

TSK 技報

2009
Autumn

No.12

月島機械株式会社

特集

テラー渦を用いた新型凝集混和槽による
薬注率の低減効果について

高純度PDCB製造プロセスと溶融精製技術

製品紹介

排煙脱硫プロセス

ベルト型濃縮機

膜による分画・精製プロセス DFシステム[®]

小径粒子/マイクロカプセル製造技術の紹介

TSK 月島機械株式会社

www.tsk-g.co.jp

目次

4	巻頭言 オープン・イノベーション時代の知財マネジメントと人材育成 取締役 兼 執行役員 管理本部長 牧 虎彦
6	特集1 テーラー渦を用いた新型凝集混和槽による薬注率の低減効果について 高尾 大
11	特集2 高純度 PDCB 製造プロセスと溶融精製技術 迎 崇博
17	製品紹介1 排煙脱硫プロセス 宮前 祐治
23	製品紹介2 ベルト型濃縮機 佐藤 剛
27	製品紹介3 膜による分画・精製プロセス DFシステム® 立石 泰弘
30	製品紹介4 小径粒子 / マイクロカプセル製造技術の紹介 石井 究・BRANDAU Thorsten
36	ティーブレイク“月島茶房” ライフサイクルで考える 井川 学
38	会社概要・編集後記

TSK 技報

No.12 2009

CONTENTS

4	Foreword MAKI Torahiko, Borad Member, Executive officer, Senior General Manager, Administration Division
6	Paper1 <i>The reduction effect of the coagulant dosage by the new coagulant system using Taylor vortex</i> TAKAO Dai
11	Paper2 <i>Production process of high purity p-Dichlorobenzene with TSK's purification technology</i> MUKAE Takahiro
17	Product1 <i>Flue Gas Desulfurization process</i> MIYAMAE Yuji
23	Product2 <i>Belt thickener</i> SATO Tsuyoshi
27	Product3 <i>Membrane purification and fractionation by "DF System™"</i> TATEISHI Yasuhiro
30	Product4 <i>Microsphere and Microcapsule Production Technology</i> ISHII Kiwamu / BRANDAU Thorsten
36	Tea Break IGAWA Manabu
38	Corporate Profile / Editor's Note

表紙の写真



1995年に世界遺産へ登録された白川郷・五箇山の合掌造り集落の秋の風景

オープン・イノベーション時代の 知財マネジメントと人材育成



牧 虎彦

取締役 兼 執行役員
管理本部長

1 はじめに

当社のような技術会社における最大の財産は技術であり、技術競争力に基づく差別化により利益を得、会社の存続、発展が成り立っている。その技術を管理保護する手段である知的財産の意義が、今大きく変わりつつある。従来の手段に加え、技術を使用し、利用し、させる為のツールとして、また防衛および攻撃の方法として、或いは新たな利益を得る手段として認識され、更には事業戦略、研究開発戦略を支える知財経営という考え方も提唱されている。

知的財産に関連してここに来て「イノベーション」と言う言葉が一般的になりつつある。かつては、革新という意味で使用されていたが(例えば「技術革新」)、新しい技術の発明だけではなく、新しいアイデアから社会的意義のある新たな価値を創造し、社会的に大きな変化をもたらすビジネス・組織・社会の幅広い変革を意味するようになってきている。それまでのプロジェクト・業務・システムなどに対して、全く新しい技術や考え方を取り入れて新たな価値を生み出し、社会的に大きな変化を起こすことがイノベーションと呼ばれている^{*1}。

2 競争激化への対応

当社の売り上げを見ると、業績が好調な時は海外ビジネスは全体の1/4、産業事業の約半分を占めており、成熟した国内市場の限界を考慮すると海外市場への進出が当社の興隆には不可欠であることが解る。

一方中国をはじめとするアジア諸国の急速な追い上げは、その低廉な労働コスト、生産技術の向上により侮れないものとなっており、更には知的財産権を軽視した企業倫理の欠如は、当社の重要製品であるチューブ式ドライヤーや吊下式分離機のコピー製品を生み出し、当社の競争力を脅かしつつある。付加価値の高い特殊な単体機器の輸出という従来のビジネス・スキームも曲がり角に来ているのであろうか。

このようにグローバル競争の中で事業環境は厳しくなっており、当社の競争力を維持し向上させるには、事業の多角化ではなく、環境とエネルギーへの選択と集中を具体的かつ迅速に進めることが必要であり、利益の一部をR&Dや新たな設備に投資し、特定市場への経営資源の集中による優位性の確保と利益率の向上が肝要となる。そのためには、将来の事業内容を展望しR&Dを計画的に展開する技術経営力が求められ、事業戦略、技術戦略(研究開発戦略)、そしてそれをバックアップする知財戦略の三位一体が経営に求められていると認識している。

3 当社でのイノベーション

水環境においては、PFIやDBO(デザイン、ビルト、オペレーション)のライフサイクル・ビジネスと言うイノベーションにより従来のEPC(エンジニアリング、プロキアメント、コンストラクション)、O&M(オペレーションとメンテナンス)別々の業務が融合され、ストック・ビジネスを蓄積することに成功して

いる。特に汚泥燃料化は、新たな価値とシステムの創造であり、社会的意義のあるビジネスモデルでもある。産業においてもバイオ・エタノール事業は産学連携(海外の大学発の技術)の成果であり、複数企業の協力を得て商業化を実現するといったオープン・イノベーション方式を取っている。非食糧系バイオマスを原料とし、「環境とエネルギー」を実践しており、やはり新たな価値を創造するイノベーションである。未だ補助金ビジネスの域は脱していないが、成功を期待できるビジネスとして発展しつつある。これらはイノベーションという時代の趨勢を実践しており、当社の事業選択は正しい方向に向かっていると言える。

プロ・イノベーション時代(後述)という時代認識に基づき、「製品(汚泥燃料化技術、廃棄物由来のバイオ・エタノール技術)・サービス特性(EPCとO&Mの融合、木質系原料に含まれる5炭糖の活用)」「ビジネスモデル(PFIやDBO、オープン・イノベーション)」「知財マネジメント(後述)」を相互に有機的に結びつける三位一体経営によって、「市場拡大」と「収益確保」を同時達成する戦略を構築することが必要とされる。

4 知財マネジメント

特に、その戦略の具現化を可能ならしめる知的財産の取り扱いに注意を払うべきである。プロ・パテント時代では、パテントにハイライトが当たり、R&Dによる技術の創出、即権利化(特許)という直線的な構図が描かれていたが、プロ・イノベーション時代では、「権利化と秘匿化」「公開と条件付ライセンス」「標準化によるオープンとブラックボックスによるクローズ」等の使い分けなど、知財マネジメントがより重要となる。

「標準化によるオープン」であるが、当社技術を、デファクト・スタンダードとして実質的な業界標準とすべく、特許等の知財で保護しその後技術をオープンし、同業他社の参入を促す。他社が当社技術を使用する上で当社の特許を実施せざるを得ない、或

いはブラックボックス化した当社のコア技術部分を購入せざるを得ない状況を作りだし、当社は利益を吸い上げるシステムを構築し、また改良技術等は当社が掌握することで業界内での確固たる地位を築く構想である。当社としては、技術力を強化し、売り物となる技術及びビジネスモデルを確立し、当社技術の業界標準化を目指すことが必要となる。

5 人材育成

冒頭に技術が財産と記したが、その技術は人、個人が保有するものでありその意味では、当社の財産はエンジニアである。私は、知財関連の業務に長く携わっているが、当社におけるエンジニアに対する基本的な知財の教育についてはここ7~8年である程度の成果があがったと自負している。しかし知的財産の進歩は急速であり、プロ・イノベーション時代を迎えてエンジニアや営業幹部に対する高度な知財教育、特に知財マネジメント教育の必要性を感じる。知財という独立した分野の教育ではなく、知財と事業との関連、知財による研究開発のバックアップ、事業戦略、技術戦略、研究開発戦略と連動した知財の動き等を社内に紹介する機会を作る所存である。

1980年代に日本との貿易戦争で痛手を負った米国が、プロ・パテント(特許重視)政策を国是として、産業の再興を計り情報産業で再度世界を席卷し、また2005年頃からは、プロ・パテント政策をプロ・イノベーション(イノベーション重視)政策へと転換し、製品ではなく一段とソフト、システム、知財等による市場独占を進めている。この転換時に米国政府はバルミサーノ・レポート^{*2}を発表し、米国の脅威となるのは、最早日本ではなく、エイジング・タイガーズと呼ばれるアジアを中心とした中国・インド等の新興諸国であるとし、これらの国々との競争に勝ち米国の発展の為にはイノベーションが重要であり、知財教育が必要であると説いている。我が国もより知財教育に力を

入れるべきであり、当社でも上述したように幹部への知財の教育に勉めたい。

米国の例からも解るように、日本も何れモノの生産は新興諸国に任せ、より技術、ソフト指向の産業国家、或いは知財立国^{*3}を目指すという流れに乗らざるを得ない状況であり、乗り遅れることは国家の衰退へと繋がると思われる。

6 終わりに

どういう訳か今年になって、巻頭言の執筆依頼が多い。日本知的財産協会 機関誌「知財管理」5月号、日本ライセンス協会 機関誌「LES JAPAN NEWS」巻頭言7月号にそれぞれ巻頭言を執筆した。巻頭言への執筆依頼があること自体稀であり、名誉なことである。今回はTSK技報に10月号ということで、技術という切り口で普段経営や業務に関連して考えていることを綴ってみた。拙文が皆様の参考となり、また知財に関する関心を引き起こすことになれば望外の幸せである。

*1 イノベーション(innovation)の語源は、ラテン語の“innovare”(新たに作る)(=“in”(内部へ)+“novare”(変化させる))とされている。内閣府発表のイノベーション25を参考とした。

*2 米国政府は、1985年にヤング・レポートを発表し、プロ・パテント政策に重きを置いた米国産業の競争力強化施策を提言し、2005年にはバルミサーノ・レポートを発表し、イノベーションこそ21世紀において成功を収めるための最も重要な要素であるとし、米国が産業競争力を今後も発展し続けるために必要な数々の施策を提言した。ヤング・レポートは、当時Hewlett-Packard Co.の社長だったJ. A. Young氏が、バルミサーノ・レポートは当時IBMの会長兼CEOのS. J. Palmisano氏がそれぞれ取り纏めた為この通称が使用されている。

*3 「知財立国」は、小泉純一郎首相が2002年に打ち出した国家戦略の一つで、知的財産の創出、保護と活用を、国をあげて取り組む課題として国策にした政策である。現在も国策の一つであり、内閣府の知的財産戦略推進事務局が窓口となっている。

テーラー渦を用いた新型凝集混和槽による薬注率の低減効果について

The reduction effect of the coagulant dosage by the new coagulant system using Taylor vortex



高尾 大
TAKAO Dai
水環境事業部
ソリューション技術部

Abstract

In dewatering process of sewage sludge plant, polymeric coagulant has been used widely. Recently the purchase cost of polymeric coagulant in the total maintenance and operation cost is increasing due to rising unit cost of coagulant and dosage itself based on sludge composition, so establishing a technology for reducing chemical dosaging rate is one of the most important problems of the sludge treatment process.

From this background, the new coagulation system, which consists of rapid mixing and granulating process, has been developed.

Comparative tests with the existing coagulant system found that the rapid mixing process contributes to decreasing coagulant dosage, and the granulating process contributes to decreasing moisture content in dewatered sludge, so this synergistic effect of the new coagulant system can improve the dewatering performance.

Applying this system to the operating belt press filter of actual sewage sludge plant can achieve lower coagulant dosage (as much as 25-30% reduction) than the existing system. This reduction corresponds to annual cost reduction of coagulant from 1,000,000 yen to 6,000,000 yen per one dewatering machine (new coagulant system).

下水汚泥の脱水工程において高分子凝集剤が広く用いられている。昨今、凝集剤価格の上昇や汚泥性状の変化による凝集剤添加率の上昇により、維持管理費における凝集剤購入費は増加しており、薬注率低減技術の確立は汚泥処理工程が抱える最も重要な課題の一つといえる。こうした背景から、我々は急速攪拌部と造粒部から構成される新型凝集混和槽を開発した。

既存のシステムとの比較実験から、急速攪拌部は薬注率の低減効果にそして、造粒部は含水率の低減効果に寄与していることが実証された。新型凝集混和槽は前記の相乗的な効果により脱水性能を改善している。

また、実際の処理場で稼働するベルトプレス脱水機に新型凝集混和槽を適用した場合、新型凝集混和槽は既存の薬注率に対して30%を低減できる傾向が認められた。この効果は、脱水機 (=凝集混和槽) 1台当たりの年間の薬品費において、1,000 ~ 6,000千円の低減に相当する。

キーワード：脱水、凝集、急速攪拌、造粒、薬注率低減
Keyword : Dewatering, Rapid mixing, Granulation, Decreasing, Coagulant dosage

1 はじめに

下水汚泥の脱水設備における調質技術において、無機凝集剤から高分子凝集剤による手法に技術転換が行われて久しい。一方、下水処理場を取り巻く環境の変化から少なからずその調質技術も影響を受けている。例えば、食生活変化や分流式下水道の普及により流入下水中の有機分が上昇するといった外的な因子、そして消化工程における消化率向上といった内的な因子が複雑に絡み合い、全国的に見ても汚泥の難脱水化そして高分子凝集剤の高薬注率化といった問題が顕在化している。こうした技術的な課題に加え、凝集剤単価の上昇も伴い、維持管理費における凝集剤の購入費は増大の一端を辿っている。また、石油製品である凝集剤は温室効果ガス排出係数が高く、地球温暖化対策の観点からも、薬注率低減技術の確立は汚泥処理工程が抱える最も急務な課題の一つと言える。こうした背景から、筆者は凝集原理を抜本的に見直し、低薬注化の図れる新型凝集混和槽の開発を行っている。元々、消化汚泥は嫌気消化工程において汚泥粒子の微細化、微生物代謝由来の細胞外代謝物(アニオン性ポリマー)の影響により混合汚泥と比較し薬注率は2~3倍程度になる。本稿では、薬注率に課題を抱えている消化汚泥に対して、従来型凝集混和槽と新型凝集混和槽を用いて凝集原理に基づく脱水性能を比較検討した。また、実処理場への適用事例について紹介する。

2 基本構造と凝集機構について

2.1 下水汚泥の脱水工程と凝集技術について

通常、下水汚泥はコロイド粒子であり、マイナス電荷を帯びて分散安定状態にある。この状態では汚泥粒子表面は水和層を有し、このままでは固液分離を行うことは困難とされている。こうした汚泥粒子に対して、プラス電荷を帯びたカチオンやカチオン性の解離基が添加されると、汚泥粒子のマイナス電荷が中和され、微細な凝集物を形成(凝結作用)し、固液分離性が向上する。我が国の下水汚泥脱水機の先駆けである真空脱水機や加圧脱水機は上述した凝結状態で脱水工程を行っていた。

一方、高分子凝集剤は数百万程度の分子量を有する高分子鎖の中にイオン性の解離基を有したものを指し、一般的に下水汚泥ではカ

チオン性の解離基を有したものが使われている。その作用は先述した凝結作用に加えて、微細な凝集物を分子間引力で更に大きな凝集物を形成させる(架橋)作用を有している。このため、高分子凝集剤による凝集物は数~十数mm程度の粒状(以降、フロックとする。)となり、現在主流となったベルトプレスやスクリーンプレスと言ったろ過系の脱水機や遠心場を利用した遠心脱水機が下水汚泥の脱水工程に適用できるようになった。

高分子凝集剤の凝集原理は、前述したように汚泥の電荷を中和する化学反応と物理的な架橋作用が平衡して行われ、汚泥と凝集剤の物理的な混合条件が両反応共に影響を及ぼしており、脱水機の性能を支配すると言っても過言ではない。

上記のような背景から、汚泥の調質技術においては、凝集剤の選定技術に加えて、混合・反応条件の最適化においても技術的な課題があるとと言える。

2.2 新型凝集混和槽の凝集機構について

前述したように汚泥と凝集剤の混合状態(=物理的な条件)には技術的な課題があるとしたが、新型凝集混和槽は①急速攪拌部と②造粒部の異なる2つの凝集・混合機構を組み合わせて凝集状態の改善を図っている。図1に凝集機構について示す。

急速攪拌部では汚泥と凝集剤を短時間で高速攪拌し、汚泥と凝集剤の接触界面を増加させ、微細なフロックを形成させる。ここでは、凝集剤の反応率を向上させ、凝集剤の高分子鎖中のカチオン性解離基と汚泥粒子表面のアニオン性解離基の荷電中和反応を促進することで薬注率を低減することを目的としている。

造粒部では内筒回転数、内外筒間の距離(以降、ギャップ)を制御することで内外筒間にテーラー渦を形成し、その渦中で微細フロック同士の衝突作用と効率的なせん断作用を加えることで、フロックの造粒、緻密化を図っている。テーラー渦はA)半径方向の渦とB)鉛直方向に混合を伴わない円周方向の流れから構成され、その特異性に着眼した重合、晶析装置への応用研究¹⁾や渦自体の挙動解析²⁾の対象として研究がなされている。A)半径方向の渦は渦内のフロック表面に均一な方向からせん断力を付加し、フロック内部から間隙水を排水することでフロックの緻密化を促進する。更にB)鉛直方向に混合を伴わない円周方向の流れにより反応槽をプラグフロー化することで常に凝集状態が均一なフロックを排出し、脱水機へ供給することができる。

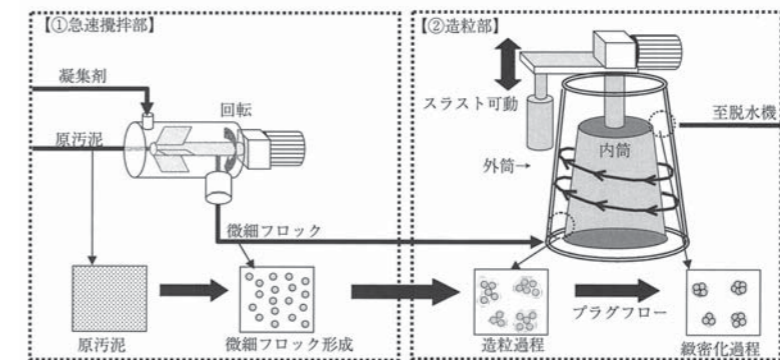


図1 新型凝集混和槽内部構造と凝集原理
Fig.1 The inner structure of the new coagulation system and coagulation mechanism

2.3 基本構造

図2に新型凝集混和槽の外観写真を示す。本凝集混和槽は①急速攪拌部と②造粒部より構成されている。

急速攪拌部には高速回転するミキサーとその駆動機が設置され、汚泥と凝集剤の注入口及び凝集汚泥排出口が設置されている。造粒部は同心に配置された円錐台形の外筒と回転する内筒より構成されている。また、内筒はスラスト方向に可動し、ギャップを任意に調整できる構造となっている。

基本的な汚泥のフローは図2右側の汚泥投入部より投入された汚泥は凝集剤と混合され、続く造粒部の下方へ導入される。造粒部では内外筒間のギャップで造粒作用が促進し、機器上方の凝集汚泥配管より排出され、脱水機へ投入される。

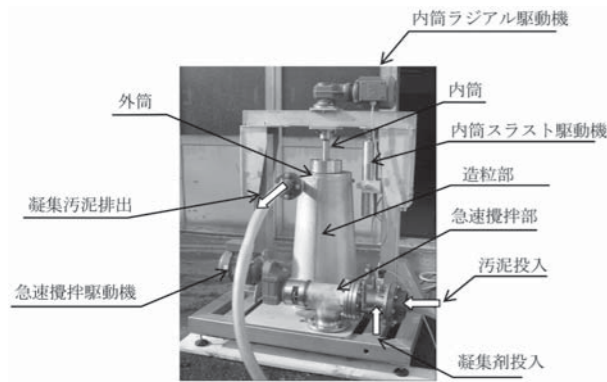


図2 新型凝集混和槽外観
Fig.2 External view of the new coagulation system

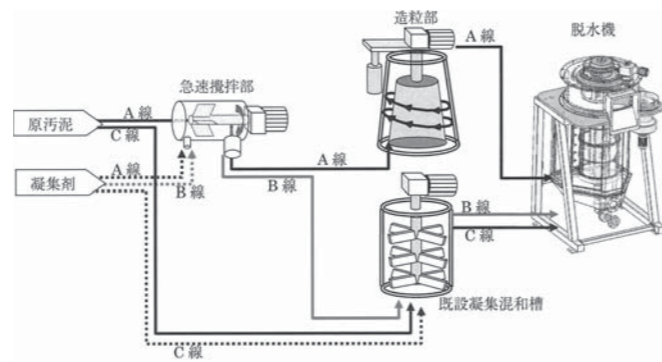


図3 調査概略フロー
Fig.3 Flowchart of test

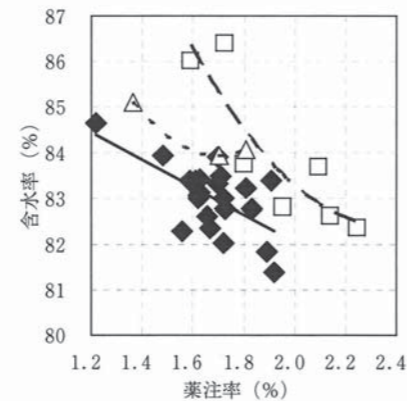


図4 脱水性能における凝集原理の影響
Fig.4 The influence of coagulation mechanism in the dewatering performance

3 基礎試験

3.1 試験方法

新凝集混和槽の原理的な優位性を検証するため、同一の汚泥、脱水機を用いて以下の3体系の脱水性能を比較検討した。図3に調査フローを示す。

- ① 新型凝集混和槽：急速攪拌部+造粒部フロー（図中、A線）
- ② 急速攪拌部+既存凝集混和槽^(注)：急速攪拌部+既存凝集混和槽のフロー（図中、B線）
- ③ 既存凝集混和槽^(注)：既存凝集混和槽のみ（図中、C線）

注) 既存凝集混和槽は当社製であり、下部に汚泥と凝集剤注入口、上部にフロック排出口を有した円筒形容器に攪拌パドルを付加した構造である。

3.2 試験結果及び考察

図4及び表1に試験結果を示す。

新型凝集混和槽は特に低薬注領域において含水率の低減効果が顕著に認められる。また、急速攪拌+既存凝集混和槽は新型凝集混和槽同様、低薬注側から脱水可能領域となる一方、到達含水率については新型以下の性能であった。上記の結果より、新凝集混和槽の凝集原理の優位性は図5のような機構により、既存凝集混和槽に対して高性能化が図られていると考えられる。

表1 脱水性能における凝集原理の影響
Table1 The influence of the coagulation mechanism on the dewatering mechanism

対象汚泥	機械濃縮式	消化汚泥	A 処理場
汚泥性状	TS1.8%、VTS70%、繊維 ¹⁾ 6%		
脱水機種	1.5m ² 型	二重円筒加圧脱水機	
処理量 ²⁾	25kg-DS/h/m ² (標準負荷)		
凝集混和槽 (凡例)	新型 (◆)	急速攪拌+既存 (△)	既存 (□)
薬品種	高カチオン性 アクリレート系		
薬注率 (%)	1.2~2.0	1.4~1.8	1.6~2.2
含水率 (%)	図4を参照		
回収率 (%)	全データにおいて回収率 97%以上		

1) 繊維状物 100Me' 網上
2) 処理量は、二重円筒加圧脱水機の性能表記に基づき、単位ろ過面積辺りの固形物処理量で表記

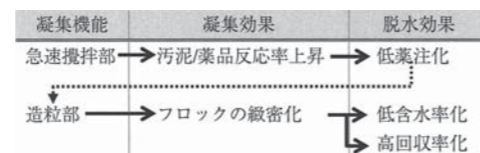


図5 脱水性能における凝集原理の影響
Fig.5 The influence of the coagulation mechanism on the dewatering performance

4 実証試験

4.1 試験方法について

図6に試験フローを示す。下水処理場で実際に稼働するベルトプレス脱水機の既設凝集混和槽（以降、既設混和槽）と新型凝集混和槽は、汚泥及び薬品ラインを共通とし、バルブ操作のみで切替可能なフローとした。

また、脱水性能の評価については、実際の運用状況と合わせて汚泥流量負荷を固定条件とし、薬注率 (=薬液量) のみを変動させ、各凝集混和槽における薬注率の影響を評価した。

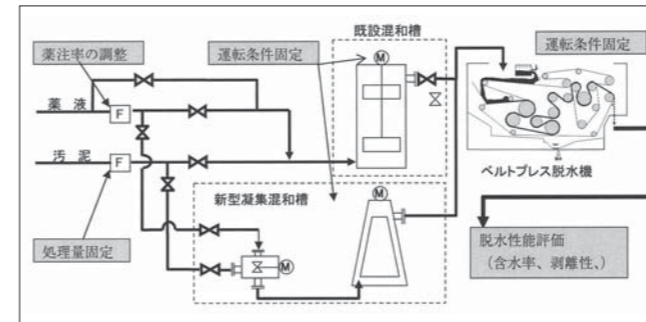


図6 調査概略フロー
Fig.6 Flowchart of test

表2 A 処理場における調査条件
Table2 The test condition A center

対象汚泥	機械濃縮式	消化汚泥	A 処理場
汚泥性状	TS1.8%、VTS70%、繊維 ¹⁾ 6%		
脱水機種	2.5m 従来型ベルトプレス脱水機		
処理量	60 kg-DS/h/m ²	8.5m ³ /h	
凝集混和槽 (凡例)	新型 (◆)	既存 (□)	
薬品種	メタクリレート系		
薬注率 (%)	0.75 ²⁾ ~ 1.5	1.3 ²⁾ ~ 1.9	
含水率 (%)	図3を参照		
回収率 (%)	サイドリークの無い状態で運転		

1) 繊維状物 100Me' 網上
2) サイドリークを生じない運転可能薬注率

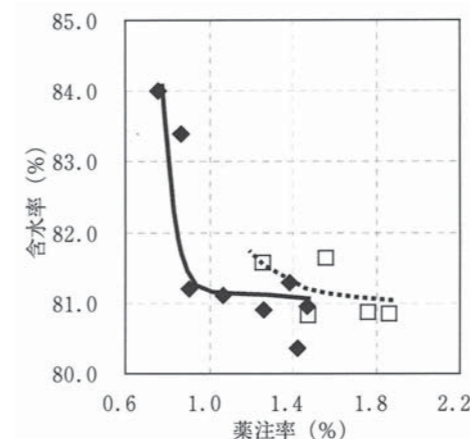


図7 A 処理場における調査結果
Fig.7 Test data of Treatment Plant-A

4.2 試験結果について

(1) A 処理場

表2及び図7にA 処理場における調査条件及び結果を示す。脱水可能薬注率については既設混和槽 1.3% に対して新型では 0.9%、最適薬注率については既設 1.4% に対して新型では 1.0% であり、何れの運転条件においても薬注率 30% 程度の低減効果が認められた。なお、脱水可能薬注率とは、ろ布端部からの漏泥 (サイドリーク) が生じない薬注率とした。

(2) B 処理場

表3及び図8にB 処理場における調査条件及び結果を示す。A 処理場と同様の傾向が認められ、脱水可能及び最適薬注率何れの運転条件においても薬注率 25% 程度の低減効果が認められた。また、新型ではフロックのろ過性が向上し重力ろ過ゾーンでのサイドリークが抑えられることから、ろ布走行速度を低減させろ過時間を延長して運転することが可能であり、到達する含水率自体の低減の可能性も示唆されている。

表3 B 処理場における調査条件
Table3 The test condition B center

対象汚泥	機械濃縮式	消化汚泥	B 処理場
汚泥性状	TS1.4%、VTS71%、繊維 ¹⁾ 8%		
脱水機種	3.0m 高効率型ベルトプレス脱水機		
処理量	80kg-DS/h/m ²	18m ³ /h	
凝集混和槽 (凡例)	新型 (◆)	既存 (□)	
薬品種	高カチオン性アクリレート系		
薬注率 (%)	0.9 ²⁾ ~ 1.2	1.2 ²⁾ ~ 1.7	
含水率 (%)	図3を参照		
回収率 (%)	サイドリークの無い状態で運転		

1) 繊維状物 100Me' 網上
2) サイドリークを生じない運転可能薬注率

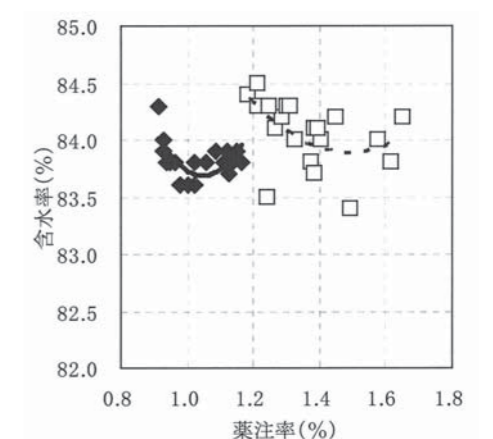


図8 B 処理場における調査結果
Fig.8 Test data of Treatment Plant-B

5 新型凝集混和槽の導入による薬品費低減効果について

表4及び図9に、10,000～500,000m³/日の流入規模を持つモデル処理場において、新型凝集混和槽による薬品費低減効果の試算結果を示す。薬品費の低減額は処理場規模に比例するが、脱水機一台当りの低減効果は脱水機の稼働状況に依存し、小～中規模処理場で多く認められる8h/日、5日/週稼働では年間1,200千円に対し、大規模処理場での20h/日、7日/週稼働では年間4,300千円の低減効果となった。

6 まとめ

実際の処理場で稼働する脱水機に新型凝集混和槽を導入することで既存凝集混和槽と比較し、25～30%の薬注率の低減効果が認められた。また、この効果を薬品費に換算した場合、脱水機一台当り年間1,200千円(8h/日、5日/週稼働時)～4,300千円(20h/日、7日/週稼働時)の低減に相当する。3.2(2)で紹介したB処理場の事例では含水率の低減による汚泥処分費の低減の可能性も示唆されたが、今後の技術課題として検討していきたい。新規設備はもちろんであるが、脱水機稼働率の高い処理場においては近年需要の高まる設備の長寿命化といった視点においても投資回収が充分可能な効果が得られると言える。

今後は、新型凝集混和槽の長期運転の安定性及び維持管理性を評価し、凝集剤費低減による維持管理費削減に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 河合ら、テーラー渦の攪はん・混合への可能性に対する可視化実験、化学工学会関東支部大会研究発表講演要旨集、Vol.1998, No.Muroran, Page33 (1998)
- 2) 上田ら、テーラー渦下における難溶性物質の反応晶析、カオス工学研究報告書平成10年、Page60-64

表4 薬品費低減効果における試算条件
Table4 The calculation condition in the effect of the purchase cost of the coagulation

処理場条件	流入水量	10,000～500,000m ³ /日	
	水処理方式	標準活性汚泥法	
	対象汚泥	分離機械濃縮消化汚泥	
	汚泥発生量	1.1～59.1t-DS/日	
	汚泥濃度	2.0%	
脱水条件	脱水機種	ベルトプレス脱水機	
	稼働条件	8h/日 5日/週 (小～中規模) 20h/日 7日/週 (中規模以上)	
	凝集混和槽	新型	既設
	薬注率	1.1 (%)	1.5 (%)
	含水率	81 (%)	81 (%)
	回収率	95 (%)	95 (%)

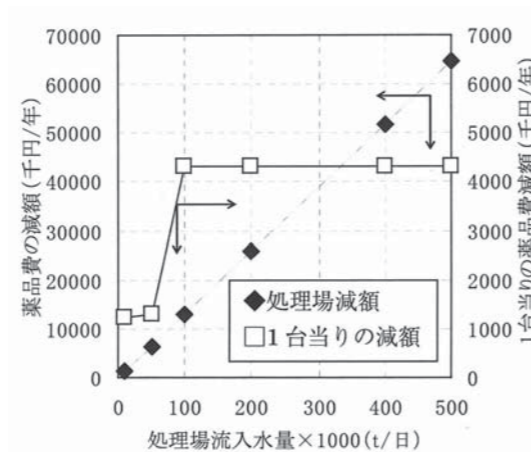


図9 モデル処理場における薬品費低減効果試算
Fig.9 Effect of coagulation cost reduction in model treatment plant

高純度 PDCB 製造プロセスと熔融精製技術

Production process of high purity p-Dichlorobenzene with TSK's purification technology

Abstract

Production capacity of polyphenylene sulfide (PPS) polymer is increasing for applications in automobiles and electro devices in place of using thermosetting resins in recent years. Based on this, the demand for p-Dichlorobenzene (PDCB) is expected to increase as raw material for PPS polymer.

Tsukishima Kikai Co., Ltd.(TSK) has installation records of TSK 4C (4C Counter Current Cooling Crystallization & Purification) system for PDCB production process based on crystallization, melting and refining technologies. The 4C system obtains ultra high purity of more than 99.99% PDCB by countercurrent contacting of crystals and mother liquor followed by countercurrent washing of crystals with molten pure product.

The 4C system is more economical compared with conventional distillation processes. In case of PDCB/ODCB (o-Dichlorobenzene) separation, steam consumption of the 4C system is less than 1/30, and quantity of cooling heat is less than 1/100 compared with conventional distillation processes.

TSK entered into a contract with Nippon Light Metal Co., Ltd.(NLM), one of the leading PDCB suppliers in Japan, for technical assistance on PDCB production technology such as operation, maintenance, and technical know-how based on their many years of experience.

Furthermore, TSK is developing a new fixed-bed catalyst to reduce the running cost, and new PPS process of the subsequent stage with a target to build PDCB-PPS chain process.

近年自動車や電子材料の分野で、従来の熱硬化性樹脂の代替としてポリフェニレンサルファイド(PPS)の使用量が増加してきている。それに伴って、PPSの原料となるパラジクロロベンゼン(PDCB)の需要も増加するものと見込まれる。

月島機械では、PDCB プロセスにおいて晶析、熔融精製技術をベースとした TSK 4C (4C: Counter Current Cooling Crystallization & Purification) システムによる 99.99% の高純度 PDCB 精製設備の納入実績がある。

TSK 4C システムは、従来の蒸留プロセスと比べより経済的である。PDCB と ODCB (オルソジクロロベンゼン) の分離において、TSK 4C システムは従来の蒸留プロセスと比べてスチーム消費量が約 1/30、冷却水量は約 1/100 となる。

月島機械は、国内の有力な PDCB サプライヤーであった日本軽金属(株)殿と技術供与契約を締結した。長年のプラントオペレーションの経験に基づいた、運転、メンテナンスに関するノウハウ、技術情報を同社より譲り受けた。

更に、経済性向上を目的とした固定床触媒の開発、後段の PPS プロセスの開発にも取り組み、PDCB-PPS のチェーンプロセスを構築することを目指している。

キーワード: パラジクロロベンゼン(PDCB)、晶析、熔融精製、4Cシステム、塩素化反応、ポリフェニレンサルファイド(PPS)
Keyword: P-Dichlorobenzene(PDCB), Crystallization, Melt purification, 4C (Counter Current Cooling Crystallization & Purification) System, Chloridization, Polyphenylene sulfide (PPS)



迎 崇博
MUKAE Takahiro
産業事業本部
プラント計画部
プロセスグループ
グループリーダー

1 はじめに

ベンゼンの塩素パラ置換体であるパラジクロロベンゼン (PDCB) は、これまで防虫剤、消臭剤、合成染料などの用途に多く用いられてきた。近年はこれらの需要は横這い傾向にあるが、高機能樹脂(スーパーエンジニアリングプラスチック)の一つであるポリフェニレンサルファイド(PPS)の原料として多く用いられるようになった。

PPSはベンゼン環と硫黄原子の単純な繰り返しからなる結晶性ポリマーで、融点は約280℃であり、耐熱性、耐薬品性、耐剛性に優れた難燃性樹脂である。これらの特徴を生かし、金属や熱硬化性樹脂の代替として、自動車、電気・電子部品などの分野で需要が伸びている¹⁾。PPSの需要増加に伴い、原料であるPDCBも今後需要増が予想される。

月島機械では、PDCB プロセスにおいて得意技術である晶析、溶融精製技術をベースとした「TSK 4C システム(4C:Counter Current Cooling Crystallization & Purification)」による99.99%の高純度PDCB精製設備の納入実績がある。

また、国内の有力なPDCB サプライヤーであった日本軽金属(株)殿と2009年4月に技術供与契約を締結した。経済性向上の核となる反応工程をはじめ、長年のプラントオペレーションの経験に基づいた、運転、メンテナンスに関するノウハウ、技術情報を同社より譲り受けた。この技術供与により、過去の実績と融合させ、経済性が高く高品質な製品を、継続した安定操業下で製造できるPDCB プラントが設計可能となった。また排水処理、廃液・排ガス燃焼技術を組み合わせることにより、プロセス内で発生する廃棄物を処理・無害化することもできる。

以上より、環境、省エネに配慮したPDCB プロセスをワンストップで供給できる体制を構築した。更に、経済性向上を目的とした固定床触媒の開発、後段のPPS プロセスの開発にも取り組み、PDCB-PPSのチェーンプロセスを構築して販売展開することを目指している。

本稿では、PDCB プロセスの概要説明と、高純度化のキーとなる連続溶融精製技術「TSK 4C システム」について紹介する。

2 PDCB 生成反応の基本

2.1 塩素化反応

PDCBはベンゼン(Bz)と塩素を原料とし、触媒を添加して発熱反応で合成される。この塩素化反応を促進させるためには、反応器内で発生する反応熱を除熱する必要がある。主たる反応経路は、まず反応式1で示した通り、ベンゼンに塩素原子が1個付加したモノクロロベンゼン(MCB)と塩酸が生成する。次に、反応式2で示した通り、MCBに更に塩素原子が1個付加したジクロロベンゼン(DCB)と塩酸が1分子生成する。



DCBにはオルソジクロロベンゼン(ODCB)、メタジクロロベンゼン(MDCB)、PDCBの3種の異性体が存在し、各選択率(DCB中に占める各異性体の割合)は使用する触媒によって多少変動する

が、概ねPDCBは50～75%、ODCBは25～50%程度、MDCBは0～5%程度となっている。更に塩素を反応させると、TCB(トリクロロベンゼン)、テトラクロロベンゼン等が生成する。

2.2 塩素化度と反応生成物

2.1項で述べたとおり、ベンゼンと塩素を反応させると、製品となるPDCB以外のベンゼン塩素化物が生成する。そこで塩素化度(ベンゼンと反応によって消費された塩素分子のモル数の比)と反応生成物の関係を調べるため、ピーカスケールでバッチ操作の反応実験を行った。ベンゼン中に塩素ガスを吹き込み、触媒は塩化第二鉄、硫黄を用いた。

実験結果を図1に示す。横軸は塩素化度を、縦軸は各反応生成物の重量割合を表している。

実験結果では、塩素化度1付近ではMCB、塩素化度2付近ではPDCBの重量%が最大となった。また、原料のベンゼンは塩素化度1.5付近で完全に消費された。塩素化度が2を超えると、TCB、テトラクロロベンゼンが生成し、DCBの重量比は低下した。パラ選択率に関しても、塩素化度2付近で最大値約76%程度となった。これより、塩素がベンゼンに付加する反応は、まずMCBが生成し、逐次DCB、TCBが生成することが分かった。TCBの生成を抑制するためには、塩素化度を2程度に制御することが重要となる。

2.3 触媒

PDCBの塩素化反応に用いられる触媒は、基本的には、ベンゼンの転化率を上げるための主触媒と、DCBのパラ選択率を上げるための助触媒を組み合わせる。主触媒としては鉄、アルミ、錫、アンチモンの塩化物等、助触媒としては硫黄、アンチモン等が特許、文献等で報告されている。

実験室レベルでは高選択率を得られる場合もあるが、工業的に採用可能か否かは、パイロット規模の長期間実験で触媒性能の安定性、製品品質への悪影響の有無等を調査する必要がある。

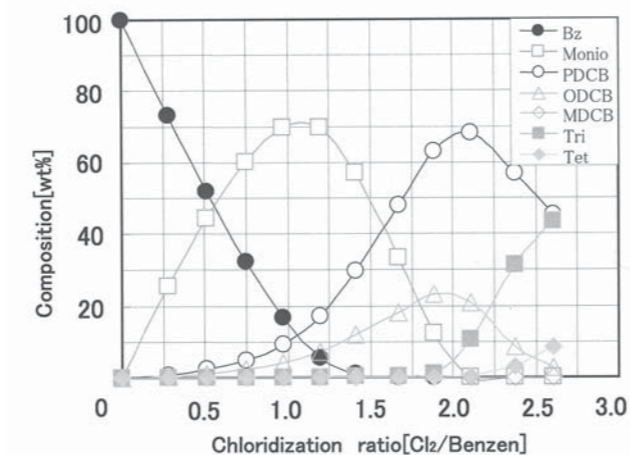


図1 塩素化度と反応生成物の関係
Fig.1 Relationship between chloridization ratio and composition of the test result

2.2項のピーカスケールにも用いたが、従来法の代表的な触媒の一つとして塩化第二鉄が挙げられる。これは、助触媒として硫黄と組み合わせることにより、パラ選択率も75%程度が得られ、性能、経済性の両面で優れている。しかしながら、ベンゼン中に直接溶解して使用するボディーフィードのため、ハンドリングや溶解作業が煩雑となり、更に蒸留工程で反応液から使用済みの触媒を分離する必要が生じる。また、触媒の再利用が出来ない欠点もある。

そこで、さらなる選択率の向上と、工程の簡素化、触媒再生化を目指して、固定床触媒の開発(特許出願中)についても既に取り組んでいる。詳細はまだ開発途上のため別の機会に報告するが、前述の塩化第二鉄と硫黄を組み合わせた触媒に比べて、パラ選択率が数%程度向上する見込みである。

3 プロセス概要

3.1 ブロックフロー、プロセスフロー

原料、製品、副製品の流れと基本的な設備構成を図2に、PDCB 製造プロセスの概略フローを図3にそれぞれ示した。PDCB以外の副成物については、MCBは系内にリサイクルし、ODCBは蒸留、晶析により分離して、副製品として回収する。その他のものは、廃棄物として系外へ排出する。

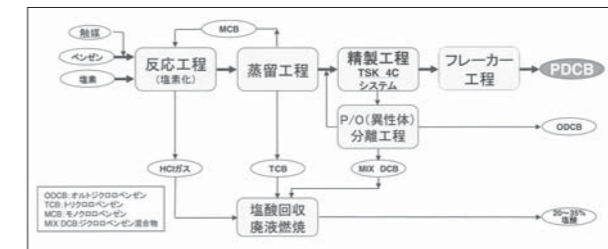


図2 PDCB プロセスブロックフロー
Fig.2 Block flow of PDCB production process

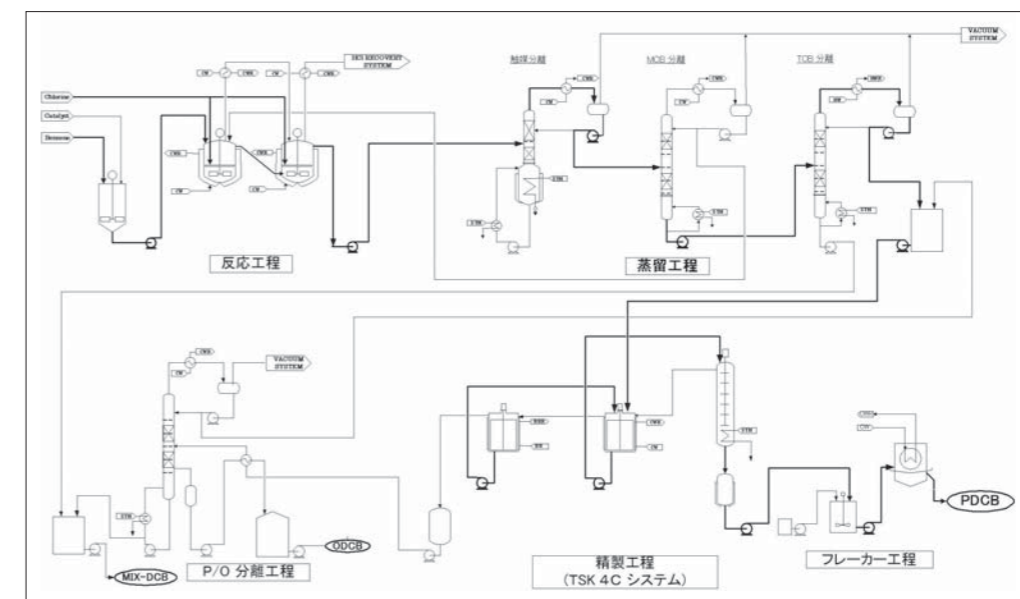


図3 PDCB 製造プロセス フローシート
Fig.3 Process flow diagram of PDCB production plant

DCB溶液は、操作温度の異なる二基の掻取型晶出機で、間接冷却晶析にてPDCBが結晶化される。PDCBスラリーは精製塔に送られ、PDCB結晶が溶融精製によって高純度化され、製品として抜き出される。「TSK 4C システム」の詳細については4項で述べる。

3.2.4 P/O分離工程

精製工程のコールドエンド(低温側) 掻取型晶出機より送られてくるPDCB、ODCBが混合した晶析残さから、蒸留操作により高純度のODCBが精製され、副製品として抜き出される。蒸留の留出分はPDCBが濃縮され、精製工程の晶出機フィードにリサイクルされる。

3.2.5 フレーカー工程

精製されたPDCB 溶融液は、ドラムフレーカーにて冷却され、フレーク状に固化されて製品として出荷される。固化せずに液で出荷するケースもある。

4 TSK 4C システム詳細

「TSK 4C システム」は、晶析と溶融精製を組み合わせ、固液平衡を利用して精製操作を行う。システムの概略図を図4に示した。PDCB

製造プロセスでは、一系列あたり二基の掻取型晶出機と精製塔で構成される。一系列での生産量は、およそ25,000T/Y程度まで対応できる。

4.1 フロー

フィード液はNo.1 掻取型晶出機に供給され一部のPDCBが結晶化される。No.1 掻取型晶出機の清澄液はNo.2 掻取型晶出機に供給され、更に低温まで冷却されてより多くのPDCB結晶を回収する。No.1 掻取型晶出機のスラリーは液体サイクロンで濃縮された後、精製塔に送られる。No.1 掻取型晶出機から送られた結晶は、精製塔内を重力沈降し、塔底部で結晶ベッドを形成する。結晶ベッドは、精製塔のメルト(ベースヒーター)で加熱され、溶融して還流液となる。塔内を沈降する結晶は底部から上昇してくる還流液と接触することにより洗浄され、より純度を高めながら底部へと沈降する。結晶ベッド溶融液の一部は高純度の製品として抜き出される。

4.2 構成機器

4.2.1 掻取型晶出機

掻取型晶出機の概略図を図5に示した。ジャケット付き間接冷却型

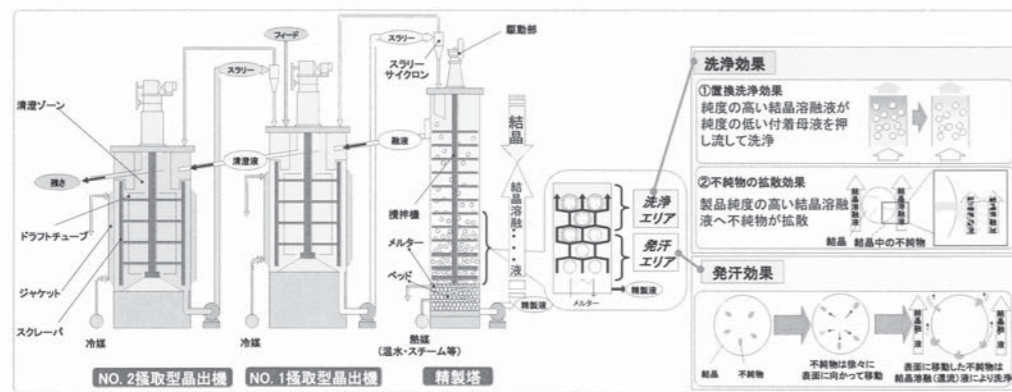


図4 「TSK 4C システム」概要図
Fig.4 Schematic drawing of "TSK 4C SYSTEM"

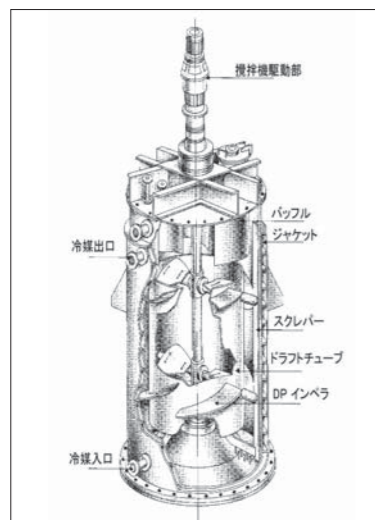


図5 掻取型晶出機 概略図
Fig.5 Drawing of scrapper type crystallizer

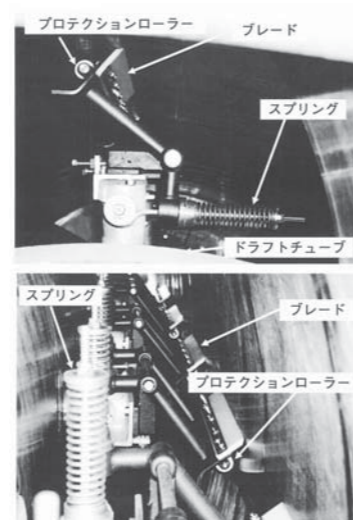


図6 スクレーパー
Fig.6 Crystallizer scrapers

の晶出機で、冷却面に付着した結晶を強制的にスクレパーで掻き取って、伝熱係数の低下を防ぐことにより、長期間安定した運転が可能となる。スクレパーは、スプリングで壁面に対して、一定の摩擦力を保つように押しつけてある。(図6)

インペラー、ドラフトチューブ、及びスクレパーは一体構造となっており、駆動軸を中心とした同心円上に取り付けられ、一体で回転する。インペラーは、攪拌効率の良いダブルプロペラー(DP)型を採用している。DP型インペラーは、ドラフトチューブ内外で逆(上下)方向に流れを生じさせるような羽根角度で取り付けられ、低回転で大循環量を得られる。DP型インペラーにより機内の液循環を完全混合に近い状態として、機内の結晶に均一に過飽和を与え、粒径の揃った結晶が生産できる。また、機内の液循環が良好なため機内スラリー温度も均一となり、部分的な冷却による結晶塊の付着が起りにくくなっている。

4.2.2 精製塔

精製塔は、塔全高にわたるシャフトに水平スポークを取り付けた攪拌機と、下部にはメルト(ベースヒーター)を装備している。攪拌機は、水平スポークによって結晶ベッドをマイルドにほぐし、還流液を均一に分散させて精製効率を高く保つ。スポーク、シャフトは内部に温水を通水できる構造としてあり、結晶の付着を低減する。下部のメルトは、キャンドル状の二重管タイプであり、温水により間接加熱して結晶ベッドを溶融させる。温水による入熱量をコントロールして、還流比を可変出来る。メルトの根元部分はワイヤースクリーンが挿入され、溶融した液のみが通過し製品ラインへ抜き出される。

4.3 溶融精製のメカニズム

4.3.1 固溶体と共晶体

晶析操作は一種の精製操作であり、複数の成分が含まれている原液から目的物を結晶化して純度を高め、他の成分と分離するものである。従って、目的物のみが結晶化する条件が成立するかどうかが重要となる。一定の条件下で、目的物質のみが結晶化するものを共晶体、複数の物質が結晶化するものを固溶体とよび、化学物質はこのどちらかに分類される。

二成分系の混合物を例として、模式的に共晶体と固溶体の相平衡曲線を図7に示した。共晶体系は、一定の温度条件下では理論的には目的成分のみが析出する。一方、固溶体系では両方の成分が析出するため、高純度の製品を得るためには目的の結晶を取り出し、再溶解、再結晶の操作が複数回必要となる。²⁾

PDCB/ODCB 混合溶液の晶析は、共晶体系に属し、理論的に純度100%のPDCBが晶析可能となる。

4.3.2 洗浄効果

しかしながら実際の晶析操作では、結晶成長時に結晶周囲の不純物成分を含んだ母液を、結晶内部に取り込んでしまう。また、単純に固液分離操作をただけでは、周囲に付着した母液も完全に除去することが出来ないため、高純度の製品を得ることが難しい。

「TSK 4C システム」では、掻取型晶出機で晶析した結晶を、精製塔で向流洗浄、発汗現象により精製するため、上記の課題を解決し、高純度の製品を生産することが可能である。精製塔内での溶融洗浄機構を模式的に図4に示した。

(1) 洗浄効果

掻取型晶出機で晶析された結晶は、精製塔内部を重力沈降し底部で結晶ベッドを形成する。結晶ベッドは、精製塔底部に設置されたメルトで加熱され、溶融して還流液となる。精製塔内で沈降した結晶は底部から上昇してくる還流液と向流接触することにより、母液の置換洗浄、及び不純物の拡散効果により純度が高められる。

(2) 発汗効果

結晶ベッドの下部付近は、精製が進むと製品純物質の融点とほぼ同一の温度になる。結晶がこの融点付近で数時間保持されると、発汗現象により更に精製効果が高まる。

結晶が高純度の溶融液によって長時間加温される事により、内部に取り込まれた不純物は結晶純品よりも融点が高いため溶融する。溶融状態の不純物は、時間経過と共に結晶内を表面方向へ移動して、やがて結晶表面に達して溶融(還流)液側へ拡散する。このように、結晶があたかも汗をかいて不純物を結晶外へ放出する様を、発汗現象と呼ぶ。

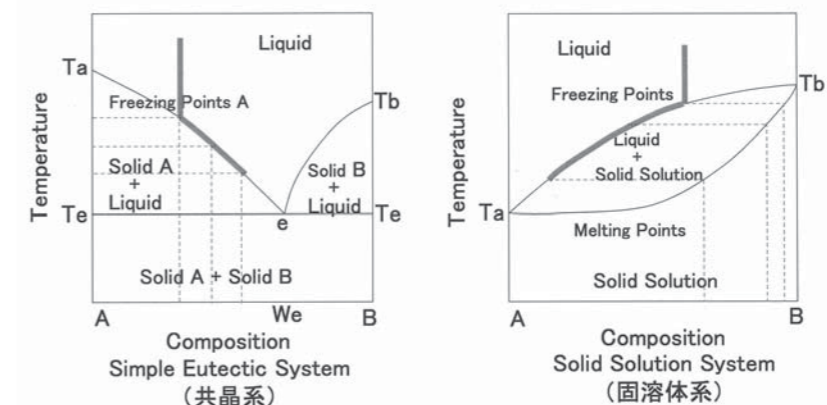


図7 相平衡曲線
Fig.7 Phase equilibrium curve of simple eutectic system and solid solution system

高純度化の為には、上記(1)、(2)の効果を最大限に発揮させることが重要である。そのためには、精製塔内で結晶ベッドの過度な圧密を避け、還流液を効率よく分散させる必要がある。還流比は、物性や目的製品純度等により、物質毎に最適な数値を実績値やテスト結果などを参考にして決定している。

4.4 経済性の比較

蒸留と溶融精製の経済性を比較するためエネルギーコストに着目すると、蒸留操作では気液の相変化に必要な蒸発潜熱分の加熱、冷却に要する熱媒、冷媒がその大部分を占める。一方、溶融精製では、晶析操作における溶液(顕熱分)の冷却と結晶化熱の除熱、及び精製塔での結晶ベッド加熱溶融に必要な熱媒、冷媒がこれに相当する。

一般的に、有機物においては結晶化熱(溶融熱)は蒸発潜熱の約1/3程度となっており、顕熱も蒸発潜熱に比べてきわめて小さいため、晶析の方が経済性が高いと言える。³⁾

PDCBについても、蒸発潜熱は約297kJ/kg、融解熱は約123kJ/kgであり、融解熱は蒸発潜熱の約40%程度となっている。またPDCB、ODCB、MDCBの沸点はそれぞれ173℃～180℃と近接しているため、蒸留操作によって分離精製する場合は大きな還流比が必要となり多大なエネルギーを要し、製品純度も溶融精製ほど上がらない。

一例として、「TSK 4C システム」の代わりに蒸留塔で10,000トンのPDCBを精製した場合のシミュレーションを試みた。蒸留の場合、理論段数28段、198段、98段の蒸留塔を三基直列に設置し、一、二塔の還流比を150、三塔目の還流比を100としても、三塔目留出のPDCB製品純度は98.8%程度までしか上がらない。このとき加熱に必要な蒸気量は約304トン/h、コンデンサーの冷却負荷は約607MJ/hとなる。

一方、「TSK 4C システム」では、精製塔の必要蒸気量が約9トン/h、晶析槽の冷却負荷は約6 MJ/hとなり、単純な熱量比較となるが、蒸気量で約1/30、冷却負荷で約1/100以下となる。また精製塔出口製品純度は99.99%以上が得られる。「TSK 4C システム」では低温冷媒を使うこと、及び掻取型晶出機攪拌機の動力を要することを考慮しても、経済性、品質の面で圧倒的に優位に立つことは明らかである。

4.5 4C システム特徴のまとめ

「TSK 4C システム」を採用したPDCB製造プロセスは以下の特徴を有する。

- ・晶析と溶融精製の組み合わせが可能にした99.99wt%以上の製品純度
- ・蒸留との比較における優れた経済性
- ・長年のオペレーション・メンテナンスノウハウを盛り込んだ設備設計

5 おわりに

「TSK 4C システム」のPDCBプロセスへの納入実績は比較的古いものであるが、日本軽金属(株)殿からの技術供与、新触媒及び後段のPPSプロセスの開発など、新たな展開を始動させた。

最近では省エネルギー、低炭素社会、環境への配慮など、時代と共に技術に求められる要求は高度化してきている。PDCBプラントの市

場に目を移しても、従来の日本、欧米から、アジア、特に中国へと主戦場がシフトしたと相まって、顧客への新たなアプローチ手法が必要となってきている。

これからはPDCBの精製工程にとどまらず、当社の強みである環境保全技術と化学プロセス技術を融合させ、環境に優しい経済的なトータルプロセスとして顧客に提供していきたい。



図8 設備外観
Fig.8 Photo of PDCB production plant

参考文献

- 1) 産業総合研究所、詳細リスク評価書 p-ジクロロベンゼンNEDO報告書版、Version 0.3.1、pp14～pp17 (2005)
- 2) 中丸和登、若山順司、溶融精製技術の特徴、月島機械 百年の技術、pp87-pp89 (2005)
- 3) 神戸達哉、溶融晶析精製装置、産業機械、No.699、Dec 2008、pp19-pp21 (2008)

製品紹介

1

排煙脱硫プロセス

Flue Gas Desulfurization process



宮前 祐治
MIYAMAE Yuji

産業事業本部
プラント計画部
環境プロセスグループ

Abstract

Tsukishima Kikai Co., Ltd. (TSK) has been engaged in treating especially toxic gases that are difficult to handle with Flue Gas Desulfurization (FGD) since 1963, and has provided over 100 plants up to now with its technologies of Gypsum Process, MgSO₄ Process, Na₂SO₃ Recovery Process, Na₂SO₄ Recovery Process and other processes. This paper introduces the outline of the current FGD process of TSK.

月島機械は1963年から排煙脱硫ビジネスに取り組み始め、石灰石膏法・水マグ法・亜硫酸回収法・芒硝回収法およびその他のプロセスで、100以上のプラントを現在までに納入している。

本投稿では、月島機械が保有している排煙脱硫プロセスの概要を紹介する。

キーワード：排煙脱硫、吸収塔、高濃度SO₂ガス、石灰石膏法、海水法
Keyword：Flue gas desulfurization, Scrubber, High concentration SO₂ gas, Gypsum process, Seawater process

1 はじめに

日本では、1960年代から有害ガス、特に亜硫酸ガスに対する処理の必要性が論じられ、規制の強化と共に官民間問わず亜硫酸ガスの処理設備を設置する事が義務付けられた。その結果、現在までに殆んど亜硫酸ガス発生源には何らかの処理設備が設置されている。

月島機械では、1960年代から有害ガス処理に取り組み始め、製紙会社を中心に1960年代後半から1970年代半ばにかけて50件以上の排煙脱硫設備を納入している。また、1970年代後半から2000年代前半においては、年間1～3基の納入実績があり、さらに2005年からは富士化水工業株式会社から「海水法排煙脱硫技術」を技術導入し、現在に至っている。

現在は、世界的な環境保全志向(環境規制強化)や中東・南米等での発電所建設計画の増大に伴い、排煙脱硫事業の拡大を図って

いるところである。本書において排煙脱硫設備の技術紹介を行うとともに、その特長と展望について記載する。

2 月島機械の排煙脱硫技術

排煙脱硫の方式は大別して乾式法、半乾式法、湿式法に分けられる。月島機械では、半乾式法の中の苛性ソーダ噴霧法、さらに湿式法では、石灰石膏法・亜硫酸法・芒硝法・水マグ法・海水法の技術を有している。

また、製鉄・製錬・ガラス・製紙・化学・石油化学等の各工場に納入実績を有しており、特に高温ガス、ガス量およびSO₂量変動の激しいガス、SO₂濃度の高いガスのような一般的には扱いにくいガスに対して多くの知見を有している。

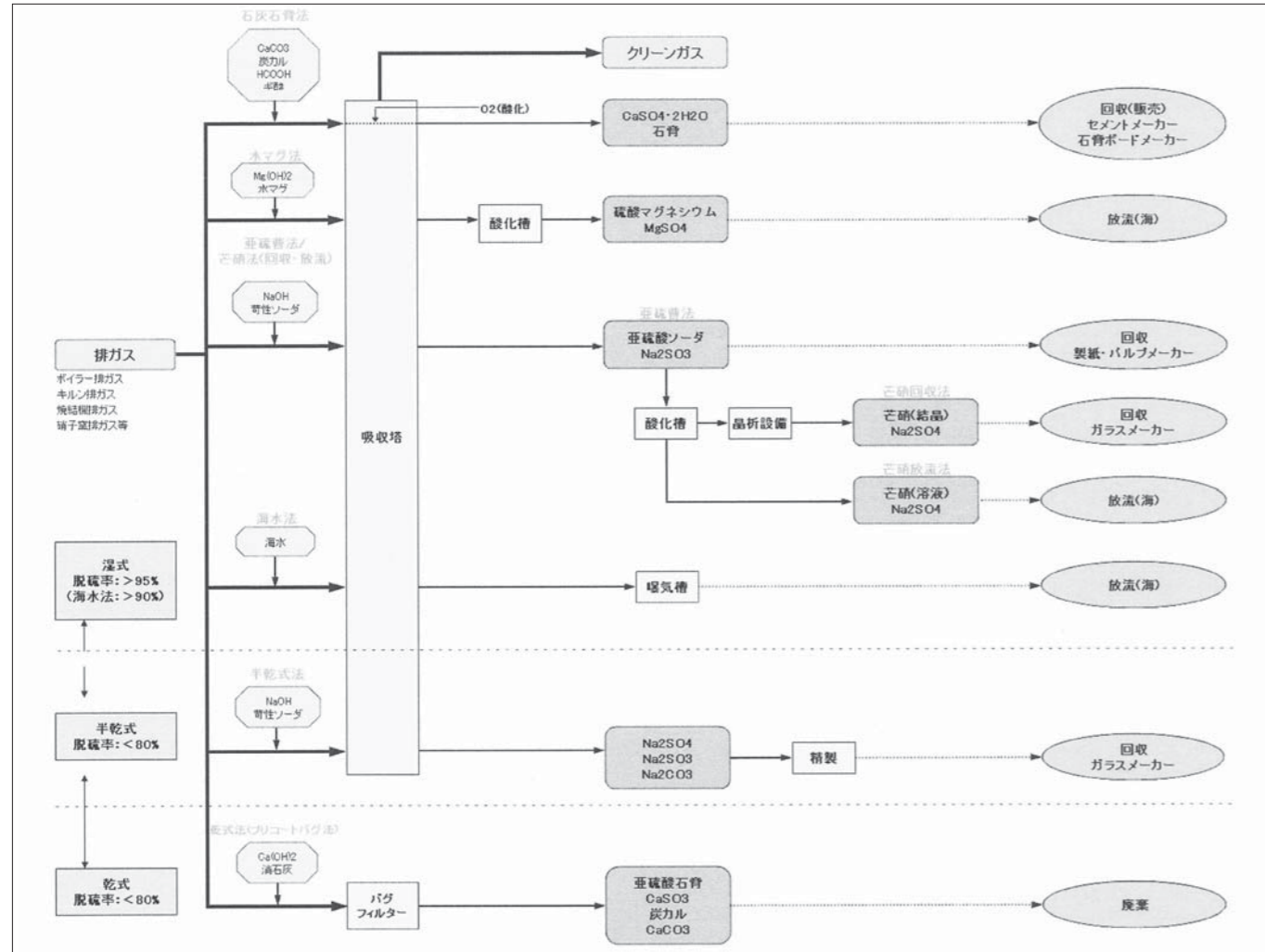


図1 各脱硫方式
Fig.1 Type of flue gas desulfurization process

3 脱硫プロセスの選定基準

3.1 脱硫性能

脱硫率80%を境に半乾式と湿式を分岐する。つまり80%以上は湿式、80%以下は半乾式となる。

日本国内・東アジア・欧米では、殆どの場合95%以上の脱硫率が要求されるため、湿式法の採用が多くなる。

3.2 副生品

副生品を自家消費できるという事から、ガラス会社では芒硝法、製紙会社では亜硫酸法が選ばれる事が多い。更に、化学会社では商品販売を目的で、亜硫酸法ではなく結晶として回収したケースもある。また、石膏の販売先(セメントメーカー・石膏ボードメーカー)を確保できる場合、石灰石膏法を選択する。

3.3 吸収剤入手性

工場内あるいは自社でアルカリ剤を生産している場合や隣接事業所

で安価なアルカリ剤が入手可能な場合には、そのアルカリ剤をベースにした方式を選択する事がある。

一般的な単価は、 $\text{NaOH} \gg \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ となる。よってNaOHを使用したプロセス(半乾式、亜硫酸法、芒硝法)は、副生品に利用価値がなければ設備化することは少ない。

3.4 処理ガス規模

ガス量とSO₂濃度の両方が関わるため慎重に選定することになるが、SO₂濃度としては概ね500ppmを境にして、その値より大きければ石膏法、小さければ水マグ法を選択することが多い。

但し、工場が内陸にあって、海の近くにあっても閉鎖湾のようなところでは、排水中の塩自体は無害化されていても、大量の塩は生態系に影響を与える事から、水マグ法は採用されない。

3.5 立地と工場インフラ

火力発電所のように海が近く、多量の海水取水をしている事業所の場合は、海水法も有力な選択候補として検討される。



図2 石灰石膏法設備
Fig.2 Photo of desulfurization plant (Gypsum process)

4 各脱硫プロセスの特長

4.1 石灰石膏法

- ① 吸収剤であるCaCO₃は、他のアルカリに比べて安価であり、低ランニングコストである。また、ガス量が多い場合やSO₂濃度が高い場合に有効である。
- ② 吸収液中にギ酸を添加することが、他社にはない特長である。ギ酸添加によるSO₂の吸収は主に溶解度の高いギ酸カルシウム(Ca(COOH)₂)によって行われ、以下のメリットを享受できる。
 - ① SO₂吸収に必要な液ガス(L/G)比が小さいため、電力費が少なくて済む。
 - ② 低pH領域(4.2～5.2)でも高い吸収効率の保持が可能である
 - ③ 溶液ベース(ギ酸カルシウム)の吸収であるため、ガス量、SO₂濃度の負荷変動に対しても安定した運転が可能である(図4参照)。
 - ④ 低pH領域(4.2～5.2)での運転のため、CaCO₃の過剰率は低くなる。このため、CaCO₃の利用効率が高くなる。また、生成石膏の純度も高くなる。
 - ⑤ 低pH領域(4.2～5.2)での運転は、亜硫酸カルシウムから石膏への酸化反応がスムーズになされるpH領域であり、吸収塔内で容易に石膏へ酸化されるので強制的酸化槽は不要であり、強制的酸化のための硫酸を必要としない。
 - ⑥ 低pH領域(4.2～5.2)での運転のため、スケーリングの原因である亜硫酸カルシウムが存在し難いこと、酸化が塔内で行われ、殆どが石膏スラリーとして存在し、石膏の種晶が塔内に多量に存在することにより、吸収塔壁面及びエリミネーターへのスケーリングが殆どない(図5参照)。

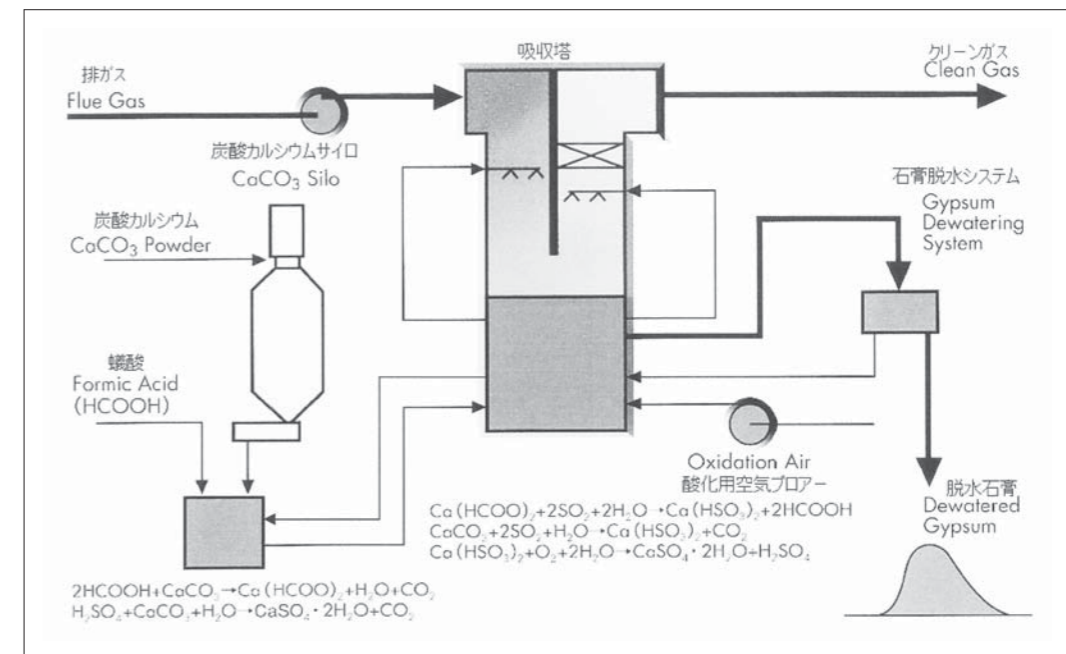


図3 石灰石膏法プロセス
Fig.3. Schematic flow of desulfurization process (Gypsum process)

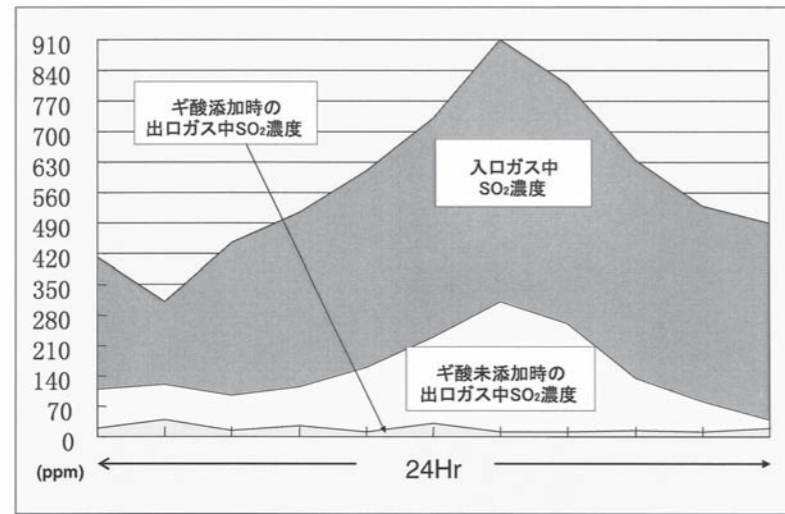


図4 ギ酸添加による吸収効率と出口SO₂濃度変動の変化
Fig.4 SO₂ removal efficiency under formic acid addition

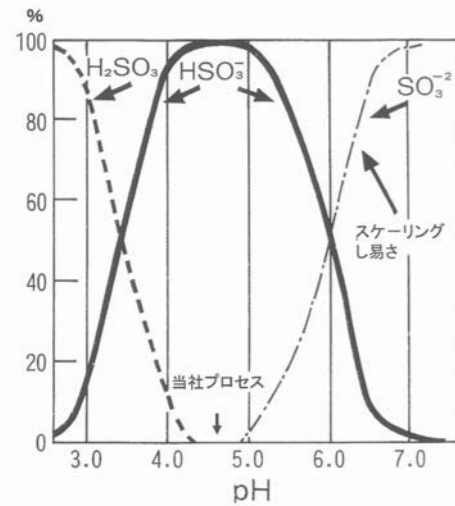


図5 pH値による各イオンの存在比
Fig.5 Ratio of SO₃ ion.

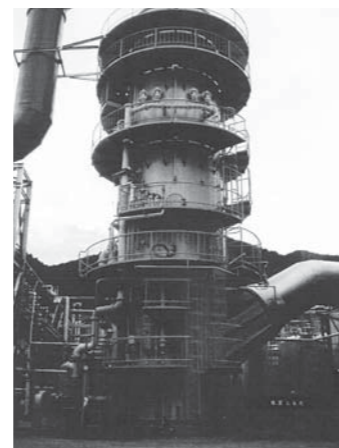


図6 亜硫酸法設備
Fig.6 Photo of desulfurization plant (Sodium sulfite process)

4.2 亜硫酸法

- (1) 製紙・パルプ工場では、副産物としての亜硫酸が自家消費可能である(例:パルプ製造方法がSCP法(セミケミカルパルプ法)の場合)。
- (2) 設備構成が簡単であり(吸収塔および吸収塔付帯設備のみ)、また吸収塔の圧損が590 Pa以下であるため低消費電力となる。
- (3) 吸収塔での適切な液/ガス(L/G)比の選定と酸化抑制剤の使用により、不純物としての芒硝の生成を抑制し、亜硫酸の純度を高くすることが可能である。

4.3 芒硝法(回収法)

- (1) ガラス工場では、副産物としての芒硝が自家消費可能である(ガラス原料として再利用)。
- (2) 吸収塔が上下二段になっているため、SO₂の吸収効率が高く、またガス量およびSO₂濃度の急激な変動にも瞬時に対応可能である。

- (3) スチームを殆んど使用しないMVRシステム(Mechanical Vapor Recompression System)を採用し、また電力消費量が最小となる様な圧縮比を選定しているため、低ランニングコストとなる。さらに負荷が低い時にはインレットガイドベーンにより更に電力消費量を節約できる。
- (4) 結晶缶・加熱器でのスケーリングは、月島機械が保有する晶析技術から適正な運転条件を選定する事により最小にできる。
- (5) 母液のパージを適切におこない不純物の蓄積を防ぐことで、芒硝純度は高く保持できる。
- (6) 結晶缶下部の分級脚に母液を供給する事で生成結晶を分級し、比較的大きい結晶を抜き出すと共に、常に流動状態の所からスラリーを抜き出すため、閉塞等のトラブルがない。

4.4 水マグ法

- (1) 設備構成が簡単であり(吸収塔および吸収塔付帯設備のみ)、また吸収塔の圧損が590 Pa以下であるため低消費電力となる。
- (2) 吸収塔が上下二段になっているため、SO₂の吸収効率が高く、またガス量およびSO₂濃度の急激な変動にも瞬時に対応可能である。

4.5 半乾式法

- (1) 液処理設備が不要なので設備構成機器点数が少なく低設備費となる。
- (2) 断熱冷却温度よりかなり高い温度での吸収操作となり、NaOH供給に伴い供給される水は全て蒸発してしまうため、排水が発生しない。よって排水処理設備が不要である。

4.6 海水法

- (1) MORETANA[®](漏れ棚)と呼ばれるプレート3~5段を吸収塔内に設置し、MORETANA[®]上に滞留・流下する海水とSO₂含有ガスの接触を効率的におこなうので吸収効率が高い。
- (2) 海水に含まれる海草・貝殻等の異物をMORETANA[®]により捕捉が可能である。また、MORETANA[®]上は海水が流動状態になっているため、異物も流動状態となり、MORETANA[®]の孔を閉塞させることはない。これにより充填塔式に比べ、異物による吸収効率の低下がなく、また長期間の連続運転が可能である。
- (3) 吸収剤は海水のみであり、アルカリ薬剤は不要である。このため低ランニングコストとなる。
- (4) 設備構成が吸収塔・海水供給ポンプ・曝気槽のみの単純構成であるため、極めてトラブルが少なく、運転・メンテナンスが容易である。
- (5) 副産物の発生がなく、吸収液は曝気槽にてpH, COD, DO調整後、海に放流可能である。

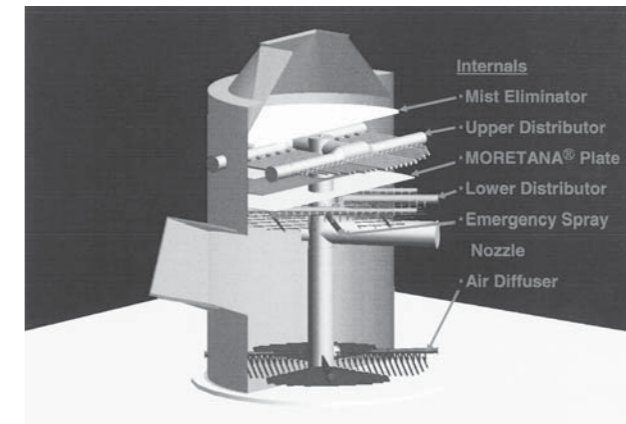


図7 海水法用吸収塔概略図
Fig.7 Schematic view of Moretana[®] tower for seawater flue gas desulfurization process

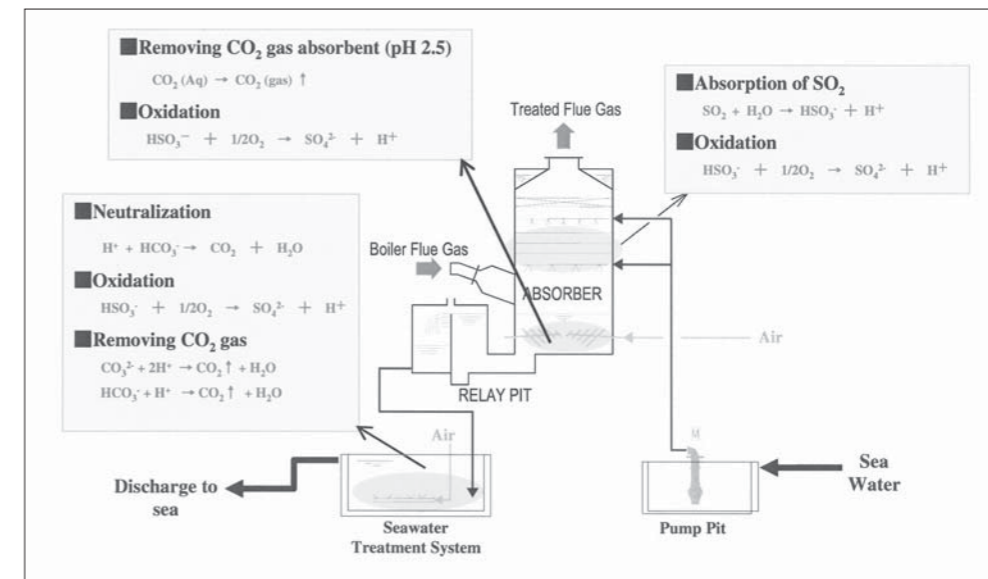


図8 海水法プロセス
Fig.8 Schematic flow of desulfurization process (Seawater process)

各プロセスのコスト比較表を表1に示す。

表1 脱硫プロセスコスト比較表
Table1 Comparison of Desulfurization Process

項目	価格	石灰石膏法		水マグ法		亜硫酸法		芒硝法		半乾式法		海水法	
		消費量	コスト千円/年	消費量	コスト千円/年	消費量	コスト千円/年	消費量	コスト千円/年	消費量	コスト千円/年	消費量	コスト千円/年
電力	¥10/kWh	380kWh	30,400	260kWh	20,800	210kWh	16,800	490kWh	39,200	350kWh	28,000	413kWh	33,040
工業用水	¥15/t	13t/h	1,560	17t/h	2,040	17t/h	2,040	18t/h	2,160	4t/h	480		
海水	-											27,800t/h	-
冷却水	¥5/t							6t/h	240				
計装用空気	¥10/Nm ³	10Nm ³ /h	800	10Nm ³ /h	800	7Nm ³ /h	560	25Nm ³ /h	2,000	5Nm ³ /h	400	4Nm ³ /h	320
蒸気	¥2,000/t							0.9t/h	14,400				
48%NaOH	¥60/kg					960kg/h	460,800	960kg/h	460,800	750kg/h	360,000		
30%Mg(OH) ₂	¥20/kg			1170kg/h	187,200								
95%CaCO ₃	¥7/kg	610kg/h	34,160										
珪藻土	¥35/kg			15kg/h	4,200	15kg/h	4,200	15kg/h	4,200				
76%HCOOH	¥170/kg	2kg/h	2,720										
Na ₂ SO ₄	¥20/kg							810kg/h	129,600				
CaSO ₄ ·2H ₂ O	¥1,200/t	1t/h	9,600										
20%Na ₂ SO ₃ 溶液						3,600kg/h							
粗芒硝(75%Na ₂ SO ₄)										590kg/h			
TOTAL			60,040		215,040		484,400		393,400		388,880		21,920
排水量		0m ³ /h		12m ³ /h				0.2m ³ /h				27,800m ³ /h	
建設費(石膏法を100として)			100		80		75		115		70		75

注 以下の条件で計算を実施

- | | | |
|---------------------|----------|-----------------------|
| 1.未処理排ガス条件 | 2.脱硫率 | 95%以上(半乾式は50%) |
| ①排ガス量 | 3.年間稼働時間 | 8,000h/年 |
| ②排ガス温度 | 4.その他 | 価格は、日本ベースとする |
| ③SO ₂ 濃度 | | 亜硫酸溶液と粗芒硝の価格は不明のため未記載 |
| ④水分 | | |

5 今後の展望

5.1 石灰石膏法による高濃度SO₂脱硫プロセス

高濃度のSO₂ (1vol% -D.B.以上)を含有するガスの処理方法としては、旧来から硫酸法が適用されてきた。

しかし、硫酸生産量のだぶつき等から、ここ数年、他の方式でのガス処理プロセスが検討されてきた。その中で、石灰石膏法も高濃度SO₂脱硫プロセスとして製錬所・製鉄所にて採用されている。また、途上国でのこれからの排ガス規制(SO_x・NO_x・ダイオキシン等)強化を考えると、高濃度SO₂脱硫プロセスは今後も排ガス処理の重要なプロセスの一つとして考えられていくと思われる。

月島機械の高濃度SO₂脱硫プロセスは、通常の石灰石膏プロセスと基本的に変わりはない。しかし、吸収効率最大化のためにL/G(液/ガス比)およびギ酸添加量の最適化をおこない、またシミュレーションによるガス流れの均一化を図っている。またガス中SO₂濃度が高いことによるスケリング傾向の増大に対応するため、吸収塔インターナル形状、スプレー配置、およびギ酸添加量の最適化をおこなっている。

5.2 海水法プロセス

途上国における電力事情は、先進国のそれと比べるとまだまだ電力が足りない状況にある。よって、現在も、発電所建設は増加の一途である。また、発電燃料としては、石炭・重油・ガス等があるが、燃料費の安さからか質の悪い(S分の多い)石炭・重油の使用が多く検討されている。発電所の立地としては、海岸付近が多く、発電タービンに使

用した蒸気の冷却用として多量の海水を汲み上げている。ボイラー排ガス量も一般工業に使用されるボイラー排ガス量に比べると非常に多く(100万Nm³/h～300万Nm³/h)、これを市販のアルカリ吸収剤で処理すると莫大なコストがかかることになる。これらの理由より、中東・台湾・中国・南米等で海水法脱硫プロセスの採用が増えている(日本では、石灰石膏法が殆どである)。今後も中東・インド・東南アジア・南米等での多くの採用が考えられる。

6 まとめ

月島機械の排煙脱硫技術は、あらゆる業種・ガス条件に合わせて最適なプロセスを選定できるだけのアプリケーションと知見を有しており、今後の業界動向に連動した排煙脱硫技術への取り組みが可能である。その中でも特に、1vol%を越える高濃度SO₂ガス処理が必要な場合、また海外の発電所用排煙脱硫設備として真水を多量に使用できない場合への対応を注力的に取り組んでいる。

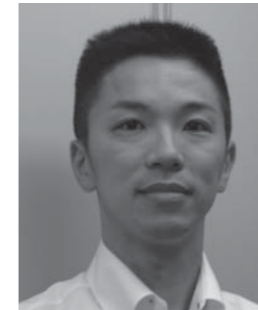
また、保有アプリケーションについては、過去の知見・経験を踏まえたプロセスのブラッシュアップを図り、脱硫性能・副産品品質・イニシャルコスト・ランニングコスト等の満足度を更に上げるように継続したプロセス検討を実施していく所存である。

製品紹介

2

ベルト型濃縮機

Belt thickener



佐藤 剛
SATO Tsuyoshi
水環境事業本部
ソリューション技術部
下水グループ

技術士
(上下水道部門)

Abstract

The belt thickener is a thickening unit using polymeric coagulant for efficiently treating sludge generated at sewage treatment plants. The configuration of the belt thickener is simple featuring filtration using a filter cloth, enabling overhaul with ease, low power consumption, low amount of carbon dioxide, and low lifecycle cost.

Result of trial calculation using the belt thickener and the screw decanter is introduced. Model cases of this belt thickener and a conventional screw decanter are compared, which show reductions in CO₂ emission at half that of a screw decanter, and life cycle cost of the belt thickener at a quarter that of a screw decanter. This report describes the overview of the belt thickener and result of comparative study of belt thickener and screw decanter.

ベルト型濃縮機は、下水処理場で発生する汚泥を対象に高分子凝集剤を使用し、樹脂ベルトでろ過をおこなうシンプルな構造の濃縮機で、低動力・省エネルギー化、CO₂排出量削減、ライフサイクルコスト低減を達成した機器である。従来の機械濃縮機である遠心濃縮機とのモデルケースの比較において、ライフサイクルコストを1/4に、CO₂排出量を半分に減少させる試算結果を紹介する。

キーワード：下水汚泥、濃縮、ベルト型濃縮機、ライフサイクルコスト、省エネルギー
Keyword：Sewage sludge, Thickening, Belt thickener, Lifecycle cost, Energy saving

1 はじめに

下水道施設において、近年、低コスト、省エネルギーかつシンプルな汚泥濃縮機として注目されているベルト型濃縮機を紹介する。

ベルト型濃縮機は、下水処理の過程で発生する汚泥の濃縮に用いられる機械である。図1の下水処理フローに示す通り、微生物を主体とした濃縮の難しい余剰汚泥の処理に主に適用される。従来の汚泥濃縮方式は、重力濃縮が一般に用いられてきたが、有機分の割合が増加するなど汚泥性状に変化がみられるようになり、分離濃縮(初沈汚泥は重力濃縮、余剰汚泥は機械濃縮)が採用されるようになった。

従来、機械濃縮法の主流は遠心濃縮機であったが、地球温暖化防止対策や公共事業費の削減を背景に、消費電力やコスト面について改善を求める自治体の声が多い。特に省エネルギー化、CO₂排出量の削減、ライフサイクルコスト(LCC)の低減が求められている。

本稿では、ベルト型濃縮機の特長について概説すると共に、ベルト型濃縮機と遠心濃縮機のLCC比較、CO₂排出量の比較を記す。

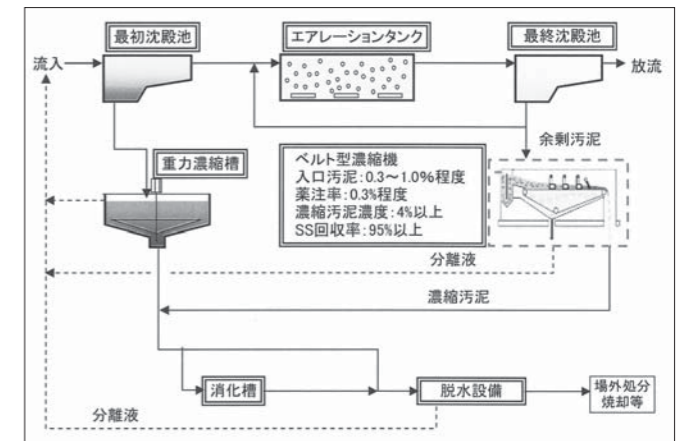


図1 下水処理場フローシート
Fig.1 Flow sheet of sewage treatment plant

2 設備フロー・概要

ベルト型濃縮設備のフローシートを図2に示すと共に、図中のa～fを以下に補足する。

- a: 給泥ポンプで、汚泥を凝集混和槽へ供給する。(汚泥濃度は余剰汚泥の場合、0.6%前後)
- b: 薬品溶解タンクで高分子凝集剤を0.2%に溶解し、その溶解液を薬品ポンプで汚泥配管中に注入する。

- c: 汚泥と薬品の混合液を凝集混和槽で適正な凝集フロックに形成し、ベルト型濃縮機へ供給する。
- d: ベルト上で、凝集汚泥中の遊離水と分離され、汚泥を濃縮する。
- e: 分離液(遊離水)は、場内排水管へ排水する。
- f: ユーティリティとして、蛇行修正用の圧縮空気、ベルト洗浄用の処理水を使用する。

ベルト型濃縮機の外観写真を図3に、構造図を図4に示す。この濃縮機の標準性能は、高分子凝集剤添加率0.3%程度、濃縮汚泥

濃度4%以上、分離液SS回収率95%以上としている。濃縮機本体は、凝集フロック形成用凝集混和槽、ベルト洗浄に用いる洗浄水ポンプ等の補機をユニット化している。⑯ベルトは⑨ドライブロール、⑬アライニングロール、⑮テンションロールの3本のロールと、④ガイドローラーで保持され、走行している。そのベルト上に凝集フロックを投入することでベルト上に濃縮汚泥が残り、清澄な分離液はベルトを通過して本体下部より排出される(図5)。ベルト上の濃縮汚泥は⑩スクレーパーにて掻き取られ、排出される。ベルトは⑪⑫ベルト洗浄管で洗浄された後、再び流入シュートに向かう。アライニングロールを有するのは40m³/h以上の機種のみで、小型機はベルト端部をガイドで保持し、ベルトの蛇行を防止する。

3 特長

ベルト型濃縮機は以下の特長を有している。

- ・汚泥処理の効率化
重力濃縮から機械濃縮に変更することで、濃縮汚泥濃度が上昇する。消化槽を有する場合、高濃度消化の採用により消化槽の運用を効率化することができ、バイオガス(メタンガス)利用の促進につながる。消化設備を有しない場合でも、汚泥の高濃度化で脱水汚泥水分の低減、脱水機運転時間の削減、脱水汚泥量の減少等が期待でき、運用コスト、処分費の削減が期待できる。また、難濃縮汚泥でも安定した濃縮性能を発揮できるので、濃縮設備からの返流水質が改善され循環汚泥量が減少し、水処理への負荷が適正化される。
- ・シンプルな構造、低動力(省エネルギー)
軽量の樹脂ベルトをドライブロールで3～20m/minで回転させるだけのシンプルな構造のため、低動力である。そのため濃縮に必要な動力はわずかで、CO₂排出量の削減に寄与する。
濃縮原理及び機械の構造が単純であるため、複雑な運転調整は不要である。調整因子としては、①薬品注入率、②ベルトスピード、③凝集混和槽攪拌機回転数、④シケイン、プレストリップ調整、の4点である。

- ・豊富なラインナップ
ベルト型濃縮機は、10m³/hから150m³/hまでラインナップしており、処理場の規模に合わせて、適切なサイズの濃縮機が選択可能である。

- ・補修が容易
軽量の樹脂ベルトを使用しているため、定期的なベルト交換作業は3時間程度で可能である。軸受の交換等オーバーホールにおいても、1～2日の整備時間で対応可能なため、遠心濃縮機のように必ずしも予備機を設ける必要はない。

- ・汚泥特性や運用特性にあった樹脂ベルトの選定
ベルト型濃縮機で使用する樹脂ベルトは種類(織り方、線径、材質等)が豊富で、汚泥性状に合わせて最適なベルトを選択することができる。

4 遠心濃縮機との比較

一般的な機械濃縮機として普及している遠心濃縮機と、LCC、CO₂

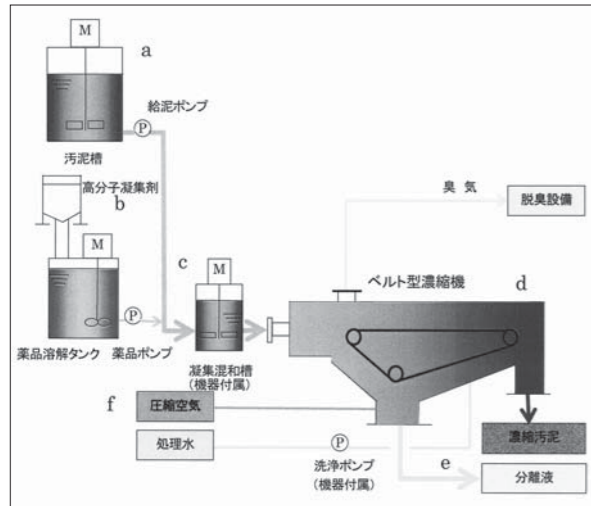


図2 ベルト型濃縮設備フローシート
Fig.2 Flow sheet of belt thickener

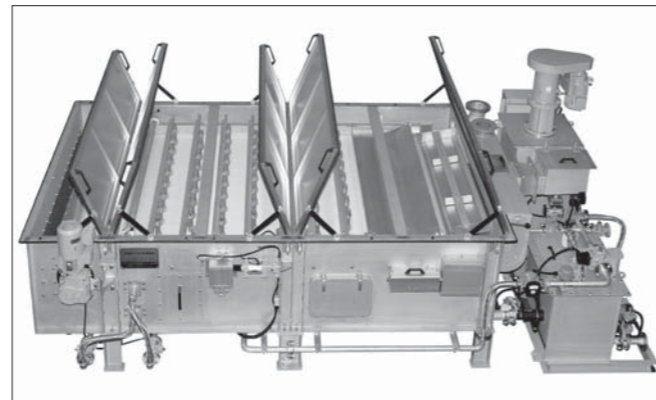


図3 外観写真(40m³/h)
Fig.3 Photo of belt thickener (40 m³/h)

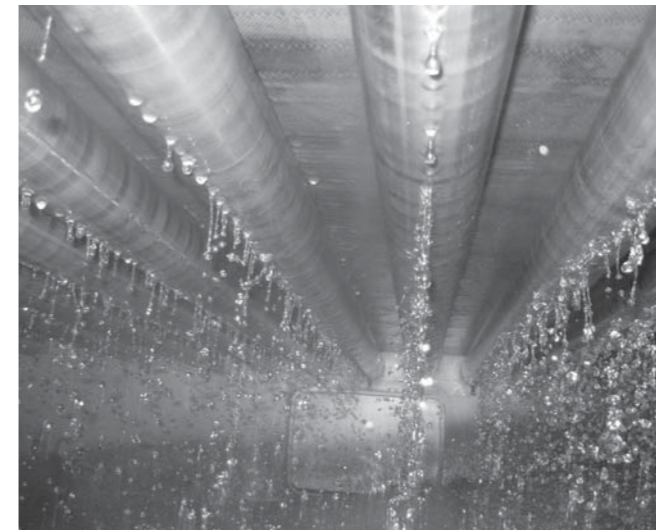


図5 分離液排出状況写真
Fig.5 Photo of filtrate water discharge



図6 シケイン写真
Fig.6 Photo of chicanes

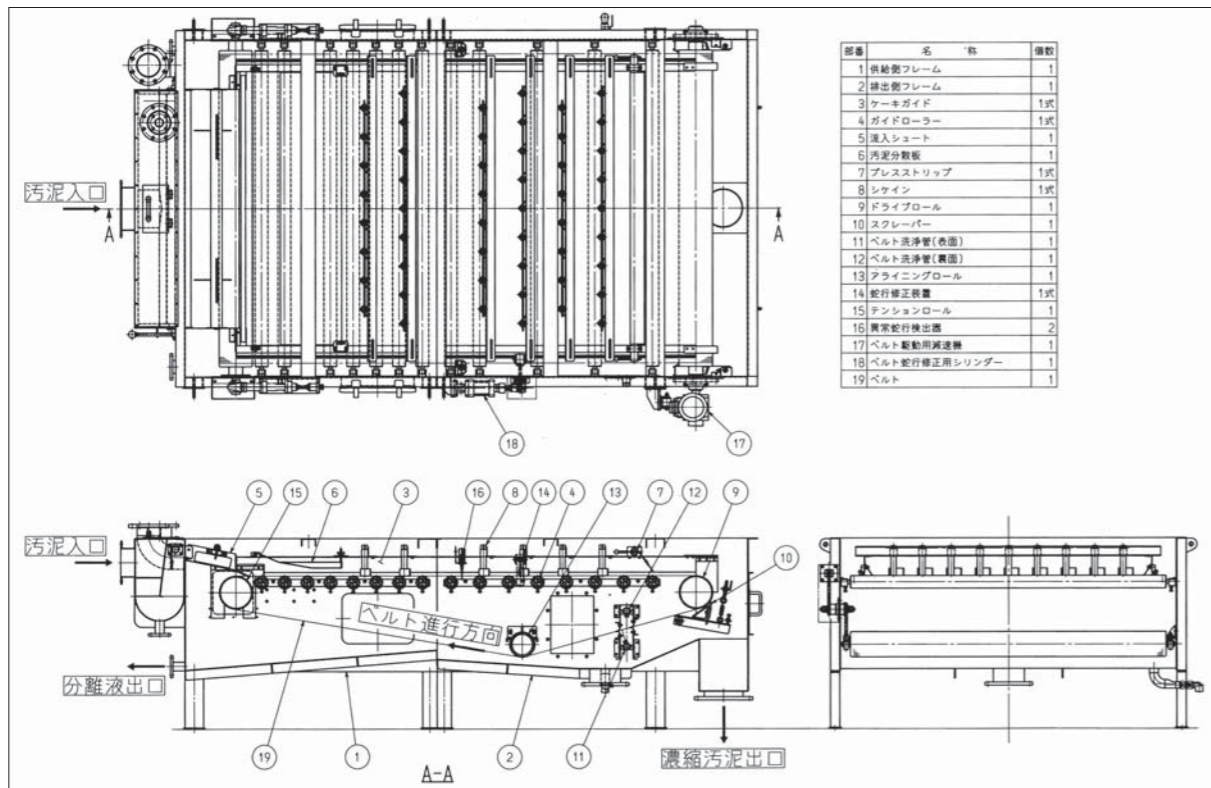


図4 ベルト型濃縮機本体断面
Fig.4 Cross-sectional diagram of belt thickener

表1 機械濃縮設備比較条件
Table1 Conditions of Comparing Screw Decanter and Belt Thickener

	遠心濃縮機	ベルト型濃縮機
設備の考え方		
濃縮設備	40m ³ /h×3台 1台は予備機とする	40m ³ /h×2台 予備機無し
薬品溶解設備	無薬注のため 必要なし	新たに設置 ・薬品溶解タンク ・薬品定量供給機 ・薬品コンテナ
検討条件		
対象汚泥	余剰汚泥、濃度0.8%	
薬注率	無薬注	0.3%
濃縮濃度	4%	4%
SS回収率	90%	95%

排出量の比較を行った。比較の条件を表1に示す。一般的な余剰汚泥の機械濃縮機として、40m³/h機×2台を対象とした。ベルト型濃縮機は前述のとおり現地整備を短時間で実施することが可能なため、予備機なしの2台とし、遠心濃縮機は工場持ち帰り整備の時間を考慮して予備機1台を含む3台として比較検討をおこなった。

遠心濃縮機は無薬注で濃縮可能だが、薬品を使用するベルト型濃縮機の方は、SS回収率を95%と高く設定できる。濃縮汚泥濃度はいずれも4%である。

4.1 ライフサイクルコスト(LCC)

各濃縮設備一式の減価償却費、ランニングコストの合計である、LCCを算出した。その結果を表2、および図7に示す。遠心濃縮設備を100%とした場合、ベルト型濃縮設備は25%となった。遠心濃縮機は機器購入のインシヤルコスト、および定期的な工場持ち帰り整備費がかかるため、減価償却費、ランニングコスト共に高くなる。ベルト型濃縮機は薬品代を必要とするが、整備費や電力費は安価であり、LCCで比較するとそのメリットが明確になる。

4.2 CO₂ 排出量

各濃縮設備が使用する電力量より、CO₂排出量を算出した。その結果を表2、および図8に示す。ベルト型濃縮機の使用電力量は遠心濃縮機の50%の試算結果となり、CO₂排出量も50%に半減した。

5 納入実績

ベルト型濃縮機は平成19年度より20m³/h機から60m³/h機まで、8処理場13台を受注・納入している。その多くは余剰汚泥を対象としているが、消化洗浄汚泥や混合汚泥(集約処理等)向けにも納入している。

6 おわりに

ベルト型濃縮機は、地球温暖化防止のためのCO₂削減やLCC低減に有効な機械である。今後は、納入機の運転状況やお客様からいただいた要望事項(使い勝手や構造等)を反映し、より高性能で維持管理性に優れた機械へと改良を重ねていきたい。

表2 機械濃縮機比較結果
Table2 Result of Comparison between Screw Decanter and Belt Thickener

	遠心濃縮機 40m ³ /h×3台 (1台予備)	ベルト型濃縮機 40m ³ /h×2台	
検討結果	インシヤルコスト ・機器費×1.8 ・機器費=濃縮機+補機	100%	21%
	ライフサイクルコスト 減価償却費+ランニングコスト	100%	25%
	減価償却費 耐用年数 15年 利率率 2%	85%	18%
	ランニングコスト ・電気代 ・薬品代 ・修繕費(濃縮機) 15年平均	15%	7%
	電気代 割合	30%	32%
	薬品代 割合	0%	43%
	修繕費 割合	70%	25%
	CO ₂ 排出量 (ton-CO ₂ /年) ・電力	242	121

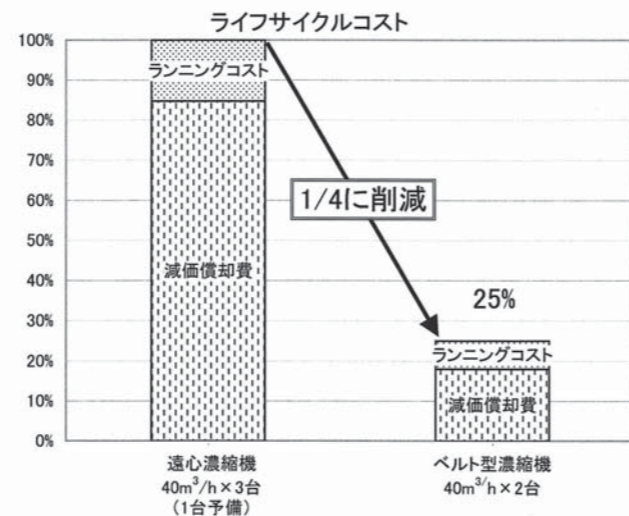


図7 ライフサイクルコスト比較
Fig.7 Comparison of life cycle cost

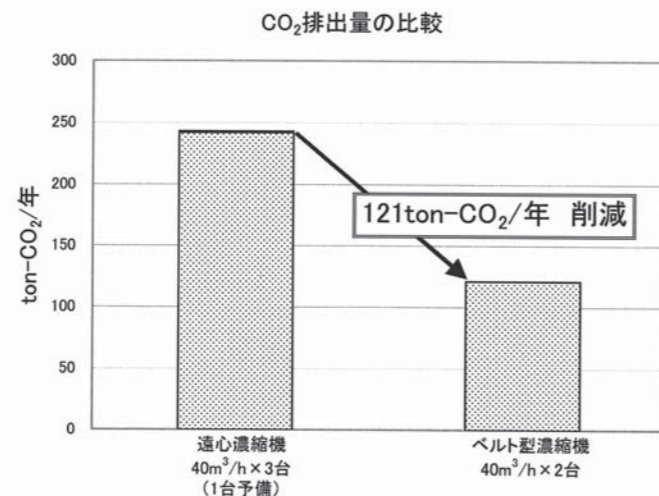


図8 CO₂排出量の比較
Fig.8 Comparison of CO₂ discharge quantity.

膜による分画・精製プロセス DFシステム[®]

Membrane purification and fractionation by "DF SystemTM"

Abstract

"DF SystemTM" is a membrane process newly developed by Tsukishima Kankyo Engineering Ltd. "DF SystemTM" combines the applications of diafiltration, permeation control, and/or countercurrent multistage technology for membrane purification or fractionation of chemical and bio-products.

Transmittance of dimer-trimer-tetramer in a mixed solution of a certain type of oligomer obtained from testing of AFC-30 nanofiltration tubular membranes by the authors is plotted on the graph, describing the relationship between transmittance of these matters. The relationship of the same type can be applied effectively by DF SystemTM.

An example of reducing dimer and trimer from above-mentioned oligomer mixture of dimer, trimer and tetramer, etc. is introduced, as well as an example of multi-stage countercurrent technology using one membrane unit for fractionation between trimer and pentamer from a different type of oligomer mixture is introduced. For these examples, the tubular membranes and B1 membrane module, manufactured by ITT PCI Membranes Ltd., are applied and they are introduced.

化学・バイオ生産物の膜精製をダイアフィルトレーション法、透過率の制御、多段向流法を組み合わせる月島環境エンジニアリング(株)のDFシステム[®]を紹介する。

著者らのナノフィルトレーション膜AFC30による実験から得た、ある種のオリゴマー混合水溶液中での二量体、三量体、四量体の透過率について図示し、それらの物質の透過率間の関係について述べた。同種の関係はDFシステム[®]で有効に利用する。

上述の二量体、三量体、四量体などのオリゴマー混合物から、二量体、三量体を低減した例と、別種のオリゴマー混合物からの三量体、五量体間の分画を膜装置1機でおこなう多段段向流法の例を示した。また上記の分離で使用したITT PCI Membranes Ltd.の管状膜およびB1モジュールについて述べた。

キーワード: 膜、ナノフィルトレーション、分離、精製、分画、ダイアフィルトレーション
Keyword: Membrane, Nanofiltration, Separation, Purification, Fractionation, Diafiltration

1 はじめに

化学やバイオプロセス生産物を、膜分離により精製する要求が高まっている。化学反応で得た水溶性高分子などの狭い分子量領域を境にした分画や精製が、生産物の機能性発現や安全性確保の観点から重視されつつある。本稿では月島環境エンジニアリング(株)が手がけている、DFシステム[®]を用いた膜分離の一端を紹介するとともに、そこで採用しているITT PCI Membranes Ltd.(PCI社)の膜や膜モジュールを紹介する。

2 ダイアフィルトレーションとDFシステム[®]

2.1 ダイアフィルトレーションにおける着目物質濃度の変化

DFシステム[®]は、膜分離によるダイアフィルトレーションを基本としている。ダイアフィルトレーションは、膜精製方法の形態のひとつで、溶液やスラリーの対象液に洗浄液を添加し、並行してそれらの混合物からの透過液の取り出しをおこない残液(非透過液)を残す精製手法である。(図1ダイアフィルトレーション装置の概念図を参照されたい。)

バッチ操作によるダイアフィルトレーション実行過程での着目物質濃度の変化は、処理中に流量や透過率が変わらないと仮定すると、以下の関係式で表現できる。

$$C_i / C_{i0} = \exp(-k_i \times P/V) \quad (1)$$

C_i: 残液中の着目物質 i の濃度 (g/kg 溶液)

C_{i0}: 開始液中の着目物質 i の濃度 (g/kg 溶液)

k_i: 着目物質 i の透過率 (-)

P: ダイアフィルトレーション開始後の抜き出した透過液量 (kg)

V: 処理対象液量 (kg)

ここで用いている透過率について、ナノフィルトレーション膜やUF膜による着目物質の分離性能は、見かけの阻止率 R_{app} (=1 - C_{p Gi} / C_{b Gi}) を用いることが多いが、ここでは透過液中着目物質濃度 C_{pi} の供給液同物質濃度 C_{bi} に対する比である透過率 k_i を用いた。

式(1)は、着目物質 i の処理前後の濃度の比 C_i / C_{i0} が、透過液量の処理液量に対する比 P/V に対して、透過率 k_i を用いて、指数関係で表せることを示している。

2.2 膜分離での透過しやすさ

ダイアフィルトレーションでは、複数の着目物質の透過しやすさの違い、すなわち透過率の違いを分離に利用する。たとえば菌体と塩の水溶液のスラリーでは、対象のスラリー中の菌体は透過せずに、溶液と同じ塩濃度の透過液が透過するフィルターを使うと、水を加えて順次透過液を取り出すことで対象のスラリー中の塩濃度が下げた菌体スラリーができる。着目物質間の透過性が類似の場合に、透過率の差を利用して、着目物質を精製したい。

2.3 透過率の変化の例

透過率は、着目物質の種類、共存物質、さらに膜の状態や経緯などの複雑な影響を受ける。そこで膜分離において着目物質の透過性を分離にあわせて維持・調整することを著者らは重視した。

図2に、PCI社管状ナノフィルトレーション膜AFC30を用いて、ある水溶性オリゴマーの水溶液混合物で得られた二量体、三量体、四量体の透過率を三量体の透過率を横軸としてプロットした例を示す。各プロットの操作条件は異なるが、三量体の透過性と二量体や四量体の透過性の関係、各物質相互の透過性の関係が図2に現れている。^{注1)注2)}

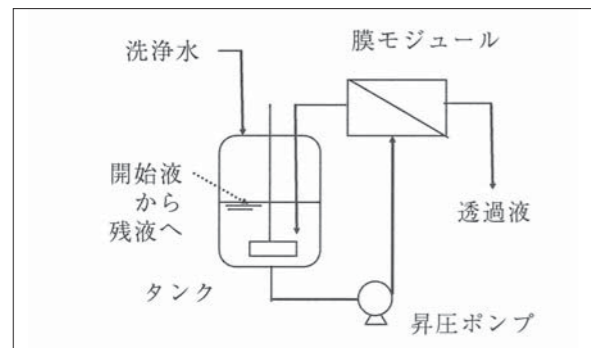


図1 ダイアフィルトレーションの装置概要
Fig.1 Plant concept diafiltration

k_{Gi} = C_{p Gi} / C_{b Gi} (-) : 物質 G_i の透過率 (-)

C_{p Gi}: 透過液の着目物質の1物質濃度 (g/kg)

C_{b Gi}: モジュールへの供給液の同物質濃度 (g/kg)、

ここでG1は、G2: 二量体、G3: 三量体、G4: 四量体である。

図2に示した各プロットのデータの運転条件は同一ではなく、濃度、圧力などが異っており、取得時期も異なっているが、着目する物質の透過率間には、明確な関連があり、分離目的に合わせた透過率の維持管理に利用できる。

注1) 透過率は供給液と透過液の水分を除いた濃縮サンプルに加えた内部標準物質に対するガスクロ分析での面積比から求めている。

注2) 図2で示した破線は、それらのデータを基に想定した以下の式から計算したプロットである。

$$1/k_{Gi} = 1 + J \times (1/B_{Gi})$$

J: フラックス (kg/m²/時)、B_{Gi}: 試算用に想定した係数

2.4 DFシステム®による膜精製(例1)

ダイアフィルトレーションを用いて類似の透過性をもつ物質を分離する場合、着目物質の純度、収率の向上などの多くの課題があり、適用する膜の選定、運転条件の選択、運転管理方法の確立それらの最適化などのハードルを越える必要がある。以下はそれら結果の例である。

<分離対象物>

種々の分子量の水溶性高分子の混合水溶液について、三量体以下の低減と四量体以上の残液への確保を意図した分離を行った。分子量200以下の不純物除去が課題である。

<分離装置>

月島環境エンジニアリング DFシステム®

<適応する分離膜の選択>

着目物質の透過率、膜表面の洗浄性の良さ、安定運転可能な操作圧力や運転温度などから、PCI社製 AFC30を選択した。

<運転条件>

運転圧力45bar以下、運転温度55℃以下、水溶性高分子の運転濃度25wt%程度

<分離結果>

水分を除いた残液中の、着目物質の含有率の開始時の含有率に対する残存比(開始時は1.0)について、対処理開始時液量6.3倍の透過液を得たところで、着目した各物質で、二量体残存比0.0となり、三量体は0.26まで削減できた。

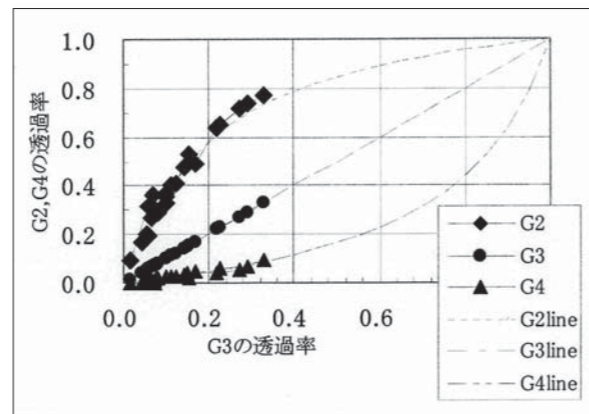


図2 成分間の透過率関係列
Fig.2 Typical relation between transmittance of substances

<装置の概要>

この分離において用いた装置の基本は図1と同様である。分離目的にあわせて透過率維持のために、精製段階に応じた運転条件制御と精製進行管理を行い、高度な精製を実現した。

2.5 DFシステム®による膜精製(例2)

別の水溶性高分子混合物の水溶液を、高分子側と低分子側に分離する、ダイアフィルトレーションと多段向流法をあわせて使用する例を示す。

<分離対象物>

分離対象物質は三量体、四量体、五量体を含む水溶性高分子水溶液で、残液への五量体以上の確保と三量体以下の低減、透過液への三量体以下の回収と五量体の低減を行った。(分子量200程度での分画)

<分離装置>

月島環境エンジニアリング 時間差的多段向流を用いたDFシステム®

<適用分離膜>

PCI社製 AFC30 AFC80

<運転条件>

運転圧力45bar以下、運転温度55℃以下、運転時の水溶性高分子濃度25wt%程度

<分離結果>

三量体含有量を約1/10に低減した五量体を中心とする残液と、五量体含有量を約1/10に低減した三量体を中心とする透過液をそれぞれ得た。(乾燥体の含有量に基く)

<DFシステム®多段向流の概要>

図3に、用いた装置の概念図を示す。この精製装置には、AFC30とAFC80の2種類のナノフィルトレーション膜を搭載した膜装置が1基あり、この一基の膜装置を用いて多段向流操作を実現する。分離対象物の供給に対応するサイクルを繰り返し、そのサイクルの各段で得た透過液を次サイクル前段の洗浄液として使用する時間差的多段向流プロセスを用いる。

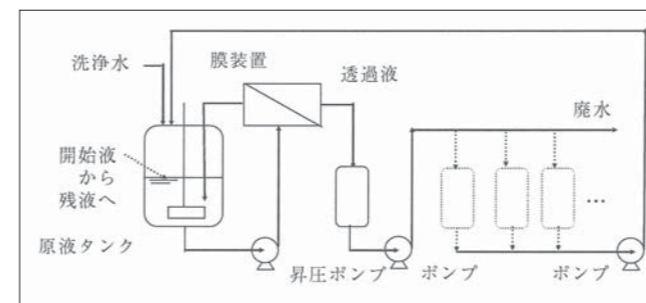


図3 多段向流型DFシステム装置概念図
Fig.3 Plant concept of countercurrent type DF system

3 ITT PCI Membranes Ltdの管状膜

ITT PCI Membranes Ltd.は、米国ITT Industryの水処理部門に属する。その技術の大きな特徴は強いクロスフローを確保することで分

表1 高圧力用B1モジュールと平行流用A19モジュール
Table1 High Pressure B1 Module and Parallel Flow A19 Module

高圧用 B1 モジュール	PVdF 膜用 A19 モジュール
モジュール最高使用圧63bar	モジュール最高使用圧7bar
100mm φ、~3.6m、~2.6m ²	83mm φ 3.7m 2.5m ²

離膜表面機能を維持する管状膜と、PO膜、ナノフィルトレーション膜、UF膜全般をカバーする多種多様な管状膜と管状膜モジュールにある。

表1にPCI社の高圧用B1モジュールとPVdF膜用A19モジュールの管状膜モジュールを示した。PCI社の高圧用B1モジュールは、RO膜、ナノフィルトレーション膜、UF膜に広く用いることができ、63bar,80℃に耐える管状膜用モジュールで、1モジュール内に18本のステンレス製鞘管を用い、管状膜を直列1流路とするシングルフローを含めて3種類のフローパターンのB1モジュールがある。この他、分画分子量2万、10万、20万のPVdF膜用で、最高仕様圧力7bar、19本の管状膜を一束にまとめた形態のA19モジュール、37本の管状膜を1束にまとめたA37モジュールなどがある。

月島環境エンジニアリングはITT PCI Membranes Ltd製品を日本で販売している。

4 おわり

これまで分子量が近い水溶性物質同士の分離は、充填剤への親和性の違いを利用したクロマトグラフ分離があり、分離対象物質の気化を用いる分離の例がある。一方ナノフィルトレーション膜等の分離膜の透過性の違いを利用した分離は、特別な薬剤を使わずに分離すること、液相で行う省エネルギー型の分離あること、液相にかけた圧力を推進力にすることなどの特徴がある。今回紹介した月島環境エンジニアリングが開発したDFシステム®は、物質同士の透過性の違いに利用し、分離プロセスでの簡潔な多段向流プロセス化や分離対象物質の透過性の制御を用いて、汎用な溶離液など特別な薬剤を用いない省エネルギータイプの分離プロセスを実現した。

DFシステム®と管状ナノフィルトレーション膜を用いて、分子量が近接している水溶性物質同士の効率的な分離を実現することができた。月島環境エンジニアリングは、すでに水溶性高分子水溶液の膜分離商用機の稼動に成功しており、今後分離対象を広げる予定である。

参考文献

特開2008-229559、特許3694871

小径粒子／マイクロカプセル製造技術の紹介

Microsphere and Microcapsule Production Technology



石井 究
ISHII Kiwamu
産業事業本部
産業プラント計画部

Abstract

Since the handling of many functional fine-grained materials in its pure form has many problems, monodisperse –microparticulation and microencapsulation are used to have better properties in the product. With the patented BRACE-Processes it is possible to encapsulate a very wide range of materials in monodisperse Microspheres or Microcapsules in a diameter range of 50-6000 μm with a very narrow size distribution. The Microsphere Units from BRACE can be customer tailored to the materials and all necessary specifications as FDA, GMP/GLP, EX, CIP, and WIP etc. The throughput of the BRACE Microsphere Units ranges between 10 ml/h (small laboratory scale) up to over 10,000 l/h (production scale) while the production cost are very low, especially if compared directly to competitive processes as spray-drying or fluidized bed coating.

機能性微粒子をそのままの形状で取り扱うにあたっては数多くの問題が伴うため、その製品特性をよりよく発現させるため、単分散微粒子化やマイクロカプセル化がしばしば用いられる。本稿で紹介する BRACE プロセスによれば、あらゆる物質に対して 50 ~ 6,000 μm の範囲で非常に単分散な微粒子やマイクロカプセルを製造することが可能である。BRACE 社製・小径粒子製造装置は適用物質に応じた構成が可能であり、FDA、GMP/GLP、耐圧防爆、CIP、WIP などの対応も可能である。生産量としてはラボスケールの 10ml/h から商業規模の 10,000l/h まで対応可能であり、噴霧造粒や流動層コーティングなどと比較した場合、製造コストを大幅に低減することができる。

キーワード：小径粒子、マイクロカプセル、マイクロカプセル化、医薬品、食品、触媒、粉碎メディア、生体組織封入、徐放性制御、化粧品、農業、単分散、ポリスチレン、アルギン酸、寒天、ゼラチン、コンビナトリアル合成(組合せ合成)、触媒担体、ボーンセメント
Keyword: Microspheres, Microcapsules, Microencapsulation, Pharmaceuticals, Food, Catalysts, Grinding Balls, Cell Encapsulation, Controlled Release, Cosmetics, Agricultural, Monodisperse, Polystyrene, Alginate, Agar-Agar, Gelatine, Combinatorial Synthesis, Catalyst Carriers, Bone Cement

BRANDAU Thorsten
BRACE GmbH
President

1 はじめに

流動性のある粉体や粒体は各種工業プロセスにおいて幅広く用いられている。

しかしながら、例えばその粉粒体の粒度分布が広く、異形粒子などを多く含む場合は、凝集やブリッジの要因となり、効率的な製品製造の妨げになる。また、異形粒子は損耗しやすいため製品歩留まりも低下しがちである。特に医薬品分野においては、その計量精度や成分含有量、薬効発現に高い再現性が要求されるが、粒度分布や粒子形状にバラツキがある場合は所定の成形・計量精度が得られなかったり、効果発現の再現性を満たすことができない場合がある。

粉粒体を扱う限り、凝集や不均質配合、原料歩留まりの悪さや成形効率の悪さなどの諸問題はつきものであるが、現在の高機能材料分野における粉粒体特性や原料歩留まり、プロセス効率などに対する厳しい要求水準は、非常に高度化された工業生産プロセスをもってしても充足することが難しくなっている。

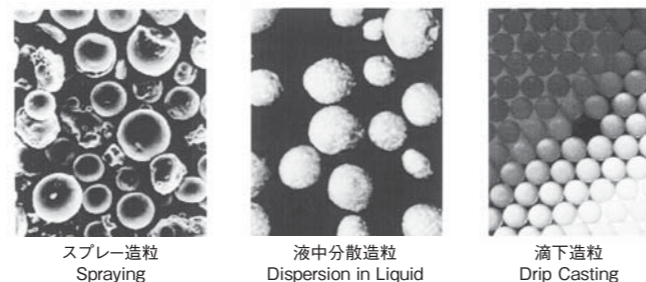


図1 スプレードライ、液中分散、滴下造粒 比較写真
Fig.1 Comparison of spray-drying, dispersion in liquid, and drip casting

しかしながら、そのハンドリングする粒体が小径で真球度が高く、単分散性の高いものであるとすれば、これらの問題のほとんどを回避することができる。また、こうした粒径が均一な真球粒子は流動性が高く、摩擦による損耗がないため、作業環境においてダストが発生することもない(図1参照)。さらには、電子材料に要求される厳しい計量精度や、

医薬品に要求される再現性の高い徐放性についても非常に高い精度で制御することが可能である。

本稿で紹介する「小径粒子製造技術」は、振動ノズルからの振動滴下方式によりあらゆる原料から単分散性の高い真球粒子を製造することができる、現在要求される微粒子の製造技術に見合った独自性の高い技術である。

2 技術概要

本装置、ならびに本装置にて製造される粒子は、主に下記のような特性を有する。

- ・ 50 ~ 6,000 μm の粒子が任意に製造可能
- ・ 高い真球度、高い単分散性 ($d_{max}/d_{min} = 1.01 \sim 1.1$)
- ・ 微粉が発生しない、粒子の摩耗性がないことによるダストフリーな作業環境
- ・ 流動性の高い粒子、多孔性粒子、比表面積の大きい粒子、柔軟性のある粒子、硬度の高い粒子など種々の特性を有する機能性粒子が製造可能
- ・ 薬効成分や微生物、酵素などを内包した粒子(カプセル)が製造可能
- ・ 多成分を内包した被覆/非被覆触媒(マトリクス触媒)が製造可能

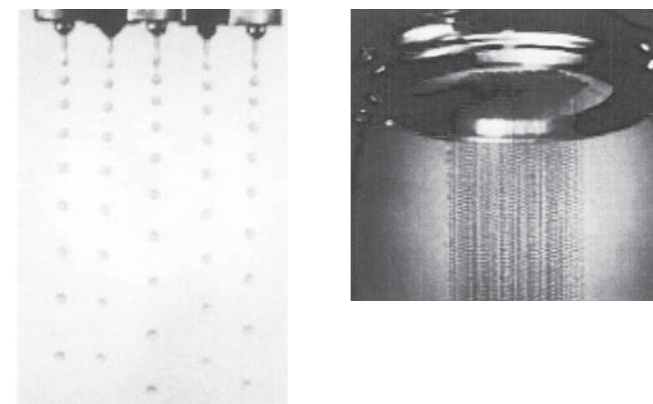


図2 振動滴下の様子
Fig.2 Droplets from nozzles/multi-nozzle plate

目的成分の液は振動ノズルに供給され、そこで均質な液滴として滴下される(図2参照)。滴下された液は自己の表面張力により球形を形成し、気中もしくは液中において冷却・乾燥・反応などの方法により短時間で固化される。供給される液に特に制約はなく、供給液と固化工程、次工程の処理などの適切な組合せにより、融液、溶液、エマルジョン、ゾル、懸濁液などあらゆる種類の真球粒子を得ることができる(図3参照)。

例えば高機能セラミックスの製造工程である熱間等方圧プレスに使用される金属酸化物 (Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , CeO_4 , SiO_2 、その他合金酸化物) 粒子の製造にも本装置が用いられており、煅焼(かしょう)工程の条件を適切に設定することで、微粒子の細孔や表面積を厳密に調整することができる。これらの粒子は優れた触媒担体や均質触

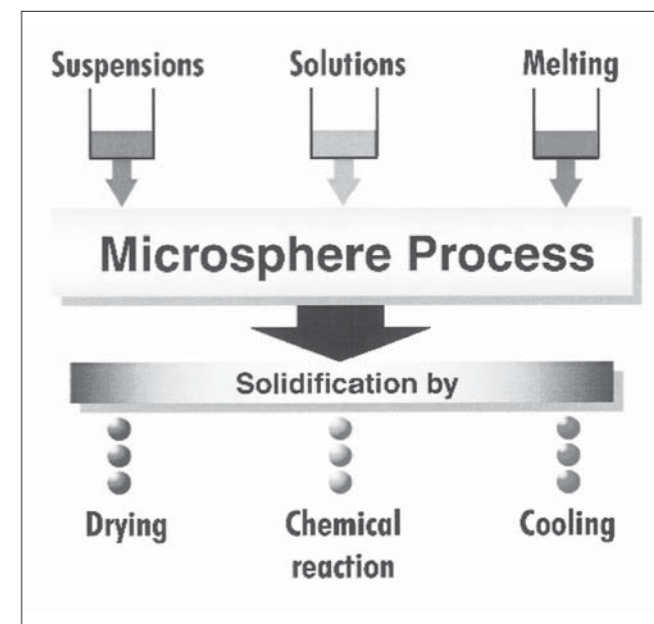


図3 滴下造粒 ブロックフロー
Fig.3 Block flow diagram of drip casting system

媒、フィルターメディアとして用いられる。また、耐摩耗性のある効率的な粉碎メディアとしては、アルミナやジルコニア、ハフニアなどの焼結体粒子が用いられる。

一方、無機物質、有機物質、合金や樹脂などの熔融液から製造される粒子は、投薬剤、配分制御、コンパウンド、着色剤、耐光性材料などとして用いられている。

マイクロカプセル製造の適用事例としては、例えば活性物質が含まれるか、あるいは包含された被覆/非被覆粒子は種々の医薬品や化粧品に用いられており、溶解性薬品を内包した微粒子は農業や食品、医薬品、化粧品などに用いられている。

懸濁物から微粒子を製造した事例としては、生物工学分野において酵素や微生物を粒子中に内包させた事例がある。

本装置を設計・製造するにあたっては、ユーザーの要求に基づき種々の構成にて設計可能である。装置の材質もその使用条件(腐食性、高温仕様、コンタミ防止など)により、ステンレス鋼やガラス、樹脂、石英、グラファイトなど種々の材料を選定可能である。

また、CIP、WIP^{※1}などのオプション仕様、FDA^{※2}、GMP/GLP^{※3}、耐圧防爆仕様などへの対応も可能であり、医薬品や食品、化学品や核燃料などの製造基準に準拠可能である。装置のサイズは時間数グラムのラボスケールユニットから時間10トンの商業スケールまでデザイン可能であり、生産量や装置価格は粒子径や固化方法などにより決定される。製造コストなどの面でもスプレードライヤーや流動層造粒機等と比較しても高い優位性を有している技術である。

※1 定置洗浄/清掃: Clean-in-Place/Wash-in-Place
※2 Food and Drug Administration of the United States Department of Health and Human Service: 全米食品医薬品局、FDA 認証製品は一応の安全性・製品適格性が認められたことを意味する。
※3 Good Manufacturing Practice / Good Laboratory Practice: 製造設備および試験所における医薬品及び医薬部外品の製造管理及び品質管理の基準。

3 装置・プロセスの概要

3.1 小径粒子製造装置の概要

以下に本技術による小径粒子製造装置の概要を示す(図4参照)。

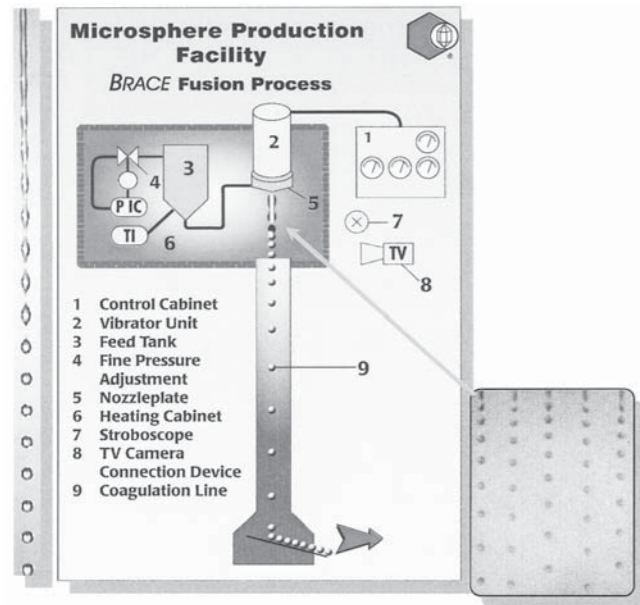


図4 振動滴下装置 概要図

Fig.4 Schematic illustration of drip casting system

まず供給液はフィードバッファータンク[3]から振動ノズル[2]に供給され、そこで均質な液滴が形成される。単分散性の高い液滴を形成するためには、供給液が安定した層流状態でノズルに供給されることが重要である。滴下された液滴は自己の表面張力により球形を形成し、落下中にそれぞれの物性に依りて、冷却・乾燥・反応等の手法により固化される。

供給液の恒温制御が必要な場合にはノズルヘッドの部分にヒーティングチャンバー[6]を設置することができる。また、液滴の形成状態を視認するために、ストロボランプ[7]や遠隔操作可能な高速度カメラ[8]を設置することができる。装置を制御する操作盤[1]は既存のコントロールシステムに統合することも可能である。

振動ノズルの振幅および周波数は制御回路により制御され、液滴径に応じて適宜設定することができる。

装置の設置面積は1~2m四方と非常にコンパクトであり、液供給も0.1~0.2MPaGと非常に低い圧力で供給されるため、スプレー方式などほかの粒子製造プロセスと比較して非常に省エネルギー・低騒音の製造方式である。

また、基本的にメンテナンスもほとんど必要とせず、設備運転上の省人化を図ることができる。オプション仕様として完全自動運転や遠隔監視システムも付帯させることが可能である。

本装置を適用する上での留意事項は、①原料を液状で供給できる

こと、②粘度が10,000mPa・s以下であること、③エマルジョンや懸濁液の場合は分散安定性が良いこと、④固形分を含む液を供給するときは固形分の粒径がノズル径の1/4以下であることなどである。固化した粒子の形状を維持するためには形成された液滴の表面固化速度が速い物質であることが好ましい。

これまでに製造実績のある物質はここには記載しきれないが、以下に代表的な物質名を挙げる。

アルギン酸、ゼラチン、寒天、硫酸セルロース、脂肪酸類、熱可塑性樹脂、金属酸化物(Si-, Al-, Ti-, Zr-, Hf-, Ce-, In-, Y-, その他合金酸化物)、各種ゾル、ポリエチレンイミン、ポリエーテルサルホン、PEG、PVA、PMA、PMMA、ポリアミド、ポリスチレン etc.

3.2 本装置を用いた微粒子製造プロセス

本装置は一旦液状にしたのち、何らかの方法で再度固化できる物質であればほとんどの物質に適用できる。

原料を液状にしたのち固体粒子を得る方法としては、例えば適切な溶媒に溶解させる、あるいは固形分を分散媒に分散させ、熱的あるいは化学的方法により固化させる方法(バインダープロセス)、原料を加熱するなどして溶融させ、冷却により固化させる方法(溶融プロセス)、ゾル状態(流動性のあるコロイド)からゲル(流動性を失ったコロイド)を得る方法(ゾル-ゲルプロセス)などが挙げられる。

また、本装置ではマイクロカプセルを製造することも可能であり、その製造方法においては上記の方法を組み合わせ用いることもある。

3.2.1 バインダープロセス

一般的に本装置で用いられる真球粒子成型法の一つに、バインダーを用いて目的成分である無機/有機物質の微細粒子を凝集させる「バインダープロセス」がある。

例えばジルコニア、ハフニア、シリカ、アルミナなどの無機酸化物の粒子を得るときなどにこのバインダープロセスが用いられる。バインダーとしてはアルギン酸、ゼラチン、寒天などの有機物質や、シリカゾルなどの無機物質が用いられる。これらのバインダーは約300°C程度の除滓工程において除去されるため、残存不純物がほとんどなく、あらゆる物質に対して適用できる非常にシンプルなプロセスである。原料を変えることで、例えば触媒、触媒担体、食品添加物や化粧品、高密度が要求される研磨剤用粒子など、多様な小径粒子を製造することができる。

バインダープロセスは他にも医薬品用途での生物細胞のカプセル化や、食品・化粧品をはじめとする消費材用途としての香料・香水の封入粒子の製造などにも用いることができる。

BRACE社においては、これらセラミック粒子や触媒担体、化粧品用粒子などの受託製造実績も豊富であり、顧客と協働して粒子製造のための新たな製法開発なども手掛けている。

3.2.2 溶融プロセス

溶融プロセスによる微粒子製造は原料の温度による固-液相変化を利用する手法である。したがって、溶融プロセスは操作温度域で熱分解や熱変性を起こさない、安定溶融状態を得ることができる物質のみ適用できるものである。加えて、溶融状態における粘度が装置に適用できるほど充分低い必要がある。粘度は10mPa・s程度が最適で

あるが、200mPa・s程度のもので適用可能である。原料の特性によっては10,000mPa・s程度のもので適用可能ではあるが、製造可能粒径と粘度には大きな相関があり、基本的に物質の粘度が高くなれば製造される粒子径は大きくなる。

溶融プロセスにおける操作温度は主に物質の性状によって決定される。本装置においては1,450°Cという高い溶融温度において高純度シリコンの造粒を行う装置を納入した実績がある。

3.2.3 ゾル-ゲルプロセス

溶液中の金属イオンが難溶性の酸化物を形成する金属種である場合、この金属酸化物はアルカリ添加による中和処理により溶液から析出させることができる。この析出反応においては金属酸化物の前駆体として金属水酸化物が形成される。反応と同時にこの溶液の粘度が増加し流動性を失うため、このプロセスはゾルからゲルを形成する「ゾル-ゲルプロセス」と呼ばれる。

ゾル-ゲルプロセスは、石油化学触媒用のアルミナ形成など、高純度の金属酸化物粒子を製造するときなどは特に有効なプロセスである。また、粒子形成のためのバインダーを必要としないため、高い比表面積を有する非常に高純度な微粒子を製造することができる。

従って、ゾル-ゲルプロセスは触媒や触媒担体、核燃料用粒子形成など、不純物の混入が忌避される製品の製造に最適なプロセスである。

3.3 マイクロカプセル製造プロセス

3.3.1 マイクロカプセルの種類とその用途

大気中で化学的に不安定な物質や、生体への影響が強い物質の微粉の曝露防止、非常に高価な物質や高い計量精度が求められる物質の歩留まり向上などの要求を満たそうとした場合、設備を構成する上でそれに応じた高価な機器や大掛かりな付帯設備が必要となるなど、その製造プロセスには種々の問題がつきものである。

しかしながら、これらの諸問題は、本装置により活性物質を内包した単分散マイクロカプセルを製造することで、そのほとんどを解消することができる。

一般的に「マイクロカプセル化」とは、少なくとも一種類以上の成分(活性薬剤など)を、他成分の中に内包させる事を指す。活性薬剤はほとんどの場合、難溶性や高い活性、安定性の低さなどの理由により、物質をそのまま利用することには適さない。しかしながら、徐放性制御手法などにより特性発現をコントロールすれば、活性薬剤の効能を最大限に引き出すことが可能である。徐放性制御の手法として、実践的には「マトリクス粒子化」、「コア-シェルカプセル化」などの手法が挙げられる(図5)。

本技術はいずれの手法にも適用可能であり、多岐にわたる活性薬剤の独自の配合や製造プロセスに対応可能である。本技術により製造されるマイクロカプセルは真球度が高く、粒度分布の揃った非常に均質性の高いカプセルである。

粒子に多成分を包含させた「マトリクス粒子」と「コア-シェルカプセル」の主たる違いはその内包成分の放出特性にある。

マトリクス粒子による徐放性制御は通常内包成分の拡散速度をコントロールするものであり、その拡散速度は粒子径の調整により拡散

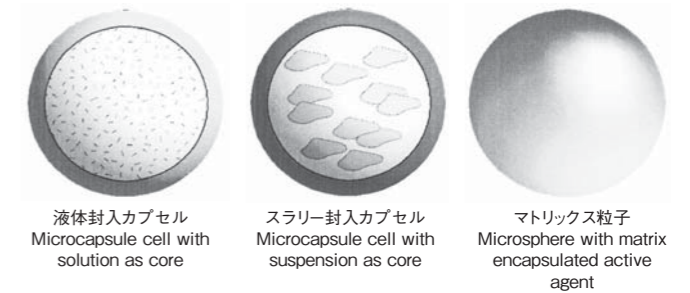


図5 カプセルの種類

Fig.5 Schematic drawing of microcapsules

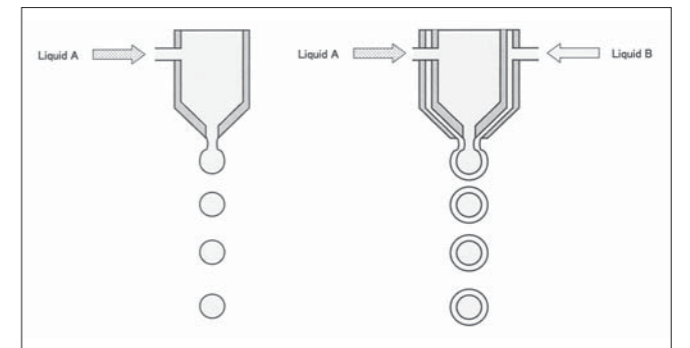


図6 シングルノズルと2流体ノズル

Fig.6. Schematic drawing of nozzle for microsphere and microcapsule

速度論的に制御される。これに対してコア-シェルカプセルの場合は、経時的なシェルの溶解、あるいは外力によるシェルの崩壊により内包成分が一挙に放出される。

本装置においてマイクロカプセルを製造する場合は、同心円状に配列された特殊な2流体ノズル(Fig. 6)が用いられる。この2流体ノズルを用いることで、単一粒子の製造に用いられる「バインダープロセス」「溶融プロセス」「ゾル-ゲルプロセス」などを、そのままマイクロカプセルの製造にも適用することができる。

カプセル内部のコア(核)となる物質は、外部のシェル(外殻)となる物質に対して活性が低く、安定性の高い物質が選択される。一方、シェルとなる物質は溶液としてハンドリングできるものや溶融可能なもの、ゾル状のもの、あるいはそれらの組合せが取りうるものが選択される。

シェルの固化方法は単一粒子の場合と同じであるが、コアについては物性に依りて固体、液体いずれの形状も取ることができる。図7にコア-シェル型カプセル粒子製造の様子とカプセル粒子の写真を示す。

カプセル化される物質の一例としては、食品や繊維、建築材料などに用いられる香料や抗アレルギー性物質、硬化剤などの相変化物質などが挙げられる。

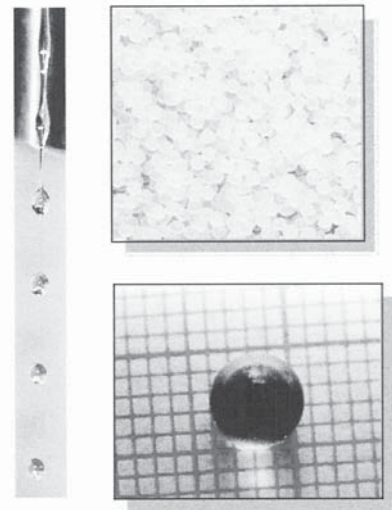


図7 カプセル滴下の様子とカプセル
Fig.7 Encapsulation and produced microcapsules

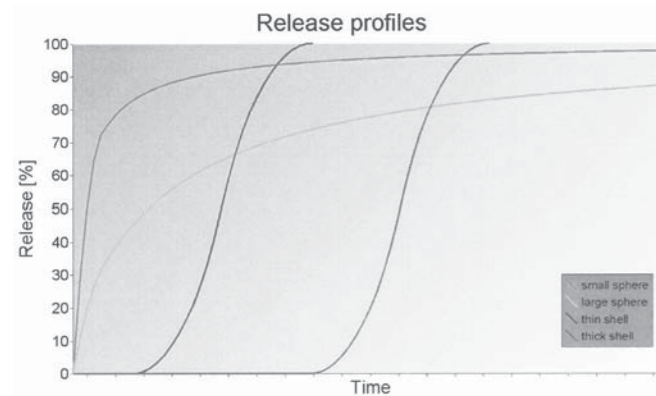


図8 徐放特性
Fig.8 Release profiles of different types of microsphere and microcapsules

製造されたマイクロカプセルは高い物質安定性を示し、内包物質に優れた遅効特性を付与することができる。例えば、カプセルに圧力をかけたり、シェルを溶解させることで内包物を一挙に放散することができる。一方、抗アレルギー性物質などのように長期の効能が求められる物質については、カプセル化することで内包物の徐放性を付与することができる (Fig. 8 参照)。

さらには相変化物質などのように不安定な物質に対しても、カプセル化することで使用上の安定性を付与することができる。

3.3.2 マトリクス粒子

本技術で製造されるマトリクス粒子は目的成分が内部に均質分散された真球度の高い微粒子である。この粒子には内包された目的成分を所定の時間で放出するという特性を付与することができる。この徐放性制御は、シェル材の選定と粒径の制御を適切に行うことで任意に調整することが可能である。徐放性粒子を製造するために最適な分散媒体としては、例えば脂肪酸類、水溶性コロイドやその他の有機・無機材料を用いることができる。例えば脂肪酸をシェル材として内包物の保存性を向上させた徐放性粒子は、化粧品や医薬品などの分野で利用されることが多い。

その他の分野では、例えば食品工業分野において、香味成分の効能を持続させる事などを目的としてカプセル化手法が用いられる。また、本技術によれば、触媒担体中に触媒成分が均質に分散した触媒を一つの工程で製造することができ、得られた触媒粒子は非常に高い比表面積を有している。

3.3.3 コア-シェルカプセル

一般的にマイクロカプセルと呼ばれるのは、固体のシェルを有する真球粒子、すなわちコア-シェルカプセルである。

マイクロカプセルは、例えばチューインガムに特別な香味(ミントフレーバーなど)を付与する場合や、高温耐性を有し、洗浄しても何年間も機能が落ちない事が求められる抗アレルギー性製品などにも用いられている。本技術によれば、シェルの欠損が無い、完全なコア-シェルカプセルをひとつの工程で製造することが可能である。

本技術において、シェル材として選定できる物質は非常に多岐にわたり、ほとんどのゲル化機構を適用することができる。一般的によく用いられるシェル材としては、アルギン酸、寒天、ゼラチンなどの水溶性コロイドのみならず、アラビアゴム、ラテックス、ポリメタクリル酸(PMA)、ポリエーテルサルフォン(PES)、各種脂肪酸類など、数多くの物質が選定されている。コア材は製造手法に応じて親水性や疎水性を有している必要がある。また、より厳密に徐放性を制御するために、カプセル化の後に、表面被覆や重合、架橋重合などが用いられることもある。

4 適用事例

本技術で製造された微粒子やマイクロカプセルは化学、医薬品、化粧品、食品工業などの分野で幅広く用いられている。例えば高温耐性を有し、2年以上効能が持続する抗アレルギー性製品や、ガム・クッキー・加工食品・タバコなどに用いられるフレーバーカプセル、シャンパン製造などの食品分野、鎮痛剤や骨セメントなどの医薬品、空気清浄フィルターや石油化学プロセスに用いられる触媒、スキンケア商品・シャワージェル・シャンプーなどの化粧品など、その用途は多岐にわたっている (Fig.9)。

5 装置のラインナップ

本装置は、ノズル部分を交換するだけで生産量や粒径、単一粒子製造やマイクロカプセル製造など、幅広いアプリケーションに対応可能であり、昨今要求の高い1ラインでの多品種切り替え生産にも非常に適用性の高い装置となっている。

一方、装置の型式についても1ml/h規模から1L/hrまで生産可能な簡易卓上テスト機・Spherisator Sや、溶融プロセスにも対応し小規模生産機としても使用可能な小型ラボユニット・Spherisator M (~10L/h)、CIP/WIPにも対応可能なベンチユニットであり小型の生産機としても使用可能なSpherisator L (~100L/h)、大量生産が可能でありパイロット機としても使用可能なSpherisator XL (~500L/h) など、豊富なラインナップを取りそろえている (Fig.10)。最大で10,000L/hの設備一式をフルターンキーで納入した実績も有している。

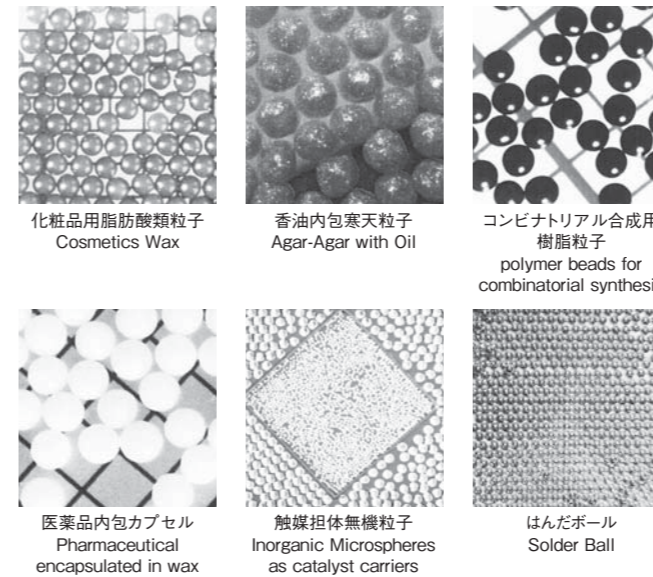


図9 各種粒子の写真
Fig.9 Photos of microspheres

6 最後に

昨今の小型化・高機能化・低環境負荷をターゲットとした技術開発競争の中で、ナノ材料をはじめとして様々な高機能材料の開発が目覚ましい発展を見せている。

しかしながら、例えば「ナノ粉体はナノのままではハンドリングできない」、「高活性材料がハンドリング中に失活する」、「材料の活性が強いがために、目的部位以外の箇所への影響が大きい」など、いつの時代にも見られるように先駆的な材料開発と既存の工業的手法の間には多くの葛藤が生じている。

本稿で紹介した「小径粒子製造技術」は、その起源は30年以上前に遡る技術であるが、その時代の要望に応じた改良・開発を重ね続け、その時代の最先端技術と融合しながら、今なお進化発展を続けている技術であり、例えば「ナノ粉体の活性を維持したまま、ミクロンオーダーの粒子としてハンドリングできる」、「長期間活性を保持し、目的部位でその機能を発現できる」など、先端材料の実用化を図る上で多くの可能性を秘めた技術である。

本技術が現在の先端材料開発と従来の工業生産技術を結ぶ橋梁のひとつとなることを期してここに紹介させていただく。



Spherisator S (デスクトップユニット)
Spherisator S (Desktop Unit)



Spherisator M (ラボユニット)
Spherisator M (Lab. Unit)

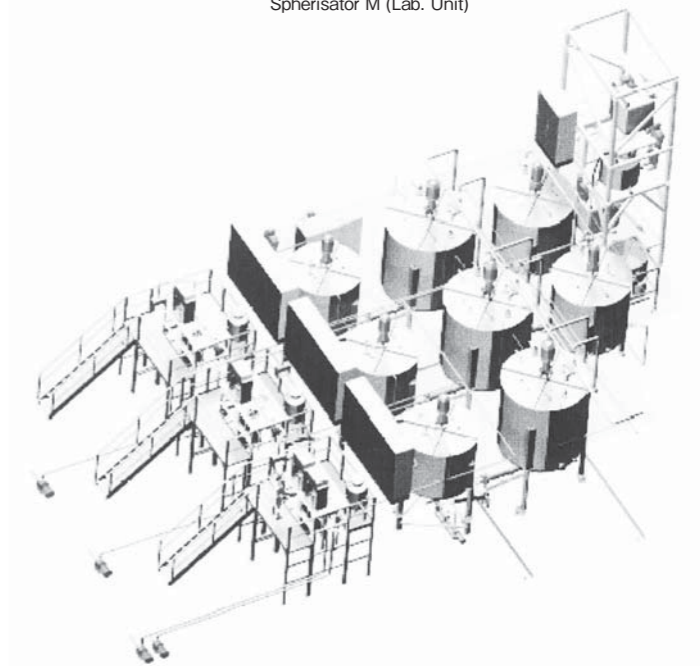


図10 Spherisator シリーズとコマーシャルプラント
Fig.10 Spherisator units and commercial plant

ライフサイクルで考える

水環境事業本部 事業推進室 井川 学

私たちは日々の生活において「ライフサイクルで考える」ことを求められております。会社では供給者として、自社の商品がライフサイクルで考えた場合にお客様にどのようなメリットを提供できるのかが常に問われます。また家庭では消費者として、テレビ等の家電製品を購入する際に価格・電気代さらにCO₂排出量などを検討材料として総合的に考えます。

このように日々の生活において、意識的あるいは無意識に「ライフサイクルで考える」ことを行っていますが、本当に正しい判断ができているのでしょうか。私たちは、しばしばインターネットや新聞等のマスメディアの情報を何の疑いもなく正しいものと判断しがちです。

新エネルギーの利用が温室効果ガス削減に大きく貢献することは既に広く知られた考え方となっています。しかし本当に新エネルギーの利用を増やせば、必ず温室効果ガスの放出量は減るのでしょうか。具体的な例として自動車用燃料として利用するバイオ燃料とガソリンの温室効果ガス放出量の事例をご紹介します。

バイオ燃料の温室効果ガス放出量について、燃料として利用されるまで(栽培～加工～輸送)の放出量を表1に示します。

表1 バイオ燃料の各原料毎の温室効果ガス放出量¹⁾

原料名	栽培	加工	輸送	合計
テンサイ	12	26	2	40
小麦	23	1	2	26
サトウキビ	14	1	9	24
菜種油	29	22	1	52
大豆油	19	26	13	58
ガソリン	-	-	-	83

注) 単位は燃料1MJ当たりの二酸化炭素排出量に換算(g)
1MJは少し大きめのお茶碗1杯分のご飯(約239kcal)に相当
輸送は「燃料の製造箇所～EU地域」を想定

どの原料から製造されたバイオ燃料も、各段階の合計値がガソリンの温室効果ガス放出量を下回っていることを示しています。ライフサイクルで考えた場合にガソリンをできるだけバイオ燃料に置き換えていくほうが、地球温暖化対策のために良いということになります。

しかしここでライフサイクルを広い視野で考えることが必要となります。ここまでの計算は「すでに存在する」畑を前提にしています。バイオ燃料向けの需要が大きくなった場合に、農家は他の用途に利用されていた農地や、農地として使われていない森林を小麦やサトウキビなどの資源作物用の畑に変えようとするはずですが。

土地の転用で発生する温室効果ガスを計算に入れたらどうなるのでしょうか？

森林や草地は大気中の炭素を効率的に取り込む機能を既に有しています。それらを資源作物用の畑に転用した場合、転用前よりも炭素の固定化能力が落ちてしまいます。それを反映した計算結果を表2に示します。

表2 土地転用分を含むバイオ燃料の温室効果ガス放出量²⁾

農地転用前の利用形態	土地利用変化	原料製造～燃料製造	燃料輸送	合計
変化無し(農地)	0	45	3	48
草地	35	45	3	83
森林	211	45	3	259
ガソリン	-	-	-	83

注) 単位は燃料1MJ当たりの二酸化炭素排出量に換算(g)
原料はキャッサバを想定
輸送は「東南アジア～日本」を想定

森林を伐採し、資源作物用の畑に転用した場合、バイオ燃料はガソリンよりも多くの温室効果ガスを放出することになります。なおヨーロッパでは、ここで紹介した土地利用の変化による温室効果ガス放出量の算定について2009年末までにガイドラインを策定する予定となっております。

このように狭い視野でライフサイクルを考えると誤った答えを出す危険性があります。広い視野で考えることで「土地転用で発生するCO₂」という視点に気づくことができます。

「広い視野」が大事なことはわかるものの、実際に行なうことは容易ではありません。簡単な解決方法はありませんが、効果的な方法の一つとして「一般的に事実とされる考え方を疑ってみる」というものがあります。バイオ燃料の事例では、「新エネルギーの利用＝温室効果ガス削減効果あり」という既成事実を疑うことで「土地転用で発生する温室効果ガス」という異なる視点を見出しています。

まとめ

私たちがライフサイクルで考えて出した答えも、実は間違っている可能性があります。私たちのまわりには情報が溢れており、何度も同じ情報に触れているといつものまにかそれらが固定概念となってしまうがちです。私たちが、ライフサイクルで考えて正しい答えを出すためには、固定観念を疑うなど視野を広げる工夫が必要といえるでしょう。

補足

バイオ燃料は、温室効果ガス放出量の削減に効果がないわけではありません。既に存在する田畑から収穫した資源を燃料にすれば効果はあります。しかし食料不足で苦しんでいる国が存在する中で、食べ物を燃料に使用するという新たな問題もまた生じてしまいます。これらの解決策としては(既に実用化されていますが)、セルロースからエタノールを作る技術が有力といえるでしょう。セルロースは、植物の根や茎・廃木材などに含まれています。これまでは捨てられてたものでセルロースを利用すれば、土地の転用や食料問題などに関らず温室効果ガス放出量が可能となります。

参考文献 不透明な時代を見抜く「統計思考力」神永正博
1),2)日本版バイオ燃料持続可能性基準の策定に向けて バイオ燃料持続可能性研究会

会社概要

名称	月島機械株式会社 (TSUKISHIMA KIKAI CO.,LTD.)
取締役社長	山田 和彦
創業	明治38年8月

設立	大正6年5月
資本金	66億4680万円
従業員数	604名(平成21年3月末現在)
売上高	475億円(平成21年3月期)

事業所

本社	〒104-0051 東京都中央区佃2-17-15 TEL.03-5560-6511 FAX.03-5560-6591
東京支社	〒104-0051 東京都中央区佃2-17-15 TEL.03-5560-6541 FAX.03-5560-6593
大阪支社	〒541-0045 大阪市中央区道修町2-6-6(塩野日生ビル) TEL.06-6229-1331 FAX.06-6229-1415
札幌支店	〒060-0807 札幌市北区北七条西1-1-2(SE山京ビル) TEL.011-726-0510 FAX.011-726-0520
仙台支店	〒980-0014 仙台市青葉区本町1-11-2(SK小田急ビル) TEL.022-227-9267 FAX.022-223-0316
横浜支店	〒231-0015 横浜市中区尾上町4-47(リスト関内ビル) TEL.045-651-7331 FAX.045-664-5086
名古屋支店	〒045-0003 名古屋市中村区名駅南1-17-29(広小路ESビル) TEL.052-581-2378 FAX.052-581-1624
広島支店	〒730-0015 広島市中区橋本町10-10(広島インテス) TEL.082-227-3093 FAX.082-223-8771
福岡支店	〒810-0062 福岡市中央区荒戸2-1-5(大濠公園ビル) TEL.092-741-5736 FAX.092-761-4806
和歌山営業所	〒640-8343 和歌山市吉田432(シティビル太田) TEL.073-427-6085 FAX.073-427-6085
沖縄営業所	〒901-2131 沖縄県浦添市牧港1-5-12 TEL.098-874-5793 FAX.098-874-5793

市川事業所(工場)	〒272-0127 千葉県市川市塩浜1-12 TEL.047-397-6111 FAX.047-397-3354
(研究所)	〒272-0127 千葉県市川市塩浜1-12 TEL.047-359-1651 FAX.047-359-1661
(環境プロセス開発センター)	〒272-0011 千葉県市川市高谷新町6-4 TEL.047-328-8761 FAX.047-328-8789

〈海外〉

TSKジャカルタ駐在員事務所
Tsukishima Kikai Co.,Ltd.Jakarta Representative Office
Sequis Plaza 22nd Fl.Suite 2203 Jl. Jend. Sudirman Kav. 25 Jakaruta Selatan 12920
TEL: +62-21-526-7732/7734 FAX: +62-21-526-7790

TSKハノイ駐在員事務所
Tsukishima Kikai Co.,Ltd.Hanoi Representative Office(THO)
Unit 202,V-Tower, 649 Kim Ma Street,Ba Dinh District,Hanoi
TEL: +84-4-7669965,7,8 FAX: +84-4-7669969

TSKムンバイ駐在員事務所
Tsukishima Kikai Co.,Ltd.Mumbai Liaison Office
8,Krishna Kunj 1st floor above HDFC Bank Near Fly over Bhayandar (W)Thane-401 104
TEL: +91-22-2815-2784 FAX: +91-22-2815-2785

連結会社及び主な関連会社

※月島テクノメンテサービス(株)	〒104-0052 東京都中央区月島4-8-14 TEL.03-3533-6272 FAX.03-3533-2588
※月島テクノマシナリー(株)	〒272-0127 千葉県市川市塩浜1-12 TEL.047-397-6111 FAX.047-397-3354
月島テクノソリューション(株)	〒272-0127 千葉県市川市塩浜1-12(市川事業所) TEL.047-701-0221 FAX.047-397-6201
※月島環境エンジニアリング(株)	〒104-0033 東京都中央区新川2-12-15(ハトライトビル) TEL.03-6386-3964 FAX.03-3537-8764
※サンエコサーマル(株)	〒322-0017 栃木県鹿沼市下石川737-55 TEL.0289-72-0371 FAX.0289-72-0381
※寒川ウォーターサービス(株)	〒253-0106 神奈川県高座郡寒川町宮山4058-6(事業所) TEL.0467-72-0862 FAX.0467-72-0863

※連結子会社

〈海外関連会社〉

月島エンジニアリングシンガポール(株)
TSUKISHIMA ENGINEERING SINGAPORE PTE. LTD. <TES>

月島エンジニアリングマレーシア(株)
TSUKISHIMA ENGINEERING MALAYSIA SDN. BHD. <TEM>
SUITE16, 04-05, 16th Floor, Wisma Mca,
163 Jalan Ampang, 50450 Kuala Lumpur, Malaysia
TEL. +60-3-2162-8679 FAX. +60-3-2162-8377

TSKエンジニアリングタイランド(株)
TSK ENGINEERING (THAILAND) CO., LTD. <TET>
United Center Building 14th Floor, Room1404,
323 Silom Road, Bangrak, Bangkok 10500, Thailand
TEL. +66-2-231-1726~30 FAX. +66-2-231-1731

TSKエンジニアリング台湾(株)
TSK ENGINEERING TAIWAN CO., LTD. <TETA>
6th Floor, No.24, Min Sheng, W.Road, Taipei, Taiwan R.O.C.
TEL. +886-2-2523-6975~6 FAX. +886-2-2521-1429



編集後記

Editor's Note

近藤 洋正 編集委員

世間では政権交代。今年は冷夏であり、やはり地球規模の変化の進行でしょうか。月島機械の今年度は新中期経営計画への助走期間と位置付けられており、「環境」と「エネルギー」を事業展開のキーワードとしながら、産業基盤を支える企業として軸足を整え、世界と自社を見ながら月島機械固有の技術を生み出し、ブラッシュアップしていかねばならないと感じております。今後の継続的な技報の発刊が、月島機械技術史につなげていければ幸いです。

TSK技報 NO.12 2009

年2回(4月・10月)発刊

問い合わせ先:giho@tsk-g.co.jp

発行:月島機械株式会社 技報編集委員会

総責任者:西田 克範

編集委員長:吉越 昭雄

編集委員:高橋 正純 荒井 健

佐藤 教子 小野 基巳

佐藤 剛 加藤 善二

近藤 洋正 千代島 有里

山口 彩子