

輸入農産物くん蒸排ガス処理装置

Exhaust Gas Treatment Systems for Fumigation of the Imported Fruits and Vegetables

近年、農産物輸入量の著しい増加に伴い、シアンガス、臭化メチルガスなどの薬剤によるくん蒸作業が増加している。これらの薬剤は人体に対しても毒性が強く、ガスの排出に際して除毒処理を行なう必要がある。日立プラント建設株式会社は、この必要性からシアンガス及び臭化メチルガスの除毒処理法を開発した。

シアンガスの除毒処理は、吸収と吸収廃液処理から成るシステムである。吸収塔には薄膜充填材を使用し、これらのガスの吸収効率を99.5%以上とした。また、「日立HK法」と呼ばれるシアン含有廃液処理装置により吸収廃液中の全シアン濃度を0.4ppm以下に低下させることができた。一方、臭化メチルガスの除毒処理は、燃焼分解と吸収を組み合わせたシステムから成り、パイロットプラントによる試験では、臭化メチルの分解効率が99.9%以上であった。

鈴木 実* Suzuki Minoru
畑越建志* Hatakoshi Takeshi
小西俊一* Konishi Shunichi

1 緒言

農産物を輸入する場合には、それらに付着して国内に持ち込まれる害虫から我が国の緑を守るために、「植物防疫法」に基づいて農林省係官の立会いのもとに「くん蒸処理」が行なわれる。くん蒸用の薬剤として要求されることは、殺虫効果が高いこと、人畜に対する被害がないこと、農産物に対する薬害がないこと、そして安定した物質であることなどが挙げられる。これらの要求を満たすものとして、青果物に対してはシアンガス、穀類に対しては臭化メチルガスなどが使用されている。

我が国の農産物の輸入量はここ数年来非常に増大し、従って、使用する薬剤量もシアンは200t/Y、臭化メチルは6,000t/Yにも達する。これらの薬剤は害虫に対して猛毒であるばかりでなく、人体に対しても有害である。従って、大気汚染防止上くん蒸処理後はこれら有害ガスを完全に処理し、無毒化することが要求されている。シアンガスについては既に数個所に処理装置が設備され、排ガスの処理を行なっているが、排液中のシアン濃度を下げるにはまだ問題が残されている。また、臭化メチルガスについてはまだ実働装置はないが、日立プラント建設株式会社のパイロットプラントによる実験の結果は好成績を収めている。

以下にこれら排ガスの処理装置について概説する。

2 シアンガス処理システム

2.1 概要

昭和40年ごろまでは青果物の輸入量が少なかったことと、処理技術が確立していなかったことなどにより、くん蒸後の排ガス処理は何も施されていなかった。くん蒸は、貨物を合成樹脂製の天幕で覆い、その中で希硫酸の中に規定量の青酸ソーダを投入し、発生するガスによって行なっていた。また、くん蒸終了後はただ天幕を取り外し、ガスを大気中に拡散させるだけであった。その後、青果物(特にバナナ)の輸入量が増加し、危険防止と大気汚染防止との目的で排ガス処理装置を備えたくん蒸倉庫が次々に建設され現在に至っている。日立プラント建設株式会社はその6割の倉庫の施工を担当し、

排ガスの化学処理では7割のシェアをもっている。

シアンガスの投薬量は庫内容積1m³当たり1.8gと規定されこれは常温で約1,500ppmの濃度に相当する。30分間のくん蒸後は庫内のガスを早急に排気し、貨物の搬出作業ができる濃度にしなければならない。シアンガスの人体に対する影響は表1に示すとおりであり、くん蒸に使用するガス濃度は、致死濃度の実に6倍にも達する。排気ガスも排気の初期には庫内のくん蒸濃度に等しい高濃度のガスが排気されるので、これを物理的に希釈するか、あるいは化学的に処理して安全な濃度まで下げる必要がある。

最近、公害問題が厳しくなるに従って、汚染物質の絶対量を減少させる総量規制や排出口濃度の規制が制定され、それと同時にガスの処理に使用された廃液についても、更に厳しい規制が施行されつつある。日立プラント建設株式会社は、これらに対して次に述べるような高度な処理システムを開発し、実際に施工を行なった。

2.2 青果物くん蒸処理システム

青果物くん蒸処理システムの構成を図1に、また系統図を図2に示す。

表1 シアンガスの人体に対する影響 忍限度(許容濃度)は10ppmであり、2~3ppmでたばこの味が変わるといわれる。

空気中の濃度		症 状
(mg/l)	(ppm)	
0.02~0.04	18~36	数時間で軽い症状
0.05~0.06	45~54	30分~1時間は症状なく耐え得るが、それ以上は生命危険。
0.12~0.15	110~135	30分~1時間後致死、又は生命危険。
0.15	135	30分後致死
0.2	181	10分後致死
0.3	270	直ちに死亡

* 日立プラント建設株式会社

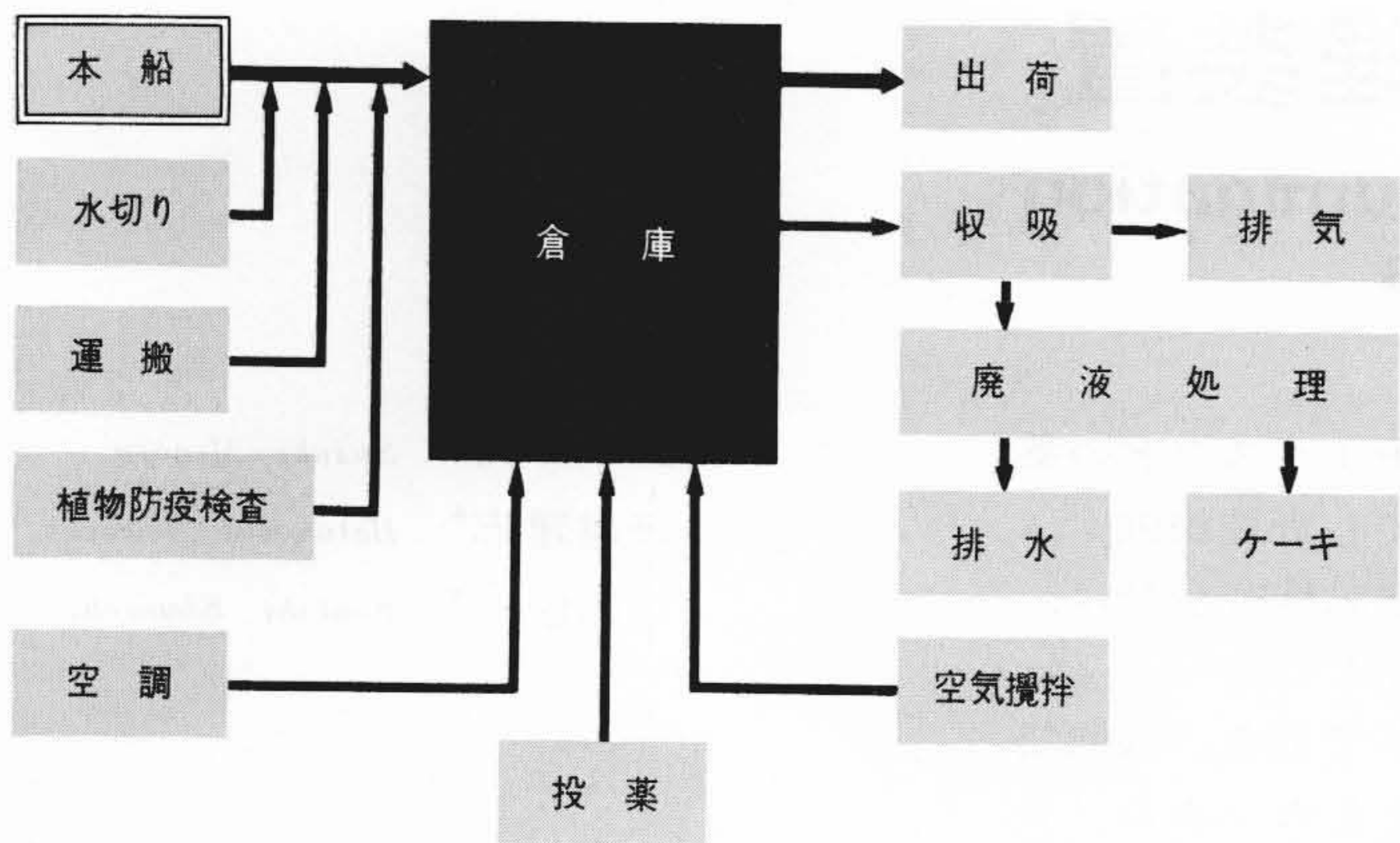


図1 青果物くん蒸処理システムの構成 貨物の動きを太い実線で表わし、またそれに付随する操作及び最新のシステムを構成する各装置を実線で示している。

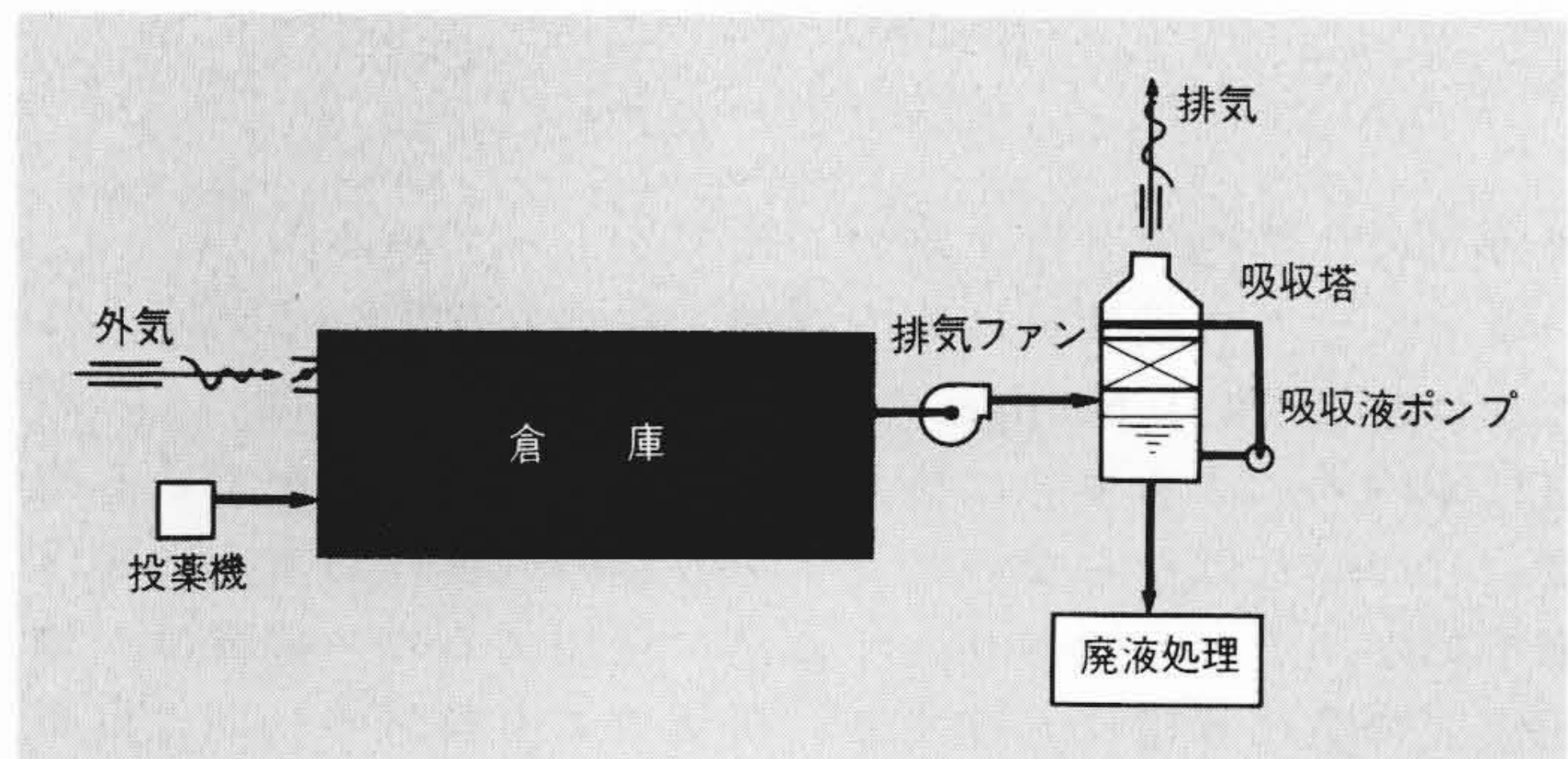


図2 青果物くん蒸処理システムの系統図 このほかに排気ファンを吸収塔の出口に設置する例もある。

青果物は本船から水切り、荷役されてくん蒸庫内に搬入される。庫内は貨物の品質を保持するために空調装置が設備され、適温に保たれる。植物防疫検査が抜取りで行なわれ、必要があればシアンを気化して投薬し、くん蒸を行なう。庫内にはガス濃度分布を均一にし、くん蒸効果を高めるためにガスの攪拌装置を設備するのが普通である。

30分間の規定くん蒸時間の後、直ちに排気を開始される。排気時間は青果物に対する薬害防止の面から、できるだけ短時間に行なうことが要求される。排気の際の換気回数は理論的には次の式で計算されるが、実際にはガスが貨物や庫内構造物に吸着し再放散することを考慮して、計算で得られる値よりも大きな値を採らなければならない。

$$n = \ln(C_2/C_1) \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 n ：換気回数

$\ln$ ：自然対数

C_1 ：排気終了後の庫内ガス濃度

C_2 ：初期庫内ガス濃度

従来、東京都においては排気塔出口ガス濃度を10ppm以下、また、ガス吸収により生ずる吸収液中の全シアン濃度を1ppm以下に処理しなければならないという規制が存在するが、これらの規制値を更に安全側にしようとする動きがある。これに対して我々は常に新しい処理装置の開発を行なっている。

図3、4にくん蒸開始からの庫内ガス濃度の経時変化を2種類の倉庫について、植物防疫所係官の立会いのもとで調査した結果を示す。いずれもほぼ同一規模の倉庫であり、排気風量もほぼ同一であるが、排気時間及び庫内ガスの均一度は

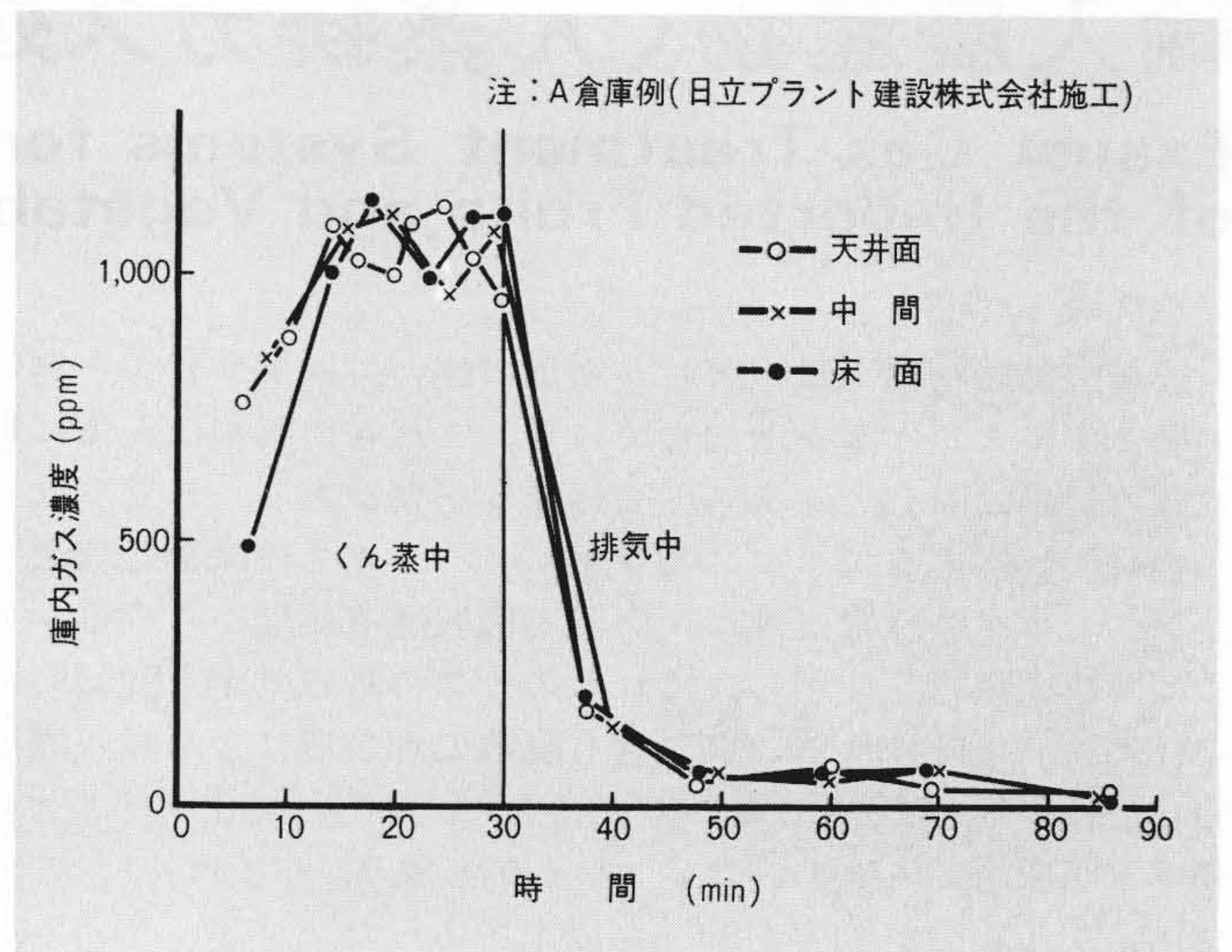


図3 庫内ガス濃度変化 本庫内でくん蒸中の各点のガス濃度のばらつきは150ppm程度であり、比較的均一である。また排気開始後、庫内ガス濃度は急速に低下していることも分かる。

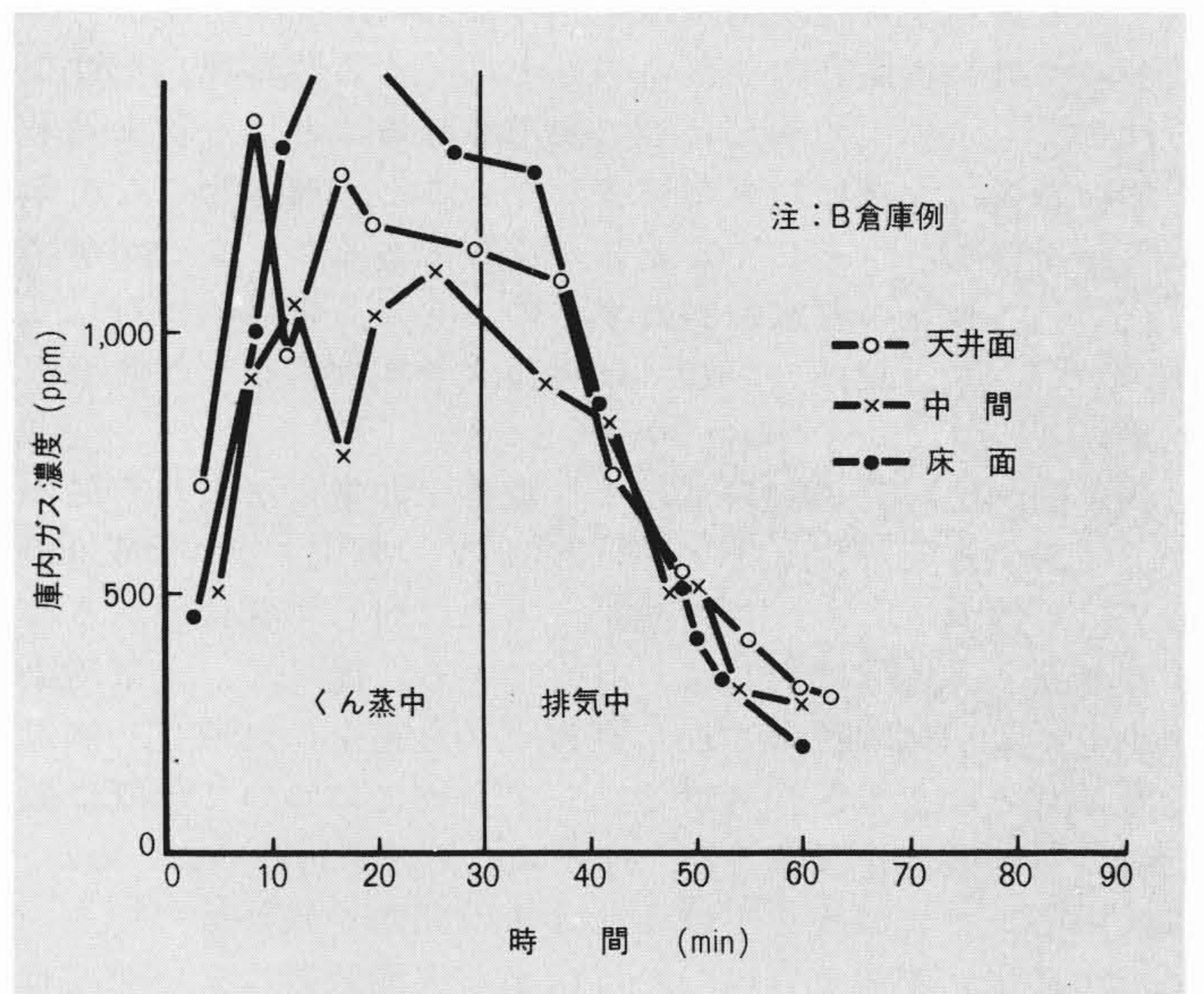


図4 庫内ガス濃度変化 A倉庫と比べて庫内ガス濃度のばらつきが大きく、排気中の庫内ガス濃度低下も劣ることが分かる。

B倉庫に比べて、A倉庫(日立プラント建設株式会社施工)のほうが優れている。この調査結果から、装置全体のシステムエンジニアリングがいかに大切であるかが理解できよう。

2.2.1 排気ガス処理装置

表2に排気ガス濃度を低下させるための各種処理法を示す。これらの中で最も一般的な方法は、アルカリ吸収法であり、現在運転中のものはすべてこのアルカリ吸収法によっている。

図5にその吸収塔の外観を示す。

従来、この吸収塔には気泡塔が用いられていたが、吸収効率は90%程度であり、吸収液の泡立ち、ミストの飛散が比較的多いという短所があった。

これに対して、日立プラント建設株式会社は、薄膜状充填材をもつ吸収塔を開発し、充填材とデミスタの組合せにより吸収液の飛散をほぼゼロに落とすことに成功し実用化している。また吸収効率は99.5%以上であり大気汚染防止のために

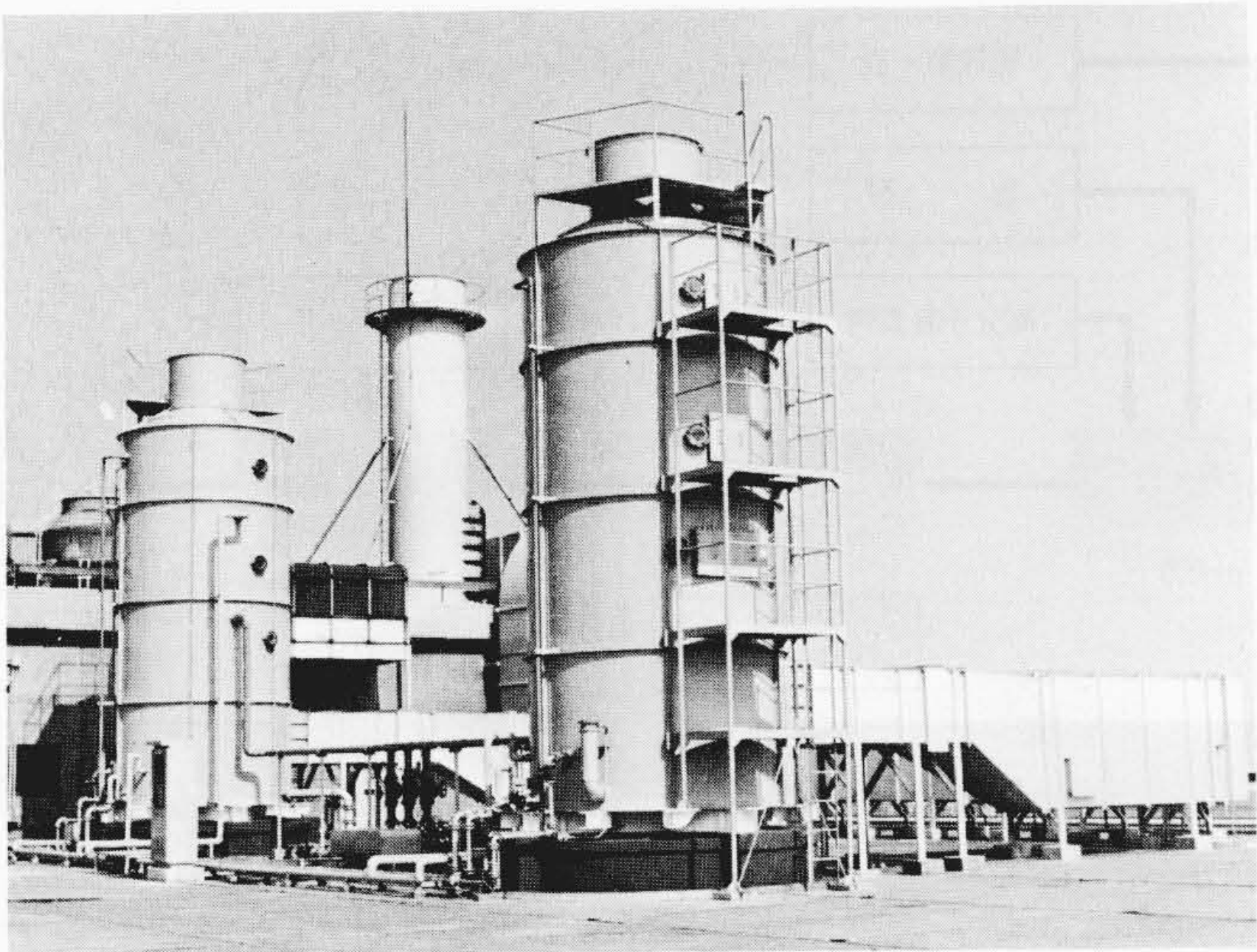


図5 ガス吸収塔 1,300Nm³/minの吸収塔2基が据え付けられている。
1基の大きさは3,400φ×高さ8,000(mm)である。

役立っている。
 燃焼法は青酸ガス自身が可燃性であり、燃焼により二酸化炭素と窒素とにほぼ完全に分解されるため、他の方法と異なり廃液処理装置を必要としない。従って、小容量の倉庫では有利であるが、バナナなどのくん蒸に用いる大規模な倉庫の場合には非常に大形の焼却炉を必要とするため、実施例はまだ見当たらない。しかし、計算上1,000Nm³/min 程度以下の排気容量倉庫の場合には運転費、建設費を含めたトータルコストが有利になるものと考えられる。

・吸着法は運転コストが高いためと、効率が他の方法に比較して劣るために、実際の装置にはほとんど使われていないのが現状である。

2.2.2 吸収廃液処理装置

シアンくん蒸の吸収廃液はpH13以上、シアン濃度5,000～10,000ppmの範囲で表わされるような高濃度である特徴をもっている。吸収廃液中のシアンは、そのほとんどがカ性ソーダにガス状のシアンが溶解したものであり、分解処理の容易な遊離シアンとして存在する。しかし、一部は吸収除毒操作に使用する水、薬品中に含まれる鉄分や、排気運転中に吸収塔に入る粉塵中の鉄分と結合し、わずかであるが錯シアンを形成して存在する。錯シアンは非常に安定であり通常の操作では分解が困難であるが、なんらかの作用により分解し再びシアンが生ずる可能性があるとして規制の対象になっている。

表4 吸収廃液処理法他社との比較 日立プラント建設株式会社とC社のほかは実施例がない。オゾン法の場合は使用薬品量が多く、オゾンなどによる二次公害のおそれがある。

区 分	A 社	B 社	C 社	D 社	日立プラント建設株式会社
項目					
廃液処理方式	アルカリ塩素法	10倍希釈後 アルカリ塩素法	90℃、30分で加熱しつ つアルカリ塩素法	オゾン法	アルカリ塩素法 + 紺青法
錯シアン処理	全く考慮せず。	希釈処理	加熱で処理を考えてい るが、完全処理不可能。	処理不可能	処理可能
冷 却 設 備	あり	なし	なし	なし	あり
残留塩素処理	〃	〃	〃	〃	〃
処 理 水	放流不可	放流不可	放流不可	循環できるとあ るが、不可。	放流可
実 施 例	なし	なし	あり	1 箇所施工中	あり

表2 シアンガス処理法 アルカリ吸収法のうち、循環吸収法は現在まだ使われていない。

処 理 法	分 類	
シアンガス処理法	アルカリ吸収法	1パス吸収法 循環吸収法
	燃 焼 法	直接燃焼法 触媒による低温燃焼法
	吸 着 法	—

表3 シアン廃液の処理法 燃焼法は廃液のpHを下げて、ガス化してから燃焼する方法である。

処 理 法	分 類	
シアン廃液の処理法	化学的酸化法	アルカリ塩素法 オゾン法 電解法 燃焼法
		活性汚泥法
		還元法
		その他の方法
		シアンヒドリン法 イオン交換法 紺青法

現在実用化されているシアン廃液処理方法をまとめてみると表3に示すとおりである。この中で最もよく用いられている方法がアルカリ塩素法である。しかし、この方法では錯シアンを分解することは困難であるため、時として規制値を上回るおそれが生ずる。

単一の方法により遊離シアン、錯シアンの両方を同時に処理することは現在では不可能である。従って、何種類かの処理方法の組合せにより適切な処理を行わなければならない。日立プラント建設株式会社は、「日立HK法」と呼ぶシステムにより遊離シアンに対してはアルカリ塩素法を、錯シアンに対しては紺青法を順次行なうことにより、全シアン濃度を0.4ppm以下に落とすまで処理が可能となった。この処理工程を図6に、系統図を図7に示す。

同業他社のシアン吸収廃液処理法との比較を表4にまとめ

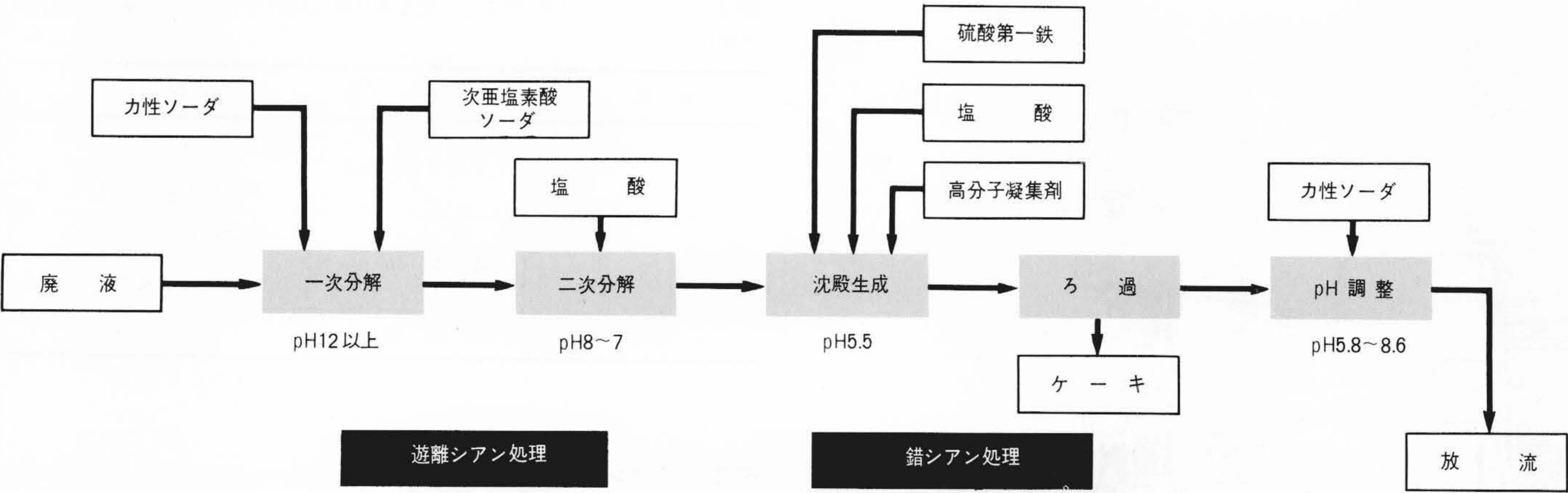


図6 「日立HK法」による排水処理工程 遊離シアン処理はアルカリ塩素法を錯シアン処理には紺青法を採用している。

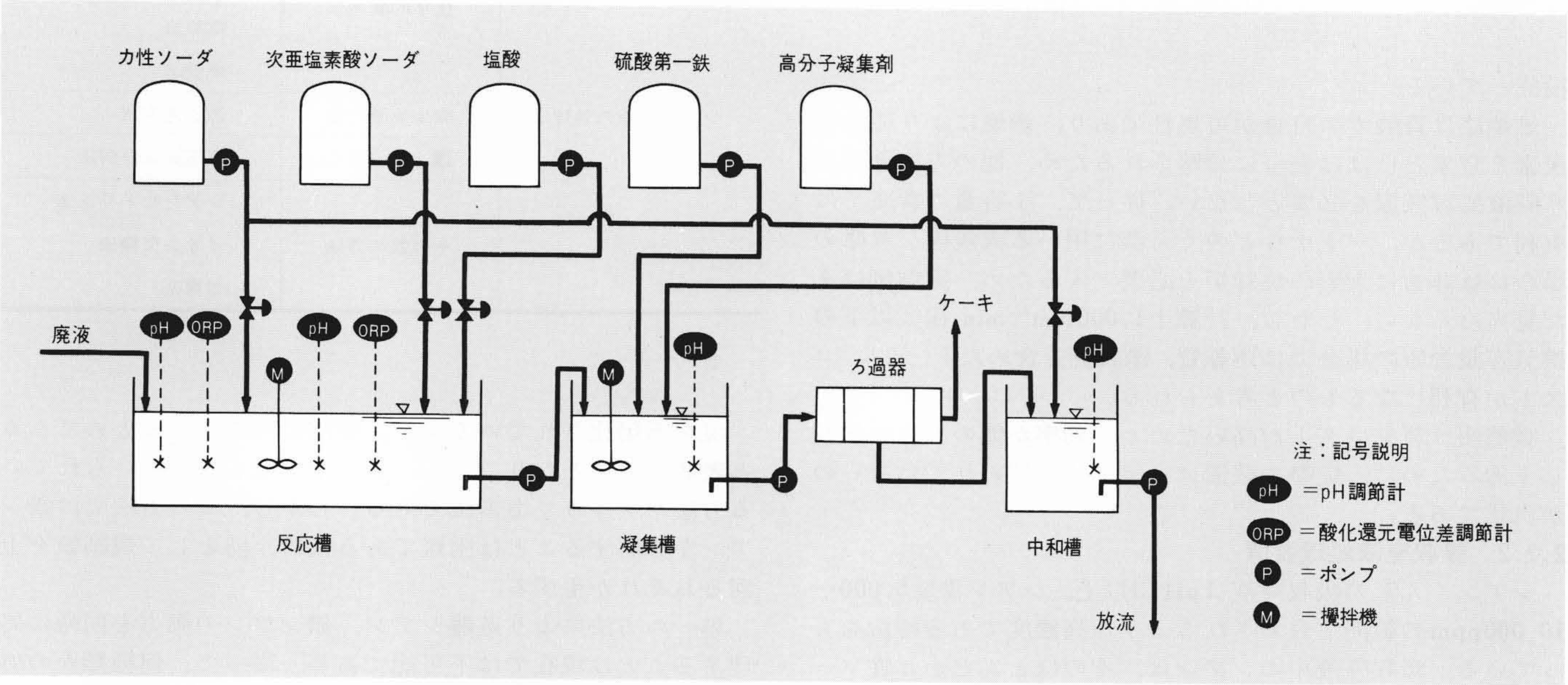


図7 「日立HK法」によるシアン廃液処理系統図 反応槽で行なわれる処理はアルカリ塩素法であり、ここで遊離シアンが分解される。次の凝集槽では錯シアンを沈殿させ、ろ過器で分離される。

で示した。同表から分かるように、C社と日立プラント建設株式会社の合計2社が錯シアン処理の実績をもっている。

2.3 くん蒸処理システムの特徴と問題点

処理システムの特徴は次のとおりである。

- (1) 小さい動力で庫内ガス濃度の均一化が行なえる。
- (2) 新開発の吸収塔により排気ガス濃度を低く抑え、排出規準を下回るようにする(排出濃度5ppmを保証)。
- (3) 排気塔からのミスト飛散をほぼ完全に防止する。
- (4) 遊離シアン、錯シアンの最適処理により、排出規準を下回るようにする(全シアン濃度0.4ppm以下まで処理可能)。
- (5) 反応槽に冷却装置を設け、使用薬品の浪費を防止している。
- (6) 装置はすべて自動運転で行なわれ、停電、火災などの事故に対しては密閉ダンパを閉めるなど、安全側で停止する。吸収廃液処理装置についても押しボタン起動後はすべて自動操作で行なわれる。

なお、今後の問題点としては廃液の排出規準が更に強化される場合を想定して、新しい廃液処理方式の確立を急いでいる。その一つの方式として、廃液を高温で処理する「新日立

HK法」を採用することにより廃液中の全シアン濃度を0.2ppm以下に低下させることに成功している。

3 臭化メチルガス処理システム

3.1 概要

臭化メチルガスは穀類などのくん蒸に多量(6,000t/Y)に使用されているにもかかわらず、現在その処理装置は皆無である。しかし、東京都では排出濃度を10ppm以下とする条例が公布されているし、兵庫県でも臭化メチルガスは、「その他の有害ガス」の中に入るとし、境界濃度で10ppm、あるいは0.3mg/m³以下に規制されていることから分かるように、徐々に規制の対象として考えられてきている。他の道府県でも東京都、兵庫県に追随する動きを示している。

3.2 臭化メチル除毒方法

臭化メチルガスの性質は表5に示すとおりであり、水にほとんど不溶のため除毒処理については吸収処理法では限界がある。日立プラント建設株式会社では、燃焼分解法により排気ガス中の臭化メチル濃度を、検知管では検出されない程度

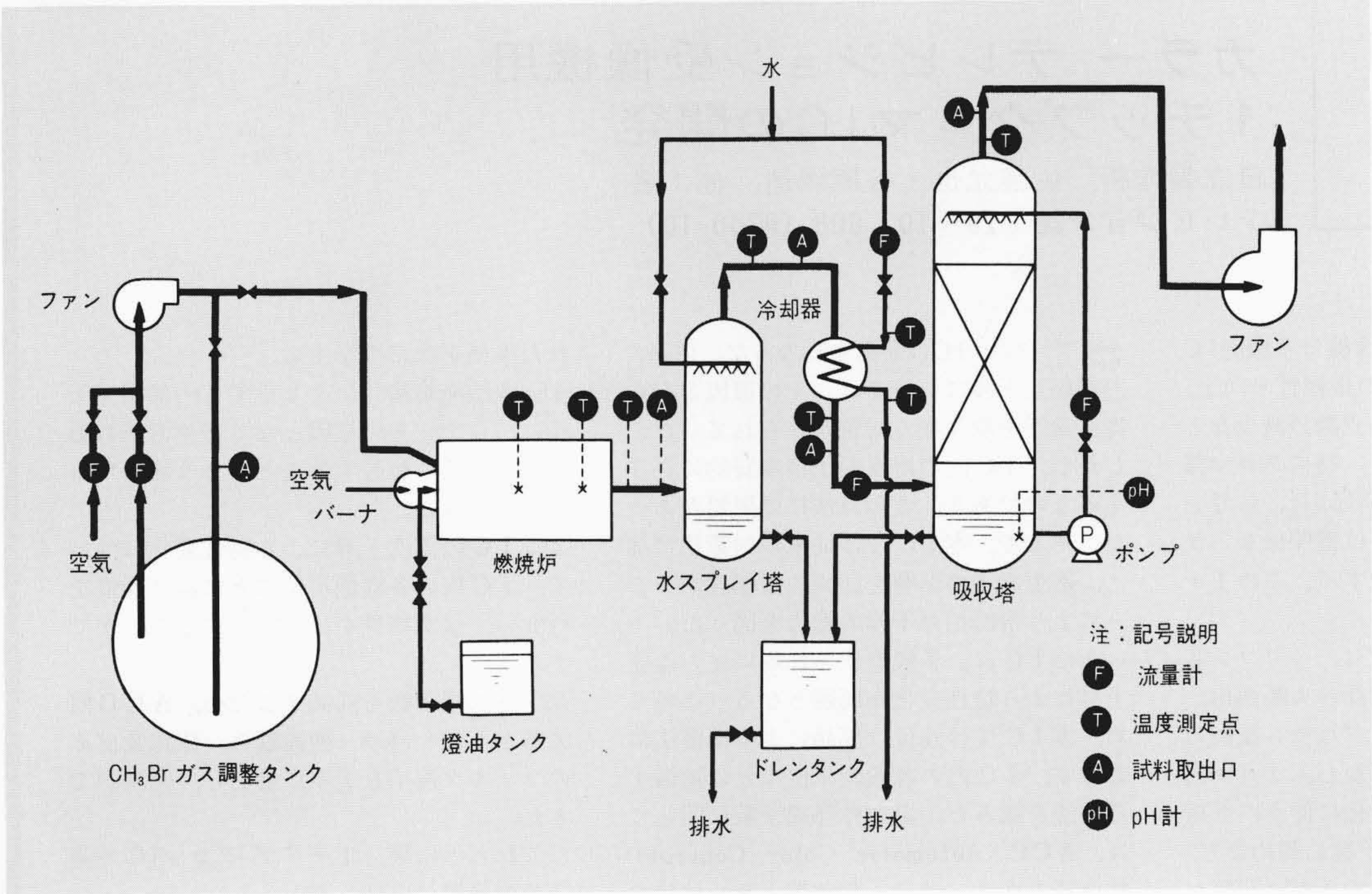


図8 臭化メチル除毒系統図
パイロットプラントの系統図を示す。燃焼炉は縦形についても試験を行なった。燃料には各種ガスを使うことも可能である。

表5 臭化メチルガスの性質
爆発限界は文献によりその値が異なるが、本表にはそのうちいちばん広い範囲のものを選んだ。

項目	摘要
化学式	CH ₃ Br
分子量	94.95
性状	無色透明、難燃性液体(常温で気体)クロロホルム状臭気
比重	液体 1.7(0℃) 気体 3.29(空気=1)
沸点	4.5℃, 760mmHg
融点	-93℃
溶解度	水に 1.1%, アルコール, クロロホルム, エーテル及び二硫化炭素に可溶。
蒸気圧	-40℃, 0.1kg/cm ² 0℃, 0.9kg/cm ² 20℃, 2.0kg/cm ² 40℃, 3.8kg/cm ²
爆発限界	8.6~20% (1atm, 20℃)
発火点	535℃
毒性	20ppm 恕限度(許容濃度) 35ppm 異常を感じる。 5,000ppm 後遺症が残る。 10,000ppm 数時間で死亡する。

にまで下げ得ることが確認されている。またパイロットプラントでの東京都公害局係官の立会検査に際しても排気ガス濃度は規制値をはるかに下回る値を示し注目された。図8はその除毒処理法の系統を示したものである。この除毒処理法は排気ガスを補助燃料を使って燃焼分解し、吸収されやすい形にした後、冷却して吸収塔で除去する方法である。処理過程を化学式で示したものが次の(2)、(3)式である。

1. 燃焼過程

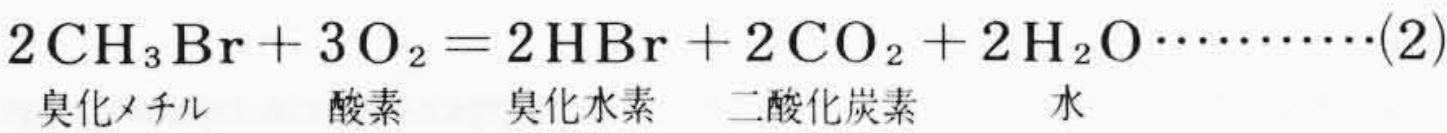


表6 臭化メチル処理法他社との比較
同業他社ではいずれも吸収法を採用している。

社名	処 理 法	除去率(%)
日立プラント建設株式会社	燃 焼 法	—
A 社	湿式吸収法	アルカリ水溶液
B 社	〃	20%モノエタノールアミン溶液
C 社	〃	モノエタノールアミン溶液
D 社	〃	〃
E 社	〃	ヘキサメチレンテトラミン溶液

2. 吸収過程

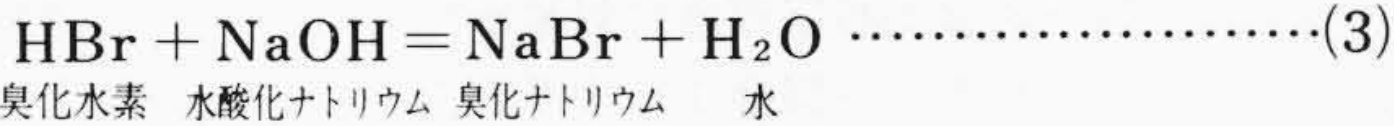


表6に同業他社の開発状況との比較を示す。各社ともすべて湿式吸収法を採用し、吸収液の処理はメーカーに移して行なうことを考えているようであるが、運搬中の事故のおそれと運転コストが高くつくことがデメリットになっている。

4 結 言

青酸くん蒸の排ガスについては、日立プラント建設株式会社が開発した吸収塔を用いて有害ガスの99.5%を除去することに成功した。また吸収廃液処理も「日立HK法」により全シアン濃度を0.4ppm以下に抑えることが可能である。我々は次の段階として、除毒処理法の性能を更に向上させ、より厳しい規制にも対処できるように開発を進めつつある。また、臭化メチルくん蒸排ガスについては、パイロットプラントで好成績を収め関係者に注目されており、各方面から引合いが寄せられている。

最後にくん蒸排ガス処理に対して、終始貴重な御意見と御助言をいただいた東京都公害局大気課吉永係長、中村係長をはじめとし、関係係官各位に対し謝意を表わす次第である。

カラー テレビジョン受像機用 1チップクロマICの開発

日立製作所 佐藤允也・谷原陽造, 他1名
テレビジョン誌 29-10, 806 (昭50-10)

カラー テレビジョン受像機に多機能ICを採用することは、受像機の信頼性の向上、製造工程数の低減及び部品点数の減少などに多くの利点が期待される。特にクロマ部(帯域増幅, 色同期, 色復調部)は、信号レベル, 受像機回路構成上の位置関係などから比較的多機能集積化しやすく、この1チップICが期待されていた。

リニアICの多機能集積化は、シリコン基板の欠陥密度の減少及び結晶の大断面化、プレーナ技術の向上など、プロセス技術の進歩に負う面が大きい。しかし、クロマ部の1チップ化は多機能集積化に伴う内部相互干渉, 温度特性, 外部端子数の制約など、プロセス技術だけでは解決できない問題がある。

そこで筆者らは、回路設計によりこれら多機能集積化に伴う問題の解決を図り、1

チップクロマICの開発を行なった。従来、内部相互干渉については、その原因となる寄生素子を取り除く対策がとられていた。しかし、IC内の寄生素子は本質的に存在するものであり、この方法には限界があった。そこで、本ICでは従来の対策法に加え、寄生素子の影響を回路的に相殺することにより内部相互干渉の除去を図った。

またICは、多機能化されるに従い温度上昇による特性変化が問題となる。このため、本ICでは外付け部品による補償法によらず、IC内の各機能単位ごとに補償する方法を試みた。更に外部端子数に関しては、ACC (Automatic Color Control) 検波器とカラーキラー検波器とを一体化するとともに、そのフィルタ端子を1本に集約することにより端子数の低減を図った。

1チップクロマICの開発において得ら

れた事柄を次に列挙する。

- (1) 多機能集積化により生ずる内部相互干渉について、その原因となる寄生素子の影響を回路的に相殺することにより除去することができた。
- (2) ICの温度上昇による特性変化について、IC内の各機能単位ごとに温度補償を行ない、温度特性をほぼ零とすることができた。
- (3) 外部端子数を低減するため、ACC検波器とカラーキラー検波器の一体化及びそのフィルタ端子を1本に集約し、低減ができた。

これらの結果、1チップクロマICの開発及び量産に成功した。

また、この1チップクロマIC, HA 1178の開発は、今後のリニアIC大規模化に関してひとつの方向を示すものと考えられる。

印刷文字認識における位置ずれ補正の効果

日立製作所 中野康明・安田道夫, 他1名
情報処理学会論文誌 16-12, 1064 (昭50-12)

単一字印刷漢字については、文字カテゴリ数が約2,000字程度に対象が増したとしても、パターン整合法によりかなりの認識性能が得られるようになってきた。

パターン整合法による文字認識では、文字パターンの位置ずれによる影響が大きいことがよく知られている。この位置ずれに対処する方法として、最も単純、且つ強力であるのは、パターン整合を行なう際一方のパターンを他方に対して相対的に移動させ、最良整合を求める方法である。このような位置ずれ補正を採用する際には、この補正によって、入力パターンと同一カテゴリの標準パターンとの類似度がどのように改善されるかという点と、異なるカテゴリ間の類似度が大きくなるかどうかという点についての検討が必要である。

上記の問題点のうち、前者についてはある程度解析的な取扱いが可能であるが、後者については対象とするパターン集合の性質に大きく依存するものなので、実験的な

検討を必要とする。特に漢字の場合には後者の問題が重要である。本論文は、このような立場から、極めて多数の文字カテゴリを対象とした場合の位置ずれ補正効果を実験的に検討している。

本実験で採用した位置ずれ補正法は、空間領域でも周波数領域でも適用することができ、この両者について実験した。

実験に使用した文字サンプルには二通りの系統のものがある。第一のものは、当用漢字1,850字を対象としており、4号明朝体タイプ活字により印字されたものを、光電変換、デジタル化して磁気テープに収録したものである。第二のサンプル集合は工業技術院電子技術総合研究所データベースのうち、印刷漢字の一部であり、新聞用文字(第一頻度順位)571字を含む。

第一のサンプル集合($1,850 \times 4 = 7,400$ サンプル)について、周波数領域での階層的パターン整合法による認識実験を行ない、位置ずれ補正を行なったときと、行なわな

いときとを比較した。その結果、位置ずれによる誤認識は、位置ずれによって異なるカテゴリ間の類似度が大きくなるためではなく、同一カテゴリに対する類似度の低下により生ずると解釈される結果を得た。

電子技術総合研究所のデータを使用して、二値パターンの重ね合わせによる同様な実験を行なった。上記の問題を詳しく考察するため、入力パターンと同一カテゴリの標準パターンとの類似度(ρ_0)、及び妨害カテゴリ、すなわち入力パターンとは異なるカテゴリの中で類似度最大となるカテゴリとの類似度(ρ_i)の両者について、レベル頻度分布を調べた。その結果、 ρ_0 , ρ_i とも、位置ずれ補正を行なうことにより、平均としてはほぼ同程度上昇することが分かった。しかし、レベル頻度分布の標準偏差については、位置ずれ補正を行なうことにより、 ρ_0 のほうは約 $\frac{1}{2}$ に減少するのに対し、 ρ_i のほうはほとんど変化せず、分布としての距離が開くことが分かった。