteristics are not clarified. Therefore, the purpose of this study is to clarify the relationship between the flow mechanism near the membrane surface of VSEP and the characteristics of membrane separation. A direct numerical simulation by means of computational fluid dynamics (CFD) is used to analyze the flow structure of turbulence flow near the membrane surface. As a result of CFD, it is found that the velocity of fluid near the membrane surface delays compared with the moving speed of the membrane. The delay depends on the magnitude of inertia and viscosity of the fluid, and the shear rate of VSEP is approximately 8 times as large as that of the cross-flow system. Furthermore, the thickness of the velocity boundary layer of VSEP is thinner than that of cross-flow system because the development of velocity boundary layer is prevented by a back and force movement of the membrane.

Key Words :

膜 分 離
振 動
せん断速度
数 値 解 析
乱 流

Membrane separation (filtration)
Vibration
Shear rate
Numerical simulation
Turbulence

まえがき

振動型膜分離装置は独自の振動機構¹⁾により、膜表面近傍の流体に高いせん断速度を与えることができる。このせん断速度の大きさは、従来のクロスフロー方式に比べてはるかに大きな値となる。このため膜面へのファウリングや濃度分極が低減され、さらに高濃度の固形物を含む流体の粘度を低下させることができる。このようなせん断速度がもたらす効果により、通常クロスフロー方式では困難な高透過流束での操作が可能となり、高濃度までの濃縮操作が可能となる。^{2,3)} また、濃度分極を低減する効果により、膜の阻止性能を向上させ、膜表面での溶質のスケリングやゲル化を防止することも可能である。⁴⁾

このような膜の振動が膜分離に及ぼす効果は、膜表面近傍の流体が膜の振動によって複雑に運動しているためであると考えられる。この膜表面近傍の流体の挙動と膜分離特性の関係を解明することにより、振動型膜分離装置の透過流束や濃縮限界の予測が可能となり、設計や操作条件の最適化を効率的に行うことができると考えられる。しかしながら、膜表面の流動機構と膜分離特性の関連性を検討した研究は、その成果がろ過技術確立の上で重要であるにも関わらず、ほとんど行われていないのが現状である。

膜の振動による膜表面近傍の流体の挙動と膜分離特性の関係を解明するためには、まず、膜表面近傍の流体の流動状態を解明する必要がある。膜表面近傍の流体の流動状態を解明する方法としては、膜表面近傍の流体の流速測定が考えられる。しかしながら、膜表面近傍の流速測定は膜から1 mm以下の位置で測定を行う必要があるが、膜面近傍の流動、特に膜に垂直な方向の流れを高い空間分解能で測定することはLDV(レーザードップラー流し込み)をもってしても困難である。もう一つの方法として、数値計算による流動状態の解析が考えられる。本方

法は実験を行わず、計算により流動状態のシミュレーションを行うことができるため、振動膜表面近傍の流動状態解明のように流速の測定が困難な場合、有効な方法である。

当社では、膜の振動による膜表面近傍の流体の挙動が膜分離特性に及ぼす影響を解明することを目的として、膜表面の流体挙動の数値解析を行い、流体挙動とテスト結果の相関関係の解明を試みている。その中で、数値計算により振動膜表面流動に関するいくつかの重要な知見が得られている。本稿では膜を振動させた場合(振動型膜分離装置)と振動させない場合(クロスフロー方式)について、計算領域、流体物性を同条件として数値計算を行い、両者を比較した結果を報告する。

1. 数値解析方法

1.1 数値解析方法^{5,6)}

流れの状態は以下に示す連続の式とナビエ・ストークス方程式(Navier-Stokes equation, 以下NS式と略す)により支配される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -\frac{\partial u_j u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\nu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (2)$$

ここで、第1式、第2式では流体を非圧縮性流体と仮定している。これらの式を連立して解けば厳密解が求められるはずであるが、NS式が非線形であるために解析解を得ることができない。そのため流れの状態を解析するためには、数値的に近似解を得る数値解析を行う必要がある。

数値解析は、計算領域を格子状に分離し、ある時間における各格子内で第1式、第2式を数値的に連立させて解き、流速ベクトル、圧力、スカラー量を

求める方法である。数値解析方法にはいくつかあるが、本計算ではスタガード格子を使用する MAC 法 (marker-and-cell method) を採用した。MAC 法は自由表面を持つ流れの数値計算法として開発された方法であるが、現在ではスタガード格子を使用する手法のことを広義の MAC 法と呼んでいる。以下に計算方法について述べる。

1.1.1 スタガード格子

スタガード格子は数値計算に用いる計算格子の一つであり、第 1 図に示すように、変数のうち圧力を格子の中心に配置し、流速ベクトル成分をセル境界の中央に配置する。2次元の格子の場合、セルの添え字を (i, j) とすると、 x 方向の流速成分 u はセル境界 $(i-1/2, j)$ および $(i+1/2, j)$ に配置し、 y 方向の流速成分 v は $(i, j-1/2)$ および $(i, j+1/2)$ に配置する。元の格子と半メッシュずれた格子を考えると、 u, v はそれらの格子のセル中心に位置していると考えることができる。

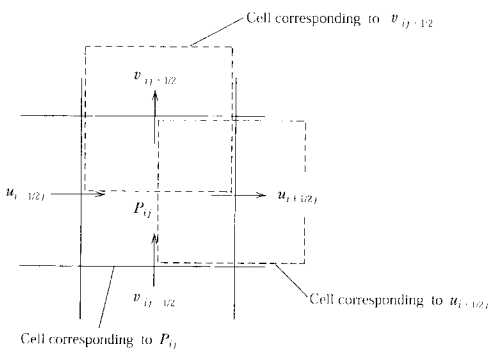
スタガード格子の利点は、スカラー変数の移流項の保存性が容易に保持でき、圧力や流速の数値振動を防ぐのに有効であることが挙げられる。

1.1.2 MAC 法

MAC 法では時間差分スキームにオイラー陽解法を使用することにより、第 1 式、第 2 式を次式で表す。

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} \Big|^{n+1} = 0 \quad (3)$$

$$u_i^{n+1} = u_i^n + \Delta t \left[-\frac{\partial(u_j u_i)}{\partial x_j} \Big|^{n+1} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} \Big|^{n+1} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \nu \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right] \right\} \Big|^{n+1} \right] \quad (4)$$



第 1 図 スタガード格子
Fig. 1 Staggered grid

時間 n の値はすでに計算が終了している ($n=0$ の場合は初期値で与えられている) ため既知であり、 $n+1$ の値は未知である。第 3 式、第 4 式には未知変数として流速ベクトル u_i^{n+1} と圧力 P^{n+1} が含まれている。これらの変数を計算するために、第 4 式を陽的に計算し仮の流速 u_i^* を導く。

$$u_i^* = u_i^n + \Delta t \left[-\frac{\partial(u_j u_i)}{\partial x_j} \Big|^{n+1} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} \Big|^{n+1} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \nu \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right] \right\} \Big|^{n+1} \right] \quad (5)$$

ここで、第 5 式の右辺各項の値は既知であるので、仮の流速 u_i^* を求めることができる。また第 4 式から第 5 式を引くと u_i^{n+1} は次式となる。

$$u_i^{n+1} = u_i^* - \Delta t \frac{1}{\rho} \frac{\partial P'}{\partial x_i} \quad (6)$$

ここで、

$$P^{n+1} = P^n + P' \quad (7)$$

である。第 6 式の発散を取り、第 3 式の左辺を用いると次式が得られる。

$$\frac{\partial^2 P'}{\partial x_i \partial x_i} = \frac{\rho}{\Delta t} \frac{\partial u_i^*}{\partial x_i} \quad (8)$$

第 8 式は圧力修正量 P' に対するポアソン方程式と呼ばれる。第 8 式右辺の仮の流速 u_i^* の値は既知であるので、第 8 式から圧力修正量を求めることができる。この値を第 6 式、第 7 式に代入することにより時間 $n+1$ での流速ベクトル及び圧力ベクトルを得ることができる。ただし、第 8 式を解くためには連立 1 次方程式を解く必要があり、圧力修正量 P' が一定値となるまで繰り返し計算を行う必要がある。また時間ステップ Δt の値が適正でないと圧力修正量 P' は収束しないため、最適な Δt を試行錯誤から求める必要がある。

本計算では、この計算をフォートラン言語でプログラミングし、次に示す計算条件を与え、当社が所有する EWS (エンジニアリングワークステーション) 上で計算を行った。

1.2 計算条件

計算に必要な条件を第 1 表に示す。次にそれぞれ

第 1 表 計算条件

Table 1 Calculation conditions

Calculation region [m]	Calculation grid	Time step [sec]	Density of fluid [kg/m ³]	Viscosity of fluid [Pa·s]	Speed of membrane [m/s]	Cross-flow velocity [m/s]
0.05×0.01×0.05	50×60×50 (150 000 grids)	1.67×10 ⁻⁵	1 000	1.0×10 ⁻²	-1.524π sin[120πt - π/2] (VSEP) 0 (Cross-flow system)	0.1 (VSEP) 3.0 (Cross-flow system)

の条件について述べる。

1.2.1 計算格子

数値計算を行う際には上述したように計算領域を設定し、格子に分離する必要がある。計算格子の大きさは計算精度、計算時間、計算安定性に直接関係しており、格子が大きく格子数が少ないと計算時間は短くなるが計算精度、安定性が悪くなり、逆の場合、計算精度、安定性は良くなるが計算時間が長くなる。計算格子の分離はこれらの点を考慮して、決定する必要がある。本計算では第 2 図に示す 3 次元の計算格子を作成し計算を行った。

実際の振動型膜分離装置の膜は円形をしており円周方向に振動しているが、本計算では第 2 図に示したように計算領域を直方体とした。これは円形の膜を円周方向に振動させていても、一部分を見れば長方形を一方方向に振動させている状態に近似できるためである。またクロスフロー方式を計算する場合も同様の計算格子にて計算を行った。

1.2.2 境界条件

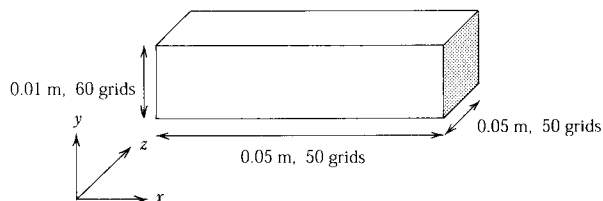
数値計算を行う際には、計算領域を囲むそれぞれの面に境界条件を与える必要がある。本計算では計算領域の xz 平面の上下二面を壁(膜)とし、 yz 、 xy 平面には壁がないとした。また膜を振動させる場合の計算は xz 平面の x 方向に移動速度を与え、クロスフロー方式の計算を行う場合は膜の移動がない条件を与えた。

膜の振動条件、つまり xz 平面の x 方向への移動速度は膜の振動が調和振動であると仮定して与えた。調和振動の場合、振動は次式で表される。

$$x = a \cos(\omega t + \theta) \quad (9)$$

ここで、 x は変位 [m]、 t は時間 [sec]、 a は振幅 [m]、 ω は角振動数 [rad/sec]、 θ は位相角 [rad] である。第 9 式を時間に対して 1 階微分することにより振動速度、2 階微分することにより振動の加速度を得ることができる。

本計算では壁の振動速度として第 9 式の 1 階微分



第 2 図 計算格子
Fig. 2 Calculation grid

を与えた。振動速度を以下に示す。

$$u = -a\omega \sin(\omega t + \theta) \quad (10)$$

ここで第 10 式中の定数 a は振幅であるので、振動型膜分離装置の最大振幅を与えた。振動型膜分離装置の最大振幅は peak to peak の値で 25.4 mm であるが、第 10 式の場合、中心からの距離で与える必要があるため $a = 12.7$ mm とした。また θ は時間 0 で変位を 0 とするために $-\pi/2$ とした。角振動数 ω は振動数 f [Hz]、周期 T [sec] との関係があり、次式で表される。

$$f = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (11)$$

ここで、 f は振動型膜分離装置の最大振動数である 60 Hz とした。

よって、第 10 式は次式で表される。

$$\begin{aligned} u &= -2\pi a f \sin(2\pi f t + \theta) \\ &= -1.524\pi \sin\left[120\pi t - \frac{\pi}{2}\right] \end{aligned} \quad (12)$$

第 12 式を膜である xz 平面の x 方向の移動速度とした。第 12 式から分かるように、膜の移動速度は時間の関数として与えられている。

また実際の膜分離では透過液が存在するため、膜と垂直方向、つまり y 方向に xz 平面を通り抜ける

流速が存在するが、今回の計算では膜の振動が膜表面近傍の流体に与える影響のみを計算するために流体の透過を考慮せずに計算を行った。これは、透過の流速が $10^{-7} \sim 10^{-3}$ m/s 程度のオーダーであり膜の振動速度（最大4.8 m/s）と比較すると非常に小さいためである。

1.2.3 その他の条件

計算結果に大きな影響を及ぼす時間ステップは、試し計算の結果、振動一往復にかかる時間（1/60秒）を1000分割（1/60000秒）して計算することとした。また、計算結果が定常に達したとの判断は、1計算ステップ前後の膜表面近傍の流速の相対誤差が、 1.0×10^{-5} 以下に達した場合とした。振動膜の場合

は計算時間0.5秒後、クロスフロー方式の場合は0.283秒後に計算が定常に達した。

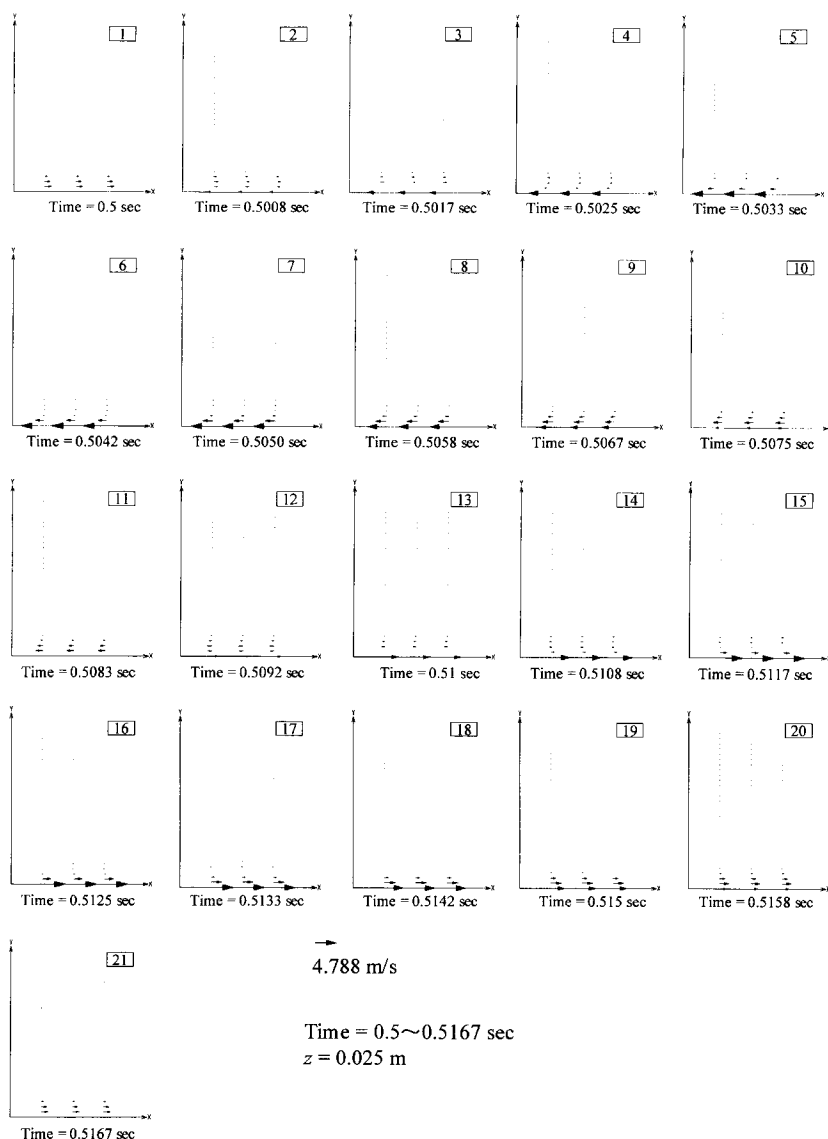
流速の初期条件として、 x 方向のみにベクトルを与えた。振動型膜分離装置の場合、0.1 m/sとし、クロスフロー方式の場合、一般的な値である3 m/sとした。

流体の密度は 1000 kg/m^3 、粘度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ （水の10倍）とした。

2. 解析結果と考察

2.1 振動膜表面解析結果

第3図に振動する膜表面近傍の流体挙動の解析結果をベクトル図で示す。ベクトル図の矢印の長さは流速の大きさ、矢印の向きは流れの方向を表してい



第3図 振動型膜分離装置の数値解析結果

Fig. 3 Results of numerical simulation of VSEP system

る。また x 軸は膜表面であり、 x 軸上の矢印は膜の移動速度と方向を表している。

第3図に示した振動型膜分離装置の膜表面の流動解析結果は、計算が定常に達した0.5秒後の振動1往復分の解析結果である。第3図には20個のベクトル図を示している。これは膜の移動速度が第12式に従って時間に対して変化し、膜表面近傍の流体の挙動も振動1往復の間に変化するためである。またこれらの図は計算領域全ての結果ではなく、 $z=0.025$ m (z 方向の中央部分) での x 方向3格子、 y 方向中央部分までの結果を示している。これは、計算結果が x 方向、 z 方向については格子毎に変化せず、 y 方向については上下対称であったためである。

第3図から振動型膜分離装置の場合、膜が一往復振動する間に、膜表面近傍の流速が、向き、大きさともに大きく変化していることがわかる。また、膜表面近傍の流速の変化は、膜の振動方向、振動速度の変化と一致していない。これは流体に働く粘性力と慣性力の影響であると考えられる。例えば、第3図のベクトル図2では膜は左方向に移動し始めているが、膜表面近傍の流体は慣性力によりそれまでの移動方向の右方向へ動いている。ベクトル図4になると、膜は左方向にさらに加速し、膜表面近傍の流体も粘性力により膜に引っ張られ膜と同方向へ動き始めている。しかし一つ上の格子では流体に働く慣性力が粘性力よりも大きいため、逆方向に動いている。流体に働く慣性力よりも粘性力が大きくなり膜表面近傍の流体が完全に膜と同方向に移動するのはベクトル図9であり、このとき膜は移動速度の最大値を超えて減速を始めている。またベクトル図6~8を見ると、膜は減速しているが膜表面近傍の流体は慣性力の影響により加速していることがわかる。このように振動型膜分離装置では、流体に働く慣性力と粘性力の影響により膜表面近傍の流体の移動は膜の移動に対して遅れを生じ、流体が複雑な動きをしていることがわかる。

2.2 クロスフロー膜表面解析結果

振動膜との比較のために計算を行ったクロスフロー方式での膜表面近傍の流体挙動の解析結果を第4図にベクトル図で示す。ベクトル図の矢印の長さは流速の大きさ、矢印の向きは流れの方向を表している。また x 軸は膜表面である。

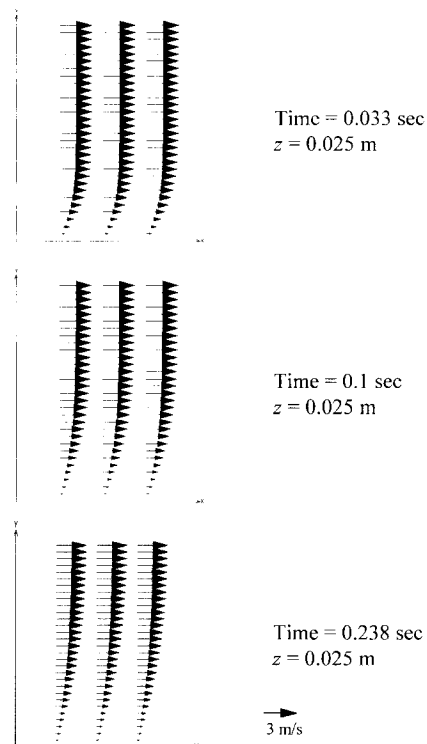
第4図に示したクロスフロー方式の膜表面の流動解析結果は、計算が定常に達する0.283秒までの計算経過である。またこれらの図は計算領域全ての結果ではなく、 $z=0.025$ m (z 方向の中央部分) での

x 方向3格子、 y 方向中央部分までの結果を示している。これは、計算結果が x 方向、 z 方向については格子毎に変化せず、 y 方向については上下対称であったためである。

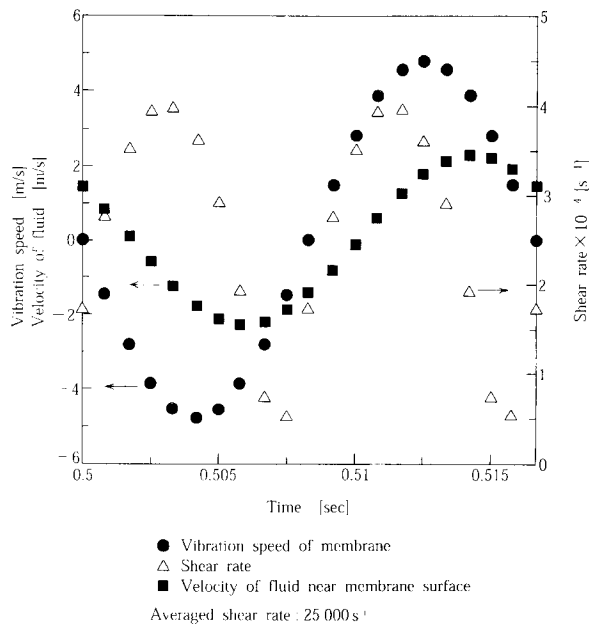
第4図に示したクロスフロー方式の計算結果を見ると膜表面近傍の流体は粘性力の影響により時間の経過とともに流速が小さくなり、またその範囲も時間の経過とともに広がっていることがわかる。また第3図と第4図の速度勾配を比較すると、クロスフロー方式の速度境界層厚さは振動型膜分離装置の速度境界層厚さと比較して非常に厚くなっていることがわかる。

2.3 せん断速度評価結果

前述の計算結果から、振動型膜分離装置、クロスフロー方式での膜表面近傍の流体に与えられるせん断速度を求めた。せん断速度は膜表面から一つ上の格子の流体と膜の相対速度を代表速度とし、流速が定義されている格子の中央までの距離を代表長さとして、代表速度を代表長さで除すことにより求めた。その結果を第5、6図に示す。第5図は振動型膜分離装置の結果であり、第6図はクロスフロー方式の結果である。第5図にはせん断速度とともに、膜表面近傍の流速の変化と膜の移動速度も同時に示した。



第4図 クロスフロー方式の数値解析結果
Fig. 4 Results of numerical simulation of cross-flow system



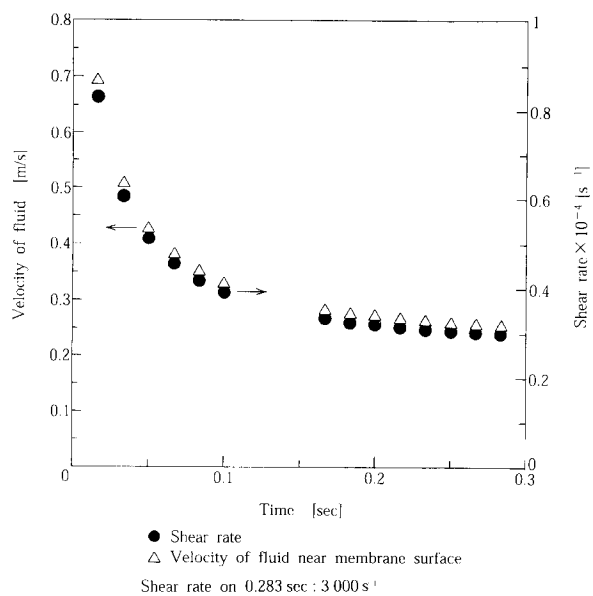
第5図 振動型膜分離装置のせん断速度計算結果
Fig. 5 Calculation result of shear rate of VSEP system

第6図には膜表面近傍の流速の変化を示した。両図とも横軸が時間であり、左縦軸が振動速度と流速、右縦軸がせん断速度を表している。

第5図から、ベクトル図でも見られたように膜の振動速度に対して膜表面近傍の流速が遅れて変化していることがわかる。またせん断速度は一往復の間に2つのピークを持ち、0.0083秒（一往復0.0167秒）の間に 0 s^{-1} から最大 $40\,000 \text{ s}^{-1}$ まで変化している。これは、膜の振動速度と膜表面近傍の流速の変化に遅れが生じ、膜と流体の相対速度が大きく変化するためである。また平均のせん断速度は $25\,000 \text{ s}^{-1}$ であった。これに対して、第6図に示したクロスフロー方式の場合は、時間の経過とともに膜表面近傍の流速、せん断速度ともに低下していることがわかる。振動型膜分離装置の場合とは異なりせん断速度は膜表面近傍の流速と同じ傾向を示している。これは膜が移動していないため、膜表面近傍の流速がそのまま膜と流体の相対速度となるためである。クロスフロー方式の定常時のせん断速度は $3\,000 \text{ s}^{-1}$ であり、振動型膜分離装置のせん断速度はクロスフロー方式の約8倍であることがわかった。

2.4 速度境界層評価結果

2.2でも述べたように、振動型膜分離装置ではクロスフロー方式と比較して速度境界層厚さが非常に薄くなっている。これは粘性の影響により速度境界層が発達する前に膜の移動方向が変化し、速度境界



第6図 クロスフロー方式のせん断速度計算結果
Fig. 6 Calculation result of shear rate of cross-flow system

層の発達が発達を阻害されるためであると考えられる。また速度境界層厚さが薄くなることにより、膜表面近傍の流体に与えられるせん断速度が大きくなると考えられる。

むすび

振動膜表面流体挙動と膜分離特性の関連性について解明することを目的として、数値解析により振動型膜分離装置の膜表面近傍の乱流挙動を解析した。また比較のためにクロスフロー方式の膜表面近傍の流体挙動の解析も同時に行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 粘性力と慣性力の影響により、膜の振動速度の変化に対して膜表面近傍の流速の変化には遅れが生じ、振動膜表面の流体が複雑な挙動を示していることがわかった。またクロスフロー方式では粘性の影響により膜表面の流速は非常に小さくなり、時間の経過とともに速度境界層が発達することがわかった。
- 2) 振動型膜分離装置の膜表面の流体に与えられるせん断速度はクロスフロー方式の約8倍であった。
- 3) 振動型膜分離装置では速度境界層が発達する前に膜の移動方向が変化するため速度境界層の発達が阻害されており、クロスフロー方式と比較して速度境界層が狭くなることがわかった。

今後は、透過が起こっている、流体が固形物を含んでいるといった実際の状態の数値計算を行い、流

体中に含まれる固形物の流動挙動の解明を行う。さらに得られた数値解析結果と実験データとの比較を行い、振動型膜分離装置の透過流束、濃縮限界等を予測する方法の検討及び設計・操作条件の最適化方法の確立を行っていく予定である。

<記号の説明>

[アルファベット]

a : 振 幅	[m]
f : 振 動 数	[Hz]
P : 圧 力	[Pa]
t : 時 間	[sec]
T : 周 期	[sec]
u : 速 度	[m/s]
v : 速 度	[m/s]
x : 長さ成分あるいは変位	[m]

[ギリシャ文字]

$\dot{\gamma}$: せん断速度	[s ⁻¹]
ν : 動 粘 度	[m ² /s]
ρ : 密 度	[kg/m ³]

θ : 位 相 角	[rad]
ω : 角 振 動 数	[rad/sec]

[下付添え字]

i : i 方向成分

j : j 方向成分

[上付添え字]

n : 時間ステップ数

* : 仮 の 値

' : 修 正 量

[参考文献]

- 1) B. Culkin: U. S. Patent, No.5, 014, 564 (1991)
- 2) 小西嘉雄ほか: 神鋼パンテック技報 Vol.42, No.2 (1999), p.28
- 3) 谷田克義ほか: 神鋼パンテック技報 Vol.42, No.2 (1999), p.41
- 4) 谷田克義ほか: 神鋼パンテック技報 Vol.43, No.1 (1999), p.50
- 5) 越塚誠一: 数値流体力学, 培風館 (1997)
- 6) 中山泰喜: 新版流体の力学, 養賢堂 (1991)

連絡先

谷 田 克 義 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.tanida@pantec.co.jp

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

 TEL 078 - 992 - 6525
 FAX 078 - 992 - 6504
 E-mail k.takada@pantec.co.jp

千葉市中央卸売市場向け 「PABIO MOVER」の納入実績紹介

「PABIO MOVER」 for
CHIBA CITY'S CENTRAL WHOLESALE MARKET



(環)環境技術部環境第1技術室
武田 勉
Tsutomu Takeda

当社がノルウェーの KALDNES 社と提携し技術導入したパビオムーバー（流動床式好気性有機排水処理装置）を用いてノルマルヘキサンを除去する排水処理施設を2000年2月に千葉市中央卸売市場に納入する事ができた。処理水のノルマルヘキサンは、2月からの試運転を経て3月より実運転を開始して、放流基準値の30 mg/L 以下を達成した。

An organic wastewater treatment system was delivered recently to the wholesale market in Chiba for removal of n-hexane. The system applies PABIO MOVER (moving bed aerobic treatment system) licensed from a Norwegian company, Kaldnes. The operation starting from February 2000 has been operating successfully to achieve n-hexane discharge limit of 30 mg/L.

Key Words :

排水処理	Waste water treatment
流動床	Moving bed
生物膜	Biofilm
ノルマルヘキサン除去	Removal of n-hexane

まえがき

千葉市中央卸売市場は、水産物と農産物を主として取り扱う卸売市場である。これまで、排水は一部食堂関係の除害施設の処理水を含め、直接下水道放流を行ってきたが、ノルマルヘキサンが下水道放流基準を上回る場合があることから排水処理施設を設置することとなった。(写真1)

施設設置に当たっての施主側よりの条件は、

- ①維持管理が容易であること。
- ②薬品を使わないこと。
- ③汚泥処分が不要であること。

3項目であり、これらの要件を満たす生物処理を用いたフローが提示された。当社は、生物処理に多槽式（本件では2槽）のリアクターに担体を充填してエアレーションで攪拌を行うパビオムーバーを採用

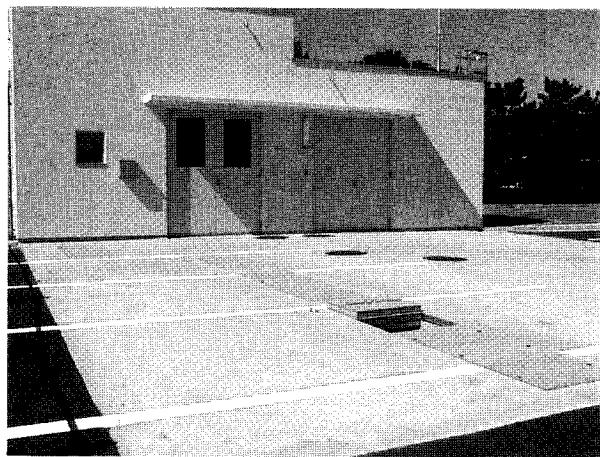


写真1 排水処理施設
Photo.1 Complete view of Wastewater treatment system

した。現在、順調に稼働中である。ここにその「パビオムーバー」を中心に設備概要及び運転状況を報告する。

1. 設備概要

1.1 パビオムーバーの採用理由（特長）

パビオムーバー（流動床式好気性有機排水処理装置）は、排水・酸素・微生物の「大きな接触効率」及び「高い酸素供給効率」が得られることより、次のような特長を有している。

①有機排水の処理を処理水水質の目的にあわせた処理水が容易に得られる。（本施設は、ノルマルヘキササンが処理対象）

②高負荷処理が可能

独特の、担体形状により、有効面積が広く、担体への高活性微生物の保持が可能である。

③返送汚泥が不要

生物膜法の一般的な特長ではあるが、維持管理が容易である。

④逆洗操作が不要

担体の激しい攪拌、流動により目詰まりがない。

前述の特長が施主側条件を満足し、ランニングコストの低減を図れることから採用を決定した。

1.2 設計条件

1) 処理対象排水

場内排水（水産系、農産物系）及び尿尿

処理水量：350 m³/日

排水時間：8時間/日

処理時間：24時間/日

2) 計画水質

第1表に示す。

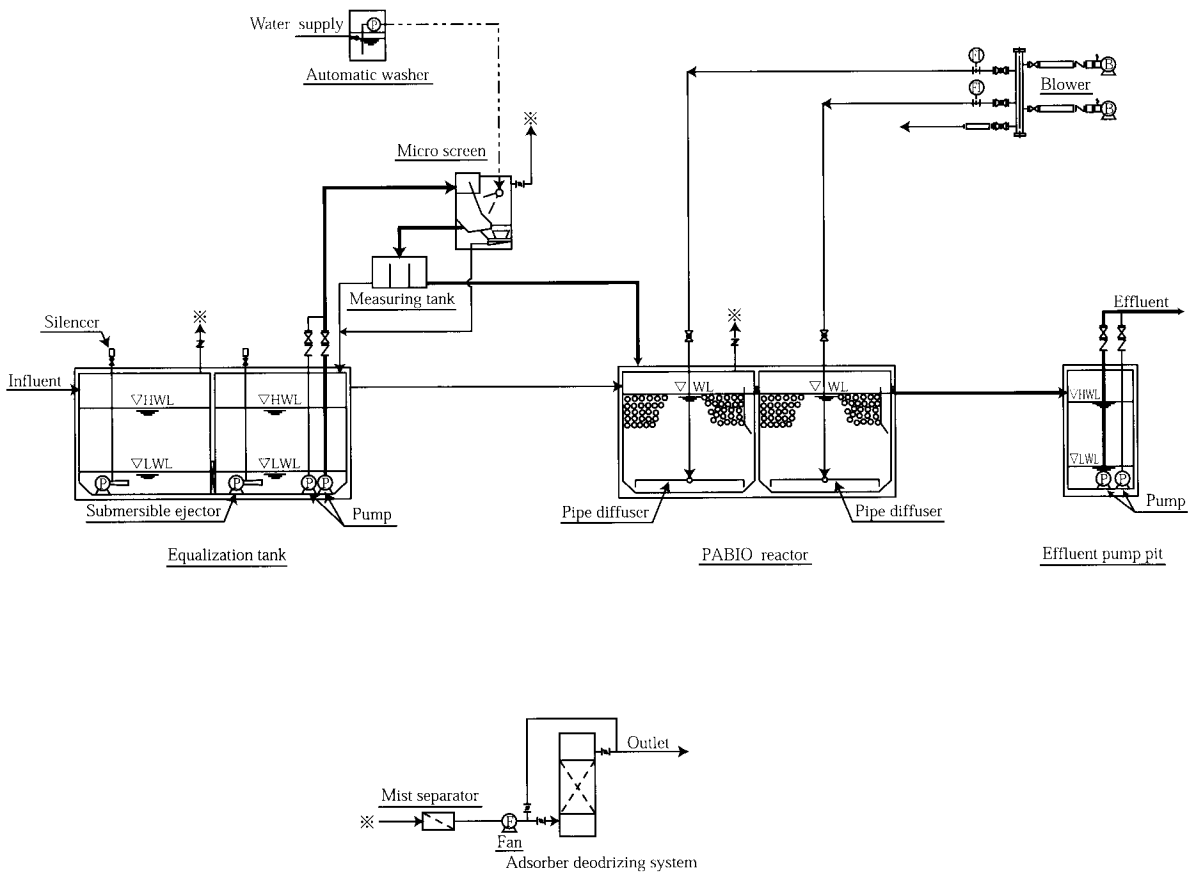
1.3 フローシート

第1図に示す。

第1表 計画水質

Table 1 Water quality

	Unit	Influent	Effluent (max.)
pH	—	5~9	5.8~8.6
BOD	mg/L	300~500	600
SS	mg/L	140~300	600
n-Hexane	mg/L	20~120 (ave. 42)	30



第1図 フローシート
Fig. 1 Flow diagram

汚水は調整槽に流入する。調整槽で汚水は、水質の調整と腐敗防止を目的に水中攪拌ポンプを用いて攪拌される。その後汚水は、調整槽ポンプで微細目スクリーンに移送される。スクリーンで後段の生物処理の阻害要因となるし渣、夾雑物を除去したあと計量槽を経て一定量が生物処理槽に送られる。生物処理槽には、担体が充填されており、担体に付着した微生物が有機物を吸着・分解して汚水を処理する。処理水は、放流ポンプ槽より下水道放流される。

1.4 設備仕様

1.4.1 調整槽設備

1) 調整槽

容 量	: 236 m ³
設置機器	: 水中攪拌ポンプ 4台
	: 調整槽ポンプ 2台
	: 微細目スクリーン 1台
	: 計量槽 1台

主要機器仕様

攪拌ポンプ

型式：水中攪拌ポンプ
仕様：φ80 mm×35.5 m³/時（空気量）
×2.2 kW

調整槽ポンプ

型式：水中汚水汚物ポンプ
仕様：φ65 mm×0.244 m³/分×1.5 kW
微細目スクリーン（写真2）

型式：ウェッジワイヤースクリーン
仕様：処理量14.6 m³/時×目幅1.0 mm
計量槽

型式：水位調整式計量装置
仕様：移送水量14.6 m³/時

1.4.2 生物処理設備

1) 生物処理槽（リアクター）

容 量：247 m³（2室に区分）

担体充填量：166 m³

設置機器：ばっ気ブロワ 2台

主要機器仕様

担体

型式：結合固定化担体

材質：ポリエチレン

比表面積：500 m²/m³

ばっ気ブロワ（写真3）

（インバータによる回転数制御）

型式：ルーツ型ブロワ

仕様：φ125 mm×14.1 m³/分×18.5 kW



写真2 微細目スクリーン
Photo.2 Micro screen

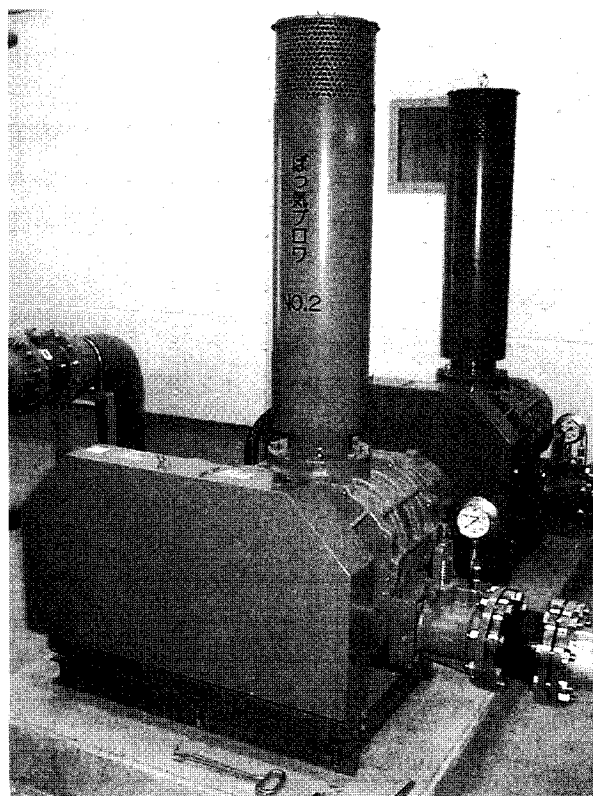


写真3 ばっ気ブロワ
Photo.3 Blower

1.4.3 放流設備

1) 放流ポンプ槽

- 容量：4.80 m³
- 設置機器：放流ポンプ 2台
- 主要機器仕様
- 放流ポンプ
- 型式：水中汚水汚物ポンプ
- 仕様：φ65 mm×0.366 m³/分×1.5 kW

1.4.4 脱臭設備

1) 活性炭吸着塔 (写真4)

- 処理風量：20 m³/分
- 付帯機器：脱臭ファン 1台
- ミストセパレータ 1基
- 主要機器仕様
- 脱臭ファン
- 型式：ターボファン
- 仕様：φ100 mm×20 m³/分×1.5 kW

2. 運転状況

工期の約1ヶ月前より本運転に向け馴養運転を兼ねた試運転を開始した。当初から汚水を流入させ自然馴養運転を目指して試運転を行ったが、排水中の洗剤成分による発泡がひどく、運転の継続が困難なため種汚泥の投入を行った。また、通水量は設計値のほぼ1/3として約1ヶ月継続し、3月初旬の完成検査後設計値の通水量運転に切り替えた。

試運転開始後ほぼ3ヶ月が経過した現在までの状況は、第2表に示すような水質分析結果が得られている。運転開始後短期間での結果ではあるが、排水処理施設の設置目的であるノルマルヘキサンの除去は、処理数値にばらつきはあるものの放流基準を満足する結果が得られた。

運転条件

- 通水量：14.6 m³/時
- 生物処理槽エアレーション空気量
- 第1室：約7.5 m³/分

第2表 水質分析値
Table 2 Water quality

	Unit	Influent			Effluent		
		2/29	3/29	4/28	2/29	3/29	4/28
pH	—	7.5	7.3	7.2	7.2	7.0	7.0
BOD	mg/L	210	220	250	210	390	14
SS	mg/L	190	240	140	230	360	13
n-Hexane	mg/L	21	31	11	1	20	< 1

Sampling condition of the effluent
2/29 & 4/28: Nonaerated 3/29: Aerated

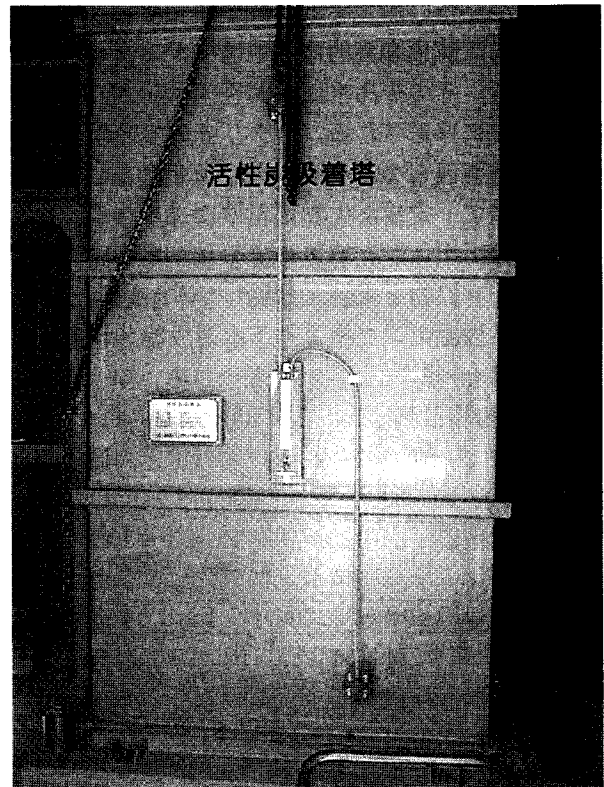


写真4 活性炭吸着塔
Photo.4 Adsorber deodorizing system

第2室：約3.5 m³/分

エアレーション時間 (ばっ気ブロワ運転時間)
30分/時 (インバータにより空気量の調整を行っているが、過曝気状態を防ぐため運転時間を調整している。)

生物処理槽内の坦体の状況は、リアクター第1室においては約2ヶ月、第2室においては約3ヶ月経過時点より微生物の付着がみられるようになった。

(写真5)

試運転当初坦体の浮上堆積が多く発生したが、坦体に微生物が付着するとともに浮上堆積はほとんど見られなくなった。(写真6)

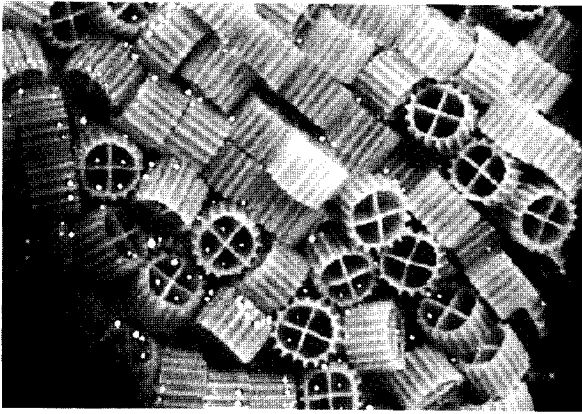


写真 5 担体
Photo.5 Carrier elements

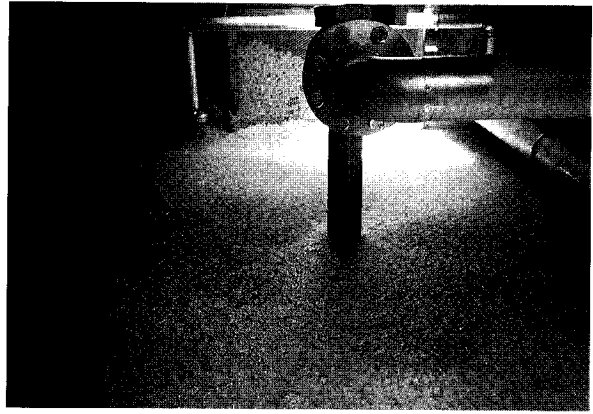


写真 6 パビオムーバー
Photo.6 Pabio Mover

む す び

本稿はパビオムーバーでノルマルヘキサンを除去する設備を紹介した。有機排水処理設備の効率化、省スペース化が可能であり、また窒素除去プロセスにも有効なパビオムーバーを最善のかたちで提案し、納入していきたいと考えている。

最後に、本稿執筆に当たりご協力をいただいた千葉市中央卸売市場の関係各位に深く感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) 川嶋 淳ほか：神鋼パンテック技報，Vol.41，No.1 (1997)，p.18

連絡先

武 田 勉 環境装置事業部
環境技術部
環境第1技術室

TEL 03 - 3459 - 5940
FAX 03 - 3437 - 3256
E-mail t.takeda@pantec.co.jp

オンサイト型水素発生装置「HHOG[®]」の 用途と納入実績

Delivery record of on-site hydrogen generator "HHOG[®]"



UC事業室
小林宏子
Hiroko Kobayashi
廣瀬 潤
Jun Hirose

当社では固体高分子電解質膜を使った水電解によるオンサイト型水素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を開発し、商品化してきた。その優れた操作性と安定性が高く評価され、着実に納入実績が増えてきている。また、将来のクリーンエネルギーとして水素のニーズが高まっており、今後急速に水素のオンサイト供給が増大するものと考えられる。本稿では、当社が HHOG を販売してきた実績に基づき、その市場とニーズを述べた。さらに、実際の工場での稼働実績を基に、HHOG の安定性およびメンテナンス性についても紹介した。

The on-site hydrogen gas generation system "HHOG (High-purity Hydrogen and Oxygen Generator)" which directly electrolyzes deionized water using a proton exchange membrane has been applied to various fields. HHOG have been valued it's simple operation and stability. The demand for the on-site hydrogen gas generator will increase due to the needs of hydrogen gas as clean energy in near future. In this report the market and needs of the on-site hydrogen gas generator are described based on the sales result of HHOG. More over the stability and easy maintenance of HHOG are shown in accordance with the running result in the factory.

Key Words :

水素発生装置	Hydrogen gas generator
オンサイト	On-site
水電解	Water electrolysis
固体高分子電解質膜	Proton exchange membrane
納入実績	Delivery record

まえがき

国内の圧縮水素出荷量は1998年において1億63百万 m³ で対前年比10.4%のダウンであった。¹⁾ 長引く景気低迷の影響を受け大口需要家の消費量が減少しているのに加え、オンサイト発生装置への転換がボンベ、ローダー等による圧縮水素の既存外販市場を縮小させている。さらに景況不振は我が国の産業構造の変化にも影響を及ぼしており、電解ソーダ、石油精製、鉄鋼といった重厚長大産業の大口のソー

ス源が減少傾向にある。ダイオキシン等の環境問題がさらにこの傾向に拍車をかけており、今後外販ソース源が縮小していくことは間違いない。このような産業構造の変化と環境配慮の観点から見ても今後オンサイト化が伸びていくものと考えられる。ただし、メタノール改質法や都市ガス分解法では水素の発生と同時に炭酸ガスも排出されることから、これらの回収が環境面から要求される。当社の HHOG は水素と酸素以外の副産物は発生せず、地球環境にやさ

しいこれからのニーズに合った商品である。

現在販売されている水素ガスの主な用途は、シリコンウエハー、電子部品、セラミックス等の弱電分野、油脂、香料、食品などの水添、樹脂製品等の化学分野、金属表面の光輝焼鈍、熱処理雰囲気金属分野、フロートガラスの製板雰囲気、光ファイバー、石英ガラス等のガラス分野である。

近年地球温暖化や酸性雨、大気汚染などの環境問題が地球的な規模でクローズアップされており、従来の石油等の化石燃料に替わるクリーンなエネルギーとして水素が大きく注目されている。水素は燃焼しても水を生成するだけで、炭酸ガスや有害ガスを排出しない。再生可能な自然エネルギーを利用して水素を製造し、利用する水素社会をつくれれば、地球環境問題やエネルギー問題に大きく貢献することが出来る。このような取り組みは日本をはじめ海外でもなされており、様々なシステムが検討されている。身近な例では燃料電池車の開発が最近特に話題を集めている。燃料電池車は、水素と空気中の酸素から燃料電池で発電してモーターを駆動させる電気自動車である。排出するのは水のみで、炭酸ガス、NO_x、SO_x、煤塵などの有害物質を排出しないクリーンな乗り物として21世紀にはガソリン車やディーゼル車にかわる自動車の主流になるかもしれない。この場合、水素を燃料とするために従来のガソリンスタンドにかわる水素供給ステーションが必要となる。既に独ミュンヘン、ハンブルグでは石油精製オフガスを原料に、また米シカゴでは液体水素貯蔵ステーショ

ンが開設されている。さらに各国では太陽光発電や風力発電など再生可能エネルギーを用いて水素を製造し、利用するシステムの開発がプロジェクトとして進められている。ここでは水素を二次エネルギーとして利用するシステムとして安定性の高い固体高分子型水電解法に期待が寄せられている。

このように、水素は従来の工業用途のみでなく、将来のエネルギー需要を支える重要な役割を担っている。

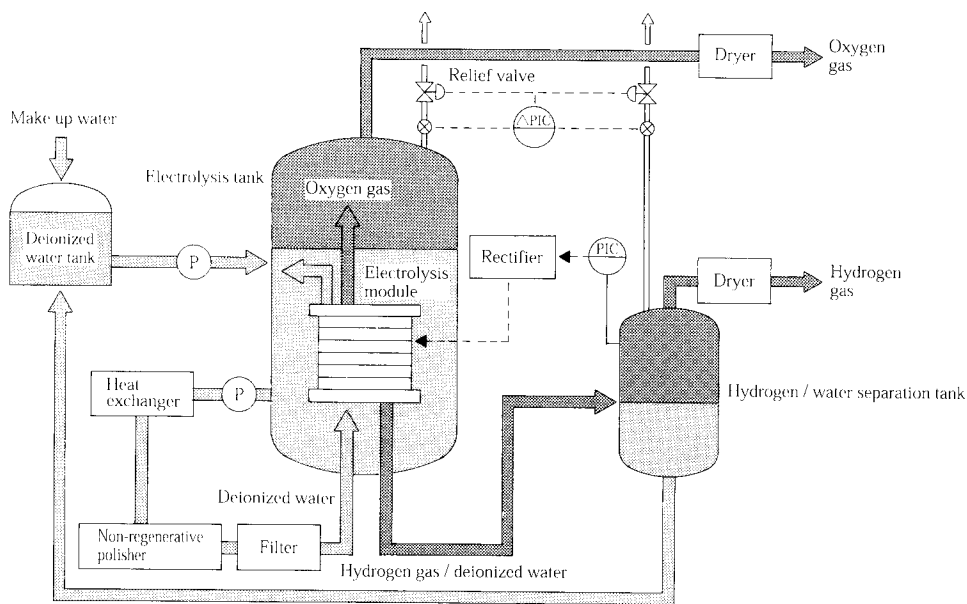
1. オンサイト化の動向

1.1 オンサイト化の利点

これまで、石油精製など数万 m³/h クラスの大規模ユーザーの場合、ユーザー自身が水素オンサイトプラントを自家所有し、水素を供給してきた。一方、数百 m³/h クラスの中規模ユーザーの場合、圧縮水素をトレーラー、ローダー、カードルなどで運搬供給していた。しかし、最近、これらの中規模ユーザーが、圧縮水素供給からオンサイト発生装置へ転換する傾向が見られる。²⁾

オンサイト化の利点の1つは、既存のボンベ水素に比べ安価で安定的に水素ガスを供給できることである。圧縮水素のコストは、粗ガス源の電解ソーダ、石油化学、鉄鋼などの重厚長大産業の縮小によって、水素プラントの統廃合が進むことにより、高くなる傾向にあり、コストダウンを目的としたオンサイト化が進んでいる。

また、オンサイト化によりユーザーの様々な問題を解決することができる。例えば、オンサイト化に



第1図 システムフロー
Fig. 1 System flow

すると、雪や台風などの天候の影響や交通網の影響により圧縮水素が輸送できない場合を心配することなく、常に必要な水素ガスを安定供給することができる。また、周辺が市街地や住宅地の場合、真っ赤なローダーなどの頻繁な搬入・搬出は、地域住民に好まれない場合があるが、オンサイト化することにより、地域住民との関係を円滑にし、企業のイメージアップにもつなげることができる。また、圧縮水素の場合、ローダーなどを搬入、交換、保管するための敷地が必要であり、敷地に余裕が無いユーザーの場合、オンサイト化が好まれる。

1.2 HHOGのフロー

HHOGのフローを第1図に示す。HHOGは、固体高分子電解質膜を使用して、純水を電気分解し、水素ガスを発生させる装置である。固体高分子電解質膜は、フッ素系カチオン交換膜に電極触媒を接合した膜で、電解質の役割を果たす。この固体高分子電解質膜が積層されている電解モジュールに純水を供給し、直流電流を流すと、陰極から水素ガス、陽極から酸素ガスが発生する。

電解モジュールは電解タンク内に設置されており、電解モジュールの内圧と外圧の差を小さくすることにより、電解モジュールの耐圧に関係無く、高圧の水素ガスを発生することができる。水素ガスの発生量は、水素分離タンクの水素ガス圧力が常に一定になるように、電解電流値を制御しているため、使用量に応じた水素ガスが自動的に供給される。

発生した水素ガスは水分飽和の状態であるため、後段の除湿器で要求される露点まで除湿されたのち、客先に供給される。また、発生した酸素ガスは、電解タンク内を一定圧力に保ちながら、放出される。

電解モジュールに供給される純水は、循環水ポンプで循環され、循環水ラインの熱交換器、非再生ポリリッシャーで水温、水質を一定にして、再び電解モジュールに供給される。また、電解により消費された純水は、純水タンクから電解タンクへ補給される。

このように、HHOGは、電解モジュール、直流電源、除湿器、純水系システムから構成されており、非常にシンプルなシステムである。

1.3 他方式との比較

他方式との比較表を第1表に示す。

HHOGの原料は純水と電気のみであるため、毒・劇物取締法等の法規は適用されない。発生する水素ガス中の不純物は酸素と窒素のみで、ガス純度は99.9999%以上と高純度である。また、発生廃棄物も無く、環境に優しいクリーンな装置である。電気

化学反応を利用しているため、常温で運転開始とともに即座にガスを発生させることができる。また、電解電流量で水素ガスの発生量を制御しており、0~100%の範囲でガスを発生することができ、応答性に優れている。操作は簡単で、圧縮水素と同じ手軽さで水素ガスを使用することができる。付帯設備は、直流電源装置と除湿器のみである。

アルカリ水電解法は、HHOGと同じ電気化学反応を利用した水電解法であり、常温で水素ガスが発生するが、電解質としてアルカリ溶液を添加する必要がある。毒・劇物取締法等が適用される。発生する水素ガスの純度は99.9%と低く、不純物として酸素、アルカリミストを含む。直流電源装置、薬液注入装置のほかに水素ガス中に混入したアルカリミストを除去するためのスクラバー、廃液処理設備が付帯設備として必要である。また、アルカリ液を使用しているため、構成材料の腐食問題や薬品の再結晶化による機器の誤動作の問題があり、メンテナンスが煩雑である。

メタノール改質法はメタノールを触媒により改質する方法で、原料が劇物、危険物であるため、様々な法規が適応される。副生成物はCO、CO₂で、将来のクリーンエネルギーとして水素を発生する場合、環境面からこれらの回収と処理が課題となる。また、反応温度が300℃と高いため、昇温のための起動に時間がかかり、この間のバックアップ用のガスが必要となる。付帯設備として、メタノール貯槽、ガス精製装置などが必要である。また、原料のメタノールの定期的な搬入も必要である。

都市ガス改質法は都市ガスを触媒により改質する方法である。現状の都市ガスの導管を利用すると、貯蔵設備が不要になる利点がある。しかし、メタノール改質法と同様にCO、CO₂が副生成物として発生するので、環境面からこれらの回収が必要であり、また反応温度が800℃と高いため、昇温のための起動に時間がかかり、この間のバックアップ用のガスが必要となる。付帯設備として、スチーム発生装置、ガス精製装置などが必要である。

アンモニア分解法は、アンモニアを熱により分解する方法で、原料が劇物であるため、様々な法規に適用される。反応温度は600℃と高く、昇温のために起動に時間がかかり、この間のバックアップ用のガスが必要となる。付帯設備として、アンモニア貯槽、ガス精製装置などが必要であり、また、アンモニアの定期的な搬入も必要である。

これらの比較により、HHOGはシンプルなシス

第 1 表 水素発生装置の比較

Table 1 Comparison of hydrogen generator

	HHO	Alkaline electrolysis	Methanol reforming	City gas reforming	Ammonia decomposition
Material	Deionized water	Deionized water Alkali	Methanol Deionized water	City gas Steam	Ammonia
Toxicity	None	Deleterious substance	Deleterious substance Dangerous substance	Dangerous substance	Deleterious substance
Applicable prescription	None	<ul style="list-style-type: none"> • Poisonous and Deleterious Substances Control Law • Pharmaceutical Affairs Law 	<ul style="list-style-type: none"> • Fire Defense Law • Poisonous and Deleterious Substances Control Law • Air Pollution Control Law • Industrial Safety and Health Law 	<ul style="list-style-type: none"> • Industrial Safety and Health Law 	<ul style="list-style-type: none"> • Fire Defense Law • Poisonous and Deleterious Substances Control Law • High Pressure Gas Safety Law • Industrial Safety and Health Law
H₂ gas purity	99.9999%	99.9%	99.99%	99.99%	99.99%
Main impurity	O ₂ , N ₂	O ₂ , Alkali mist	CO, CO ₂ , N ₂	Hydrocarbon, CO, CO ₂	N ₂
Wastes	None	Alkali waste water	CO, CO ₂	Hydrocarbon, CO, CO ₂	N ₂
Reaction temperature	Ordinary temperature	Ordinary temperature	300°C	800°C	600°C
Operation	<ul style="list-style-type: none"> • Quick gas generation as soon as it turns on • The range from 0 to 100% of designed capacity is available 	<ul style="list-style-type: none"> • Take time to start-up as • The range under 20% is non-available 	<ul style="list-style-type: none"> • Take time to start-up for temperature rising • Slow response to the amount of demand 	<ul style="list-style-type: none"> • Take time to start-up for temperature rising 	<ul style="list-style-type: none"> • Take time to start-up for temperature rising
Equipment	DC power cabinet Drier	DC power cabinet Chemical inlet Alkali mist scrubber Waste water processing equipment	Methanol storage tank Gas purifier Gas holder Compressor	Steam generator Gas purifier Gas holder Compressor Boiler	Ammonia storage tank Gas purifier Gas holder Compressor

第 2 表 HHOG 納入実績表
Table 2 Supply list of HHOG

Delivery Time	Capacity	Hydrogen gas pressure	Purpose	Client
July-93	0.72m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Endurance test	
May-95	10m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Demonstration	
June-95	0.24m ³ /h(Normal)	3MPa(Gauge)	Demonstration	
March-96	5.0m ³ /h(Normal)	0.95MPa(Gauge)	Demonstration	
July-96	7.5m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Diode production	Chemical company (JAPAN)
July-97	15m ³ /h(Normal)	0.9MPa(Gauge)	Semi conductor	Semi conductor manufacturer (JAPAN)
December-97	5m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Generator cooling	Power station (TURKEY)
March-98	10m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Diode production	Chemical company (JAPAN)
March-99	10m ³ /h(Normal)	0.8MPa(Gauge)	CVD	National Laboratory (JAPAN)
March-99	0.5m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	CVD	Steel products manufacturer (JAPAN)
March-99	1.0m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Fuel Cell	A Certain company (JAPAN)
May-99	20m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Capacitor production	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
September-99	10m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Metal reduction process	Steel products manufacturer (JAPAN)
October-99	20m ³ /h(Normal)	0.85MPa(Gauge)	Semi conductor	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
November-99	3.3m ³ /h(Normal) ×2 units	0.4MPa(Gauge)	Generator cooling	Power station (VIETNAM)
November-99	2m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Laboratory Use	Chemical company (JAPAN)
December-99	2m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Fuel Cell	A Certain company (JAPAN)
March-2000	5m ³ /h(Normal)	0.8MPa(Gauge)	Laboratory Use	A Certain company (JAPAN)
May-2000	20m ³ /h(Normal)	0.85MPa(Gauge)	Laboratory Use	Chemical company (JAPAN)
July-2000 (scheduled)	18m ³ /h(Normal)	0.8MPa(Gauge)	Semi conductor	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
August-2000 (scheduled)	6m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Capacitor production	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
August-2000 (scheduled)	10m ³ /h(Normal)	0.8MPa(Gauge)	Semi conductor	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
August-2000 (scheduled)	10m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Capacitor production	Electronics parts manufacturer (CHINA)
August-2000 (scheduled)	20m ³ /h(Normal)	0.85MPa(Gauge)	Fuel Cell	Electric appliance manufacturer (JAPAN)
September-2000 (scheduled)	10m ³ /h(Normal)	0.8MPa(Gauge)	Semi conductor	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
September-2000 (scheduled)	2m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Semi conductor	Electronics parts manufacturer (JAPAN)
December-2000 (scheduled)	4.5m ³ /h(Normal)	0.4MPa(Gauge)	Generator cooling	Power station (TURKEY)

テムで、高純度の水素ガスを発生する装置として、優れた特長を持つことがわかる。将来のクリーンエネルギーとして水素を利用する場合、HHOGはクリーンで操作性の良い水素オンサイト発生装置として、十分な役割を果たすと期待できる。

2. 納入実績と客先評価

2.1 市場と納入実績

HHOGの納入実績を第2表に示す。HHOGは1993年から低圧型、中圧型の実証機を製作し、社内での実証運転により、各種の技術データ、操作性、メンテナンス性、付属部品の耐久性などを総合的に評価し、改良してきた。1996年に第1号機を化学メーカーに納入し、その後1997年に本格的に事業化した後、2000年の5月現在までに約20基を納入してきた。用途は、半導体製造、LED製造、火力発電所の発電機冷却、金属還元用、CVDや燃料電池、太陽電池などの研究用などである。分野としては、半導体、電子部品などの弱電分野、化学分野、金属分野など、現在の圧縮水素の主な用途分野から、幅広く採用されている。また、1999年度以降、ガスディーラー経由の納入が数件あり、中にはガスディーラーがHHOGを購入し、ユーザーにガス売りしているケースもある。ガス業界にHHOGが少しずつ浸透し、実績を積み上げ評価を得ていくことで、今後の事業展開が期待できる。

また、納入した1基目の性能、操作性、メンテナンス性が高く評価され、同じ客先に複数基、納入しているケースが多い。

将来の水素エネルギー社会に関連する分野からの引合も多く、今後、さらに発展していく手応えを感じる。

2.2 客先評価

HHOGは、様々な客先の事情により、オンサイト機として導入されているが、どの客先からも共通して評価されている点は、操作性とメンテナンス性が優れていることである。簡単な操作で即座に水素ガスが発生すること、圧縮水素と同じ簡易さで水素ガスを使用できること、安定した連続運転により水素ガスを発生できることなど、使い勝手が良く、手間の掛からない装置として好評を得ている。また、日常、必要なメンテナンスは定期的な非再生ポリッシャーの交換であるが、客先が供給する水質によっては、1年に1回以下の交換のみの場合もある。特に火力発電所の発電機冷却用の場合、海外の不便な場所に納入される場合が多く、メンテナンスがほとんど必要ない点と運転が自動化されている点が高く

評価されている。

また、高純度の水素ガスが安定して供給できる点も評価されている。他のオンサイト機と異なり、ガス精製装置を付属することなく、直接高純度の水素ガスが発生することができ、用途によっては、高価なパラジウム純化装置から供給される水素ガスと同等の評価を得たケースもある。

ユーザーによっては、HHOGの導入により製品歩留まりが向上したり、従来の3割以上コストダウンできたケースがあり、トータルでのコストダウン効果も評価されている。

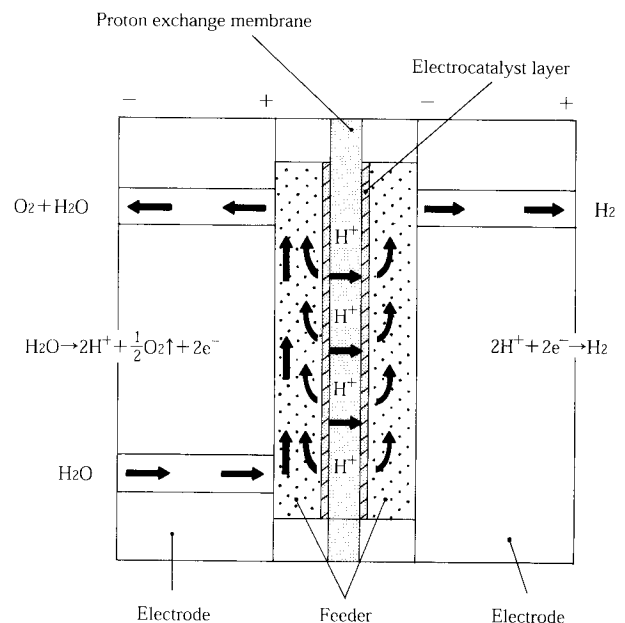
その他に、環境にやさしいクリーンな装置であるため、企業のイメージアップに貢献しているケースもある。

このように、HHOGを導入した客先からはいろいろな面から評価されており、ユーザーのニーズにあった優れた装置であることは、客先評価により実証されている。

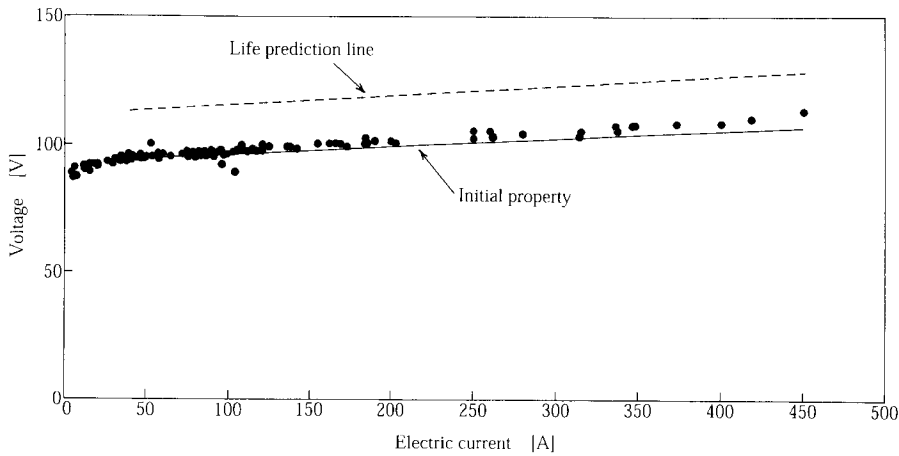
3. 稼働実績

3.1 電解モジュールの寿命（電圧上昇）

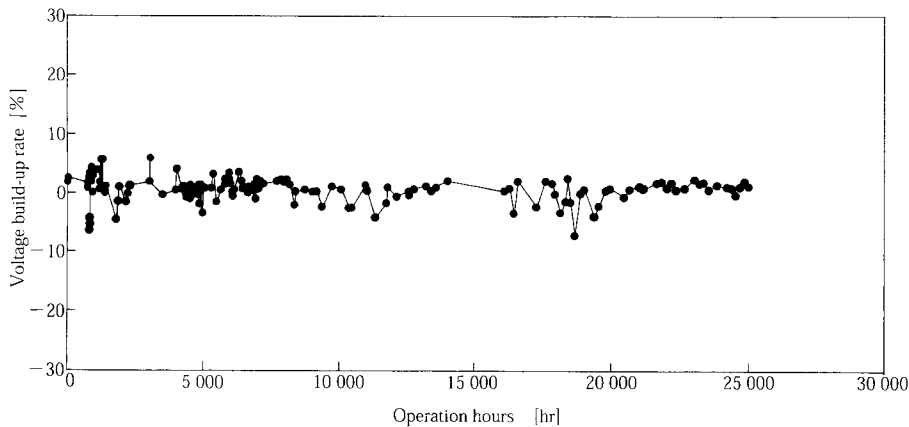
電解モジュールの最小構成単位である電解セルの構造を第2図に示す。電解セルは固体高分子電解質膜、給電体、電極板、ガスカートから構成されている。この電解セルを複数個積層し、各電極板と給電体間および給電体と固体高分子電解質膜間の接触面圧が適正な圧力になるようにボルト・ナットで締め付けて1つのモジュールを形成している。



第2図 電解セル構造
Fig. 2 Electrolysis cell structure



第3図 電解モジュールの電流電圧特性
Fig. 3 Property of electrolysis module



第4図 電解モジュールの電圧上昇率
Fig. 4 Voltage build-up rate of electrolysis module

固体高分子電解質膜はフッ素系カチオン交換樹脂の素材であり、通常運転において素材自身の経年劣化は少ない。電解モジュールの寿命に大きく影響を及ぼすのは、電解セル電圧の上昇である。つまり、定格の水素ガスを発生するのに必要な電流を流すのに必要な電圧値が、電解セル電圧の上昇によって設計値を越えてしまう時を電解モジュールの寿命と定義している。電解セル電圧 V は次の式で表される。³⁾

$$V = V_t + \eta_a + \eta_c + IR \quad \dots\dots\dots (1)$$

V_t : 理論分解電圧

η_a : 陽極側過電圧

η_c : 陰極側過電圧

IR : オーム損失

経時変化に伴う電解セル電圧の上昇に寄与するのはオーム損失の増大である。その要因として考えられるのは、電解モジュールの締め付け力の減少による接触面圧の低下と固体高分子電解質膜の汚染による抵抗値の増大である。

電解モジュールの締め付け力に関しては機械的にゆるみにくい構造をとっている。一方、電解モジュールに供給される純水中に含まれる微量の不純物イオンが固体高分子電解質膜の表面に徐々にファウリングし、その結果固体高分子電解質膜の抵抗値が増大する事が考えられる。このため、電解モジュールに

供給される純水はイオン交換樹脂を通して必要な水質が保たれるように設計されている。

第3図には実際に客先工場稼働しているHHOGの、運転開始時から25000時間までの電流 vs. 電圧出力値をプロットして示した。図中の実線は運転開始直後に測定した電流 vs. 電圧特性を示している。なお当社では、電解モジュールの予測寿命として、当初5年(40000時間)で初期電解セル電圧に対して20%電解セル電圧が上昇すると仮定していたが、第3図に破線で示したこの寿命曲線に対しては25000時間後においても十分な余裕が認められる。

さらに電解モジュール電圧の経時的な変化をわかりやすくするために、電圧上昇率を稼働時間に対してプロットして第4図に示した。実際の電流出力値はユースポイントでのガス使用量によって変動しているため、ここでは初期に測定した電流 vs. 電圧特性曲線(第3図中の実線)を基準とし、初期電圧と測定された電圧値の差を初期電圧に対する比率に換算して示した。電圧上昇率は±5%の範囲で変動しているが、約25000時間の稼働において電解セル電圧の上昇傾向はほとんど認められない。

以上のことより、電解モジュールの電解特性は25000時間の稼働においてもほとんど変化していないことがわかる。

3.2 水素ガス純度

HHOGは純水を直接電気分解して水素ガスと酸素ガスを発生するため、水素ガス純度を低下させる最大の要因は酸素のコンタミである。それ以外のものについては原料の純水中に溶存する極微量の窒素等しか原理的に含まれない。水素ガス純度が低下する要因としては、電解セル膜の劣化・損傷によるピ

ンホール等の発生に伴う酸素ガス透過量の増大や固体高分子電解質膜に接合された電解触媒層の劣化による透過ガスの消費反応の低下など、固体高分子電解質膜の性能低下が考えられる。

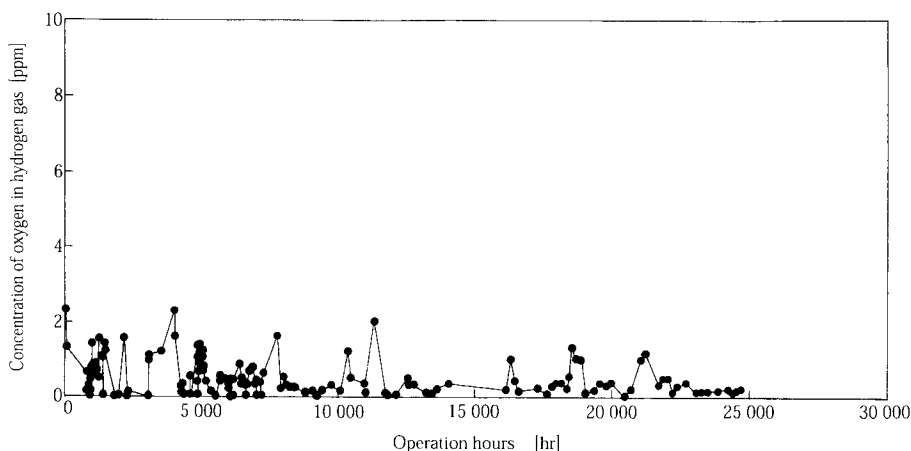
そこで、前述と同じ客先で稼働中のHHOGで発生した水素ガス中の酸素濃度の変化を稼働時間に対してプロットして第5図に示した。測定にはプロセス酸素濃度計を使用し、オンラインで測定した。第5図に示すとおり、水素ガス中の酸素濃度はほぼ1ppm以下で推移しており、経時変化に伴う酸素濃度の上昇は認められない。したがって、水素ガス純度はほぼ6N(99.9999%)近い純度が保たれており、固体高分子電解質膜の性能は長期間にわたって安定していることがわかる。

3.3 メンテナンス

HHOGは無人工動運転をコンセプトとして設計された装置であり、ボタン一つの操作で運転・停止が可能となっている。安全性および装置を保護するための各種インターロックを装備しており、異常(故障)発生時には安全に装置が停止するように設計されている。したがって、日常の運転管理としては特別な操作を必要としない。

また、HHOGは機器構成がシンプルであり、稼働部としては補給水を供給するための補給水ポンプと電解モジュールに純水を供給するための循環水ポンプが主な機器であるが、いずれも汎用のポンプを使用しており、通常のシールやガスケット類の交換程度のメンテナンスで十分である。電解モジュールそのものには摺動部が無く、機械的な摩耗や消耗の心配がない。

前述の25000時間稼働しているHHOGについて



第5図 水素ガス純度の経時変化

Fig. 5 Hydrogen gas purity

も定期点検を実施しているが、特に異常は認められていない。

電解モジュール性能についても、前述の通り供給純水の水質を適正に保っておけば経年変化もほとんど認められないことが実証されている。電解モジュールへの供給純水の水質を適正な純度に保つためには非再生ポリシャ（イオン交換樹脂）を1～2回/年程度の頻度で交換する必要があるが、交換した樹脂は当社で再生処理をして再び使用することが出来る。

以上のように、HHOGは特別なメンテナンスを必要としない非常に扱いやすい装置であり、長期間安定して稼働することが実証されている（写真1）。

む す び

水素利用社会の話題について、最近では一般の新聞紙上をもにぎわすようになってきた。21世紀の到来とともにその実現性が現実味を帯びてきている。当社のHHOGはその中核を担う技術の一つとして期待される。本稿で紹介したようにHHOGは既に工場で4年近く安全に連続稼働している実績がある。装置の扱い易さ、安定性、安全性はこの実績からも十分実証されている。今後さらに完成度を高め、ユーザーの期待に応じていくとともに、来るべき水素利用社会において、水素エネルギーシステムに適した

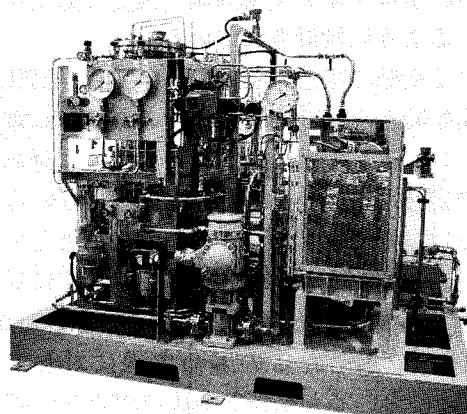


写真1 ベトナムの発電所向けHHOG
Photo.1 HHOG for power station in VIETNAM

HHOGとして地球環境保護に貢献していく所存である。

[参考文献]

- 1) ガスジオラマ'2000, (2000), (株)ガスレビュー発行, p.57
- 2) ガスレビュー増刊, (1999 Autumn), (株)ガスレビュー, p.36
- 3) 電気化学協会編: 電気化学便覧(第4版), (1985), 丸善発行, p.272

連絡先

小林 宏子

UC事業室

廣瀬 潤

UC事業室

課長

TEL 078 - 232 - 8100

TEL 078 - 232 - 8100

FAX 078 - 232 - 8110

FAX 078 - 232 - 8110

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

E-mail j.hirose@pantec.co.jp

高分子電解質膜への 電極触媒の接合技術

Binding Method of Electrocatalysts onto Polymer Electrolyte Membrane



三宅明子

技術開発本部
研究開発部
第1研究室
学術博士

まえがき

イオン伝導体は、通常、電解質溶液や熔融塩のような液体であることが多い。このような液体では、電解質が溶媒中で解離しキャリアイオンとなり、粘性の低い溶媒中を移動することができるため、高いイオン伝導性を示す。それに対し、Nafion[®]を代表とするプロトン伝導性高分子膜はイオン伝導を担う酸基が膜に固定化されており、含水状態のときにプロトンが水和イオン (H⁺(H₂O)_n) の形で移動する。

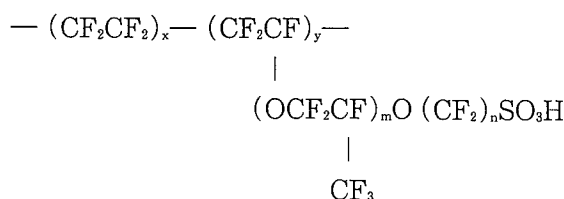
このプロトン伝導性高分子膜（高分子電解質膜）の性質を利用して、当社では純水の電気分解による水電解式水素酸素発生装置 HHOG (High-purity Hydrogen Oxygen Generator) を商品化している。また近年、水電解の逆反応である固体高分子型燃料電池にも注目が集まっており、プロトン伝導性高分子膜が21世紀のキーマテリアルの一つと言っても過言ではない。

本稿では、水電解における膜と電極触媒の接合技術について述べ、電極膜接合体の高性能化の現状を紹介する。

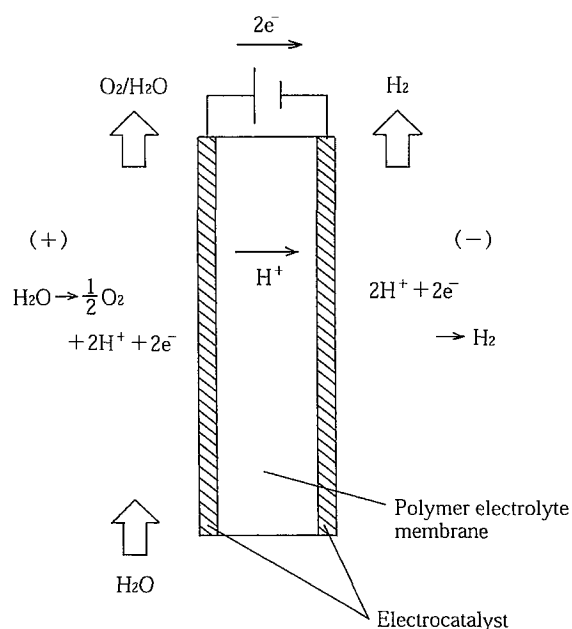
1. 高分子電解質膜の特徴と水電解

第1図に水電解の原理図を示した。陽極に供給した純水が分解して酸素を発生し、同時に生成したプロトンが膜内を移動し、陰極で水素が発生する。したがって、高分子電解質膜（以下では膜と呼ぶ）は、(1)陽極と陰極のガスを隔てるセパレーターであり、(2)イオン伝導体であり、(3)電極触媒の担体でもある。

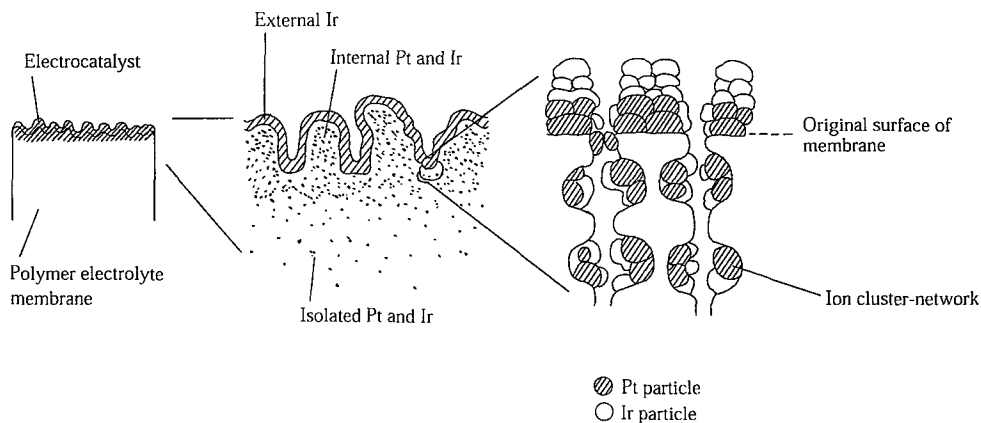
水電解あるいは燃料電池に用いられる膜は、次の化学構造をもつパーフルオロカーボンスルホン酸膜である。



疎水性の強い主鎖部分と親水性のスルホン酸基を含む側鎖から成る。膜を含水処理すると、スルホン酸基と水分子が会合して、疎水性マトリックス中に親



第1図 高分子電解質膜による水電解の原理
Fig. 1 Principle of water electrolysis using polymer electrolyte membrane.



第2図 化学メッキ法による電極膜接合体 (Pt-Ir) のモデル
 Fig. 2 Model of membrane electrode assembly (Pt-Ir) processed by chemical plating method.

水性のネットワークが形成される¹⁾。このような膜には Nafion[®] (DuPont) 以外に, Aciplex[®] (旭化成), Flemion[®] (旭硝子) などがある。

膜の含水率によってプロトンの移動度は影響され, 同一処理条件では EW (Equivalent Weight, イオン交換容量 (eq/g) の逆数) が小さいほうが含水率が高い。膜厚50~200 μm で, 主鎖部分の結晶性を弱めない程度に側鎖を導入した EW 値900~1100の膜が水電解では一般的に使用されている。

2. 電極触媒の接合

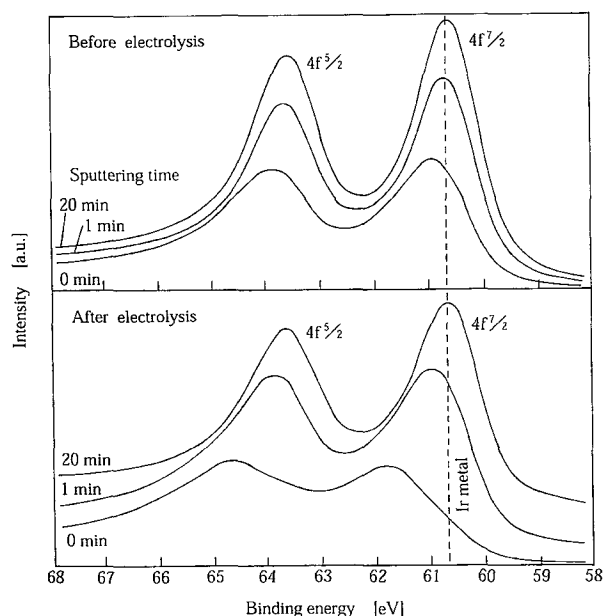
プロトン伝導性を示す膜は強酸性であるため, 膜の両面に接合する電極触媒は耐酸性でなければならない。また, 触媒活性の点から白金族金属に限定される。陽極触媒としては Pt, Ir が, 陰極触媒としては Pt が高活性であり²⁾, これらの合金や酸化物も使用される。

電解性能は電極触媒の種類により決まるが, 電極触媒の構造, 膜への接合方法によっても左右される。接合方法には, 大阪工業技術研究所で開発された化学メッキ法 (湿式法)³⁾ と, 米国 General Electric 社で開発された熱圧着法 (ホットプレス法, 乾式法)⁴⁾ がある。

2.2 化学メッキ法

化学メッキは, 吸着・還元・成長工程から成る。まず, 白金錯イオンを膜に吸着 (イオン交換) させる。次に還元剤で温和な条件で処理すると, 膜内部の白金イオンが膜表面に拡散して還元析出する。その上に, 無電解メッキにより Pt や Ir を成長させる。還元までで膜表面に析出させることのできる Pt 量は, 膜のスルホン酸基量に依存する。

これらの工程に先立って膜の表面粗化を行う。こ



第3図 80 °C 電解前後の Pt-Ir/Nafion 117 の XPS スペクトル
 Fig. 3 XPS spectra of Ir on Pt-Ir/Nafion 117 before and after water electrolysis at 80 °C.

の表面粗化は膜と触媒の接合強度を高めるだけでなく, 電解反応に寄与する表面積を増大させる目的で行う。プラストあるいは化学エッチングなどの表面粗化法や Pt の還元条件を検討し, Pt の析出状態を制御する試みも行われている^{5,6)}。

第2図に Pt-Ir メッキの触媒構造モデル図を示した。無電解メッキで成長する Ir は, 膜の外表面だけでなく膜内部の Pt 上にも成長する。膜内部の Pt-Ir 層で主に電解反応が進行すると考えられる。

Pt と Ir を比較すると、Ir のほうが活性が高いが Pt に比べ化学的安定性が劣る⁷⁾。30℃付近で1.4 A/cm²の電流密度で電解すると初期電圧が2 V を越え、電圧が時間とともに上昇した。一方、80℃の電解では電圧上昇が抑えられ、さらに、80℃で電解した後30℃で電解しても急激な電圧上昇は起こらなかった。X線光電子分光法により Ir 表面分析を行った結果、第3図に示すように、80℃の電解後に Ir 表面に Ir 酸化物が形成されているためであることがわかった。すなわち、30℃では陽極酸化により Ir の溶出が起こるが、80℃では酸化物の形成が促進され安定化すると考えられる。さらに、Pt-Ir メッキの安定性は、表面粗化の程度にも影響されることがわかった。

2.3 ホットプレス法

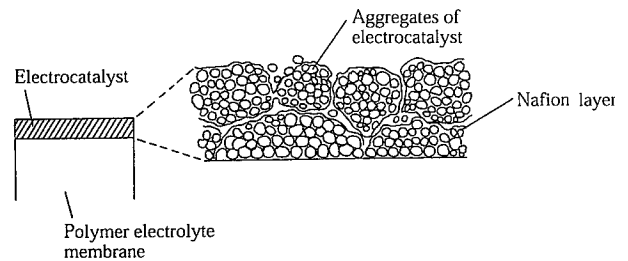
ホットプレス法では、圧延、スクリーン印刷、スプレー塗布など種々の方法で電極触媒をフィルム状に成形し、これを膜の両面に加熱圧着する。熱圧着温度は、膜のガラス転移点以上120~170℃が一般的である。

圧延のような方法では、触媒にフッ素樹脂粉末を結着材として混ぜて成形し、350℃程度で焼結した後、膜と同じ成分の溶液(5 wt% Nafion[®] 溶液)を塗布して膜と熱圧着する。

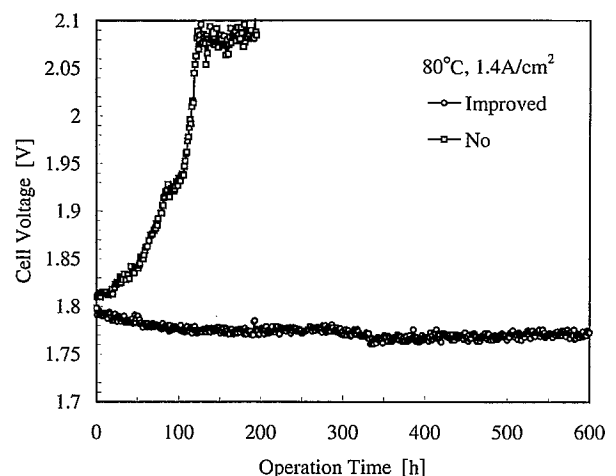
スクリーン印刷やスプレー塗布のような方法では、触媒層を薄くし易い。フッ素樹脂粉末を使用せず、触媒と Nafion[®] 溶液のみを混合して樹脂フィルム上に薄膜層を形成し、これを膜に熱圧着する。熱圧着後、樹脂フィルムを剥がすので、一種の転写であり“Decal 法”と呼ばれる⁸⁾。

いずれの方法でも、電極触媒と膜成分の混合層を膜との界面に形成することによって、膜を表面粗化することなく電極反応場を三次元化することが可能である(第4図)。また、ホットプレス法では、金属に限らず触媒選択の自由度が高い。高活性、かつ化学的に安定な IrO₂ 触媒を膜に接合できる。

第5図に、スクリーン印刷で陽極に IrO₂、陰極に Pt 黒を形成したホットプレス膜の電解結果を示す。触媒と Nafion[®] 溶液の混合インクを2~3回繰り返して印刷することにより所定の触媒厚さにする。このとき、膜と電極触媒界面で Nafion[®] が不足するとホットプレス後の膜と電極触媒の密着性が悪くなり、電圧が急激に上昇する現象が見られた。膜との界面で Nafion[®] の割合を増やし、触媒表面では触媒の割合を増やして傾斜組成にすることにより、電圧上昇はなくなることがわかった。



第4図 ホットプレス法による電極膜接合体のモデル
Fig. 4 Model of membrane electrode assembly processed by hot-press method.

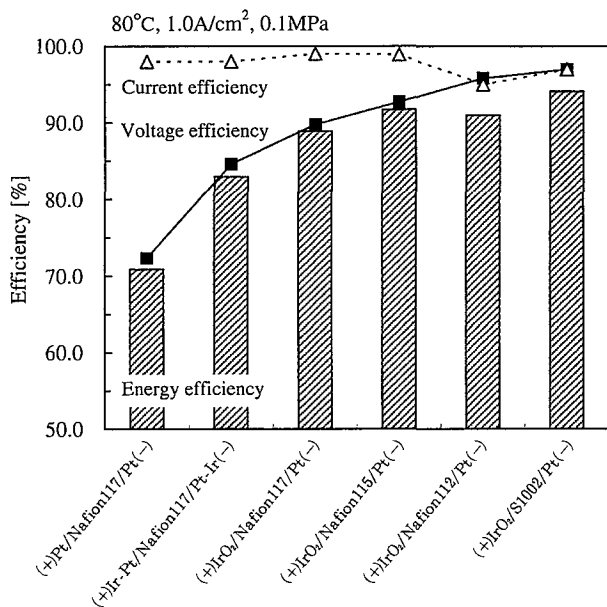


第5図 ホットプレス法(スクリーン印刷)における電極膜密着性の改善効果
Fig. 5 Improvement effect of contact strength between electro-catalyst and membrane in screen printing and hot-press method.

3. 水電解の高性能化

電解電圧は、理論分解電圧、陽極過電圧、陰極過電圧およびオーム損失(膜抵抗、接触抵抗を含む)の和である。電解電圧を下げ電力原単位(kWh/Nm³-H₂)を低減するには、陽極過電圧と膜抵抗を下げる事が重要である。陽極過電圧の低減は、すでに述べたように IrO₂ を陽極触媒として使用することにより達成される。膜抵抗の低減のためには、膜厚を薄くし EW 値の低い膜を使用する。

第6図に、膜の種類を変えて陽極に IrO₂、陰極に Pt 黒を形成したホットプレス膜の電解性能を化学メッキと比較して示した。このホットプレス膜には、スプレー塗布で形成した触媒フィルムを用いた。



第6図 種々の電極膜接合体の電解性能
Fig. 6 Electrolysis performance of various membrane electrode assemblies.

Nafion[®] 117, 115, 112はEW=1100で乾燥状態での膜厚がそれぞれ180, 120, 50 μ mである。Aciplex[®] S-1002はEW=950で膜厚が50 μ mである。ここで、図中の値は、

$$\text{電圧効率 (\%)} = (\text{理論稼働電圧} / \text{実際の電解電圧}) \times 100$$

$$\text{電流効率 (\%)} = (\text{実際の水素発生量} / \text{理論発生量}) \times 100$$

$$\text{エネルギー効率 (\%)} = \text{電圧効率} \times \text{電流効率} / 100$$

である。

膜厚が薄くなるとともに電圧効率が上がり、EW

の低い(イオン交換容量の高い)Aciplex[®] S-1002で、80 $^{\circ}$ C, 1 A/cm²における電圧効率は97%に達した。しかし、薄膜では対極への水素あるいは酸素の透過量が増加するため、電圧効率が向上する反面、電流効率が低下する。結果として、最も膜抵抗が低いAciplex[®] S-1002で94%のエネルギー効率が得られた。対極へのガス透過量は、電極触媒の構造を多孔質化し、発生した水素と酸素を速やかに触媒層から離脱させることにより低減することが可能である。今後、さらにエネルギー効率の向上が期待される。

むすび

本稿では、高分子電解質膜への電極触媒の接合方法を中心に述べたが、他にもモジュール化技術、装置化技術の集積がHHOGには必須である。これらについては別の機会に改めて触れたい。

燃料電池自動車の開発や、燃料電池と水電解の両機能を併せ持つ再生型燃料電池の開発も進められている。21世紀を迎え、水素エネルギー時代は着実に近づいており、高分子電解質膜を用いた電極触媒接合技術の更なる革新が望まれる。

[参考文献]

- 1) T. D. Gierke, Electrochem. Soc., Fall Meeting (1977)
- 2) M. H. Miles and M. A. Thomason, J. Electrochem. Soc., 123 (10) 1459-1461 (1976).
- 3) 竹中啓恭, 鳥養栄一, 特開昭55-38934 (1980)
- 4) US Patent 3297484 (1967)
- 5) 谷俊宏ほか, 日本機械学会熱工学講演会講演論文集, No. 97-25 (1997)
- 6) 横山直也ほか, ソーダ工業技術討論会講演要旨集, 23, 104-107 (1999)
- 7) M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution", Houston, NACE (1974)
- 8) US Patent 5211984 (1993)