

「省水型・環境調和型水循環プロジェクト
水循環要素技術研究開発」

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部
-----	--------------------------------

—目次—

概要	i
プロジェクト用語集	vii
I. 事業の位置付け・必要性について	
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	I - 1
1.1 NEDOが関与することの意義	I - 1
1.2 実施の効果(費用対効果)	I - 3
2. 事業の背景・目的・位置づけ	I -14
2.1 革新的膜分離技術の開発	I -14
2.2 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発	I -16
2.3 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発	I -16
2.4 高効率難分解性物質分解技術の開発	I -17
II. 研究開発マネジメントについて	
1. 事業の目標	II - 1
1.1 事業の目標	II - 1
1.2 研究開発項目毎の詳細な目標	II - 1
2. 事業の計画内容	II -15
2.1 研究開発の内容	II -15
2.2 研究開発の実施体制	II -53
2.3 研究開発の運営管理	II -54
3. 情勢変化への対応	II -56
3.1 加速予算等による開発加速	II -56
3.2 実施計画目標値の見直し	II -57
4. 中間評価結果への対応	II -59
4.1 革新的膜分離技術の開発に係る自主中間評価結果への対応	II -59
4.2 「省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発」、 「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」、 「高効率難分解性物質分解技術の開発」に係る中間評価結果への対応	II -62
5. 評価に関する事項	II -67

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果	Ⅲ- 1
2. 研究開発項目毎の成果	Ⅲ- 8
1) 革新的膜分離技術の開発	
2.1 RO 膜の開発	Ⅲ- 8
2.2 NF 膜の開発	Ⅲ- 33
2.3 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発	Ⅲ- 70
2) 省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発	
2.4 担体添加型MBRシステムの開発	Ⅲ-120
2.5 省エネ型MBR技術の開発	Ⅲ-162
3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発	
2.6 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発	Ⅲ-199
4) 高効率難分解性物質分解技術の開発	
2.7 難分解性化学物質分解	Ⅲ-426
2.8 新機能生物利用技術	Ⅲ-467

Ⅳ. 実用化、事業化に向けての見通し及び取り組みについて

1. 実用化、事業化に向けての見通し及び取り組みについて	Ⅳ- 1
1) 革新的膜分離技術の開発	
1.1 RO 膜の開発	Ⅳ- 1
1.2 NF 膜の開発	Ⅳ- 3
1.3 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発	Ⅳ- 7
2) 省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発	
1.4 担体添加型MBRシステムの開発	Ⅳ-10
1.5 省エネ型MBR技術の開発	Ⅳ-15
3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発	
1.6 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発	Ⅳ-17
4) 高効率難分解性物質分解技術の開発	
1.7 難分解性化学物質分解	Ⅳ-33
1.8 新機能生物利用技術	Ⅳ-36

(添付資料 1)

特許・論文・外部発表等リスト

概要

		最終更新日	平成 26 年 10 月 1 日
プログラム（又は施策）名	エネルギーイノベーションプログラム 環境安心イノベーションプログラム ナノテク・部材イノベーションプログラム		
プロジェクト名	省水型・環境調和型水循環プロジェクト／ 水循環要素技術研究開発	プロジェクト番号	P09011
担当推進部/担当者	環境技術開発部／梅田到、瀬政孝義（21年4月～22年6月） 環境部／梅田到、瀬政孝義（22年7月～23年12月） 環境部／梅田到、佐藤浩之、吉田輝久（24年1月～24年7月） 環境部／江口弘一、佐藤浩之、吉田輝久（24年8月～24年9月） 環境部／江口弘一、佐藤浩之、吉村康史（24年10月～25年6月） 環境部／江口弘一、曾我祐介、吉村康史、石井彰、小川輝美（25年7月～26年2月）		
0. 事業の概要	<p>世界的な水需給の逼迫、水問題の顕在化が懸念されることから、世界における水ビジネスの市場は拡大すると見られている。そこで、産学の科学的知見を結集して、省水型・環境調和型の水処理技術を開発して水循環システムを構築し、これを産業技術へ繋げていくため、我が国が強みを持つ膜技術を始めとする水処理技術を強化するとともにこうした技術を活用して、水循環システムを構築し、水循環システムにおける省エネ、産業競争力の強化に資することを目的とする。</p> <p>水循環要素技術研究開発として「革新的膜分離技術の開発」「省エネ型膜分離活性汚泥法（MBR）技術の開発」「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」「高効率難分解性物質分解技術の開発」の4テーマを実施する。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>急速な経済発展等による渇水や水質悪化等の問題を抱える諸外国において、我が国水関連産業が有する水処理技術は有効な解決手段と考えられる。国内外の水資源問題の解決に貢献するには、多種多様な要素技術を有する企業群の技術を融合した国際的に競争力のある水循環システムを開発し、省水型・環境調和型の水処理技術を普及していくことが必要である。本研究開発を通じて、低コスト・省エネ型の水循環システムを開発し、水処理技術の国内外展開へ向けた動きを後押しすることが必要不可欠である。</p>		

II. 研究開発マネジメントについて

<p>事業の目標</p>	<p>[最終目標] (平成 24 年度) 1) 「革新的膜分離技術の開発」 [目標] 従来法^{※1}に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体^{※2}として50%以上削減。 [最終目標] (平成 25 年度) 2) 省エネ型膜分離活性汚泥法 (MBR) 技術の開発 [目標] 従来法^{※1}に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、膜洗浄の曝気エネルギー等をプロセス全体^{※2}として30%以上削減。 3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発 [目標] 従来法^{※1}に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、汚泥の削減により汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体^{※2}として80%以上削減。 4) 高効率難分解性物質分解技術の開発 [目標] 従来法^{※1}に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、排水に含まれる難分解性物質の分解に要するエネルギーをプロセス全体^{※2}として90%以上削減。また、窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体^{※2}として50%以上削減。</p> <p>※1 従来法 …委託先決定後、提案書及び採択審査委員会等のコメントに基づき詳細条件を設定する。 ※2 プロセス全体…当該技術を適用する反応系への、流入から流出までを指す。曝気動力や循環動力、保温、汚泥処理に係るエネルギー等も含む。</p>							
<p>事業の計画内容</p>	<p>主な実施事項</p>	<p>H20fy</p>	<p>H21fy</p>	<p>H22fy</p>	<p>H23fy</p>	<p>H24fy</p>	<p>H25fy</p>	
	<p>革新的膜分離技術の開発</p>	<p>----</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	
	<p>省エネ型膜分離活性汚泥法 (MBR) 技術の開発</p>		<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	
	<p>有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発</p>		<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	
	<p>高効率難分解性物質分解技術の開発</p>		<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	<p>→</p>	
<p>開発予算 (単位：百万円)</p> <p>契約種類： 委託 (○) 助成 () 共同研究 (○)</p>	<p>会計・勘定</p>	<p>H20fy</p>	<p>H21fy</p>	<p>H22fy</p>	<p>H23fy</p>	<p>H24fy</p>	<p>H25fy</p>	<p>総額</p>
	<p>一般会計</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>
	<p>特別会計 (需給)</p>	<p>(192) 経産省 直轄</p>	<p>375</p>	<p>659</p>	<p>531</p>	<p>400</p>	<p>129</p>	<p>2094</p>
	<p>加速予算</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>41</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>41</p>
	<p>総予算額</p>	<p>(192)</p>	<p>375</p>	<p>700</p>	<p>531</p>	<p>400</p>	<p>129</p>	<p>2135</p>
	<p>(委託)</p>	<p>(192)</p>	<p>375</p>	<p>700</p>	<p>464</p>	<p>140</p>	<p>0</p>	<p>1679</p>
	<p>(助成)</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>
	<p>(共同研究)</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>0</p>	<p>67</p>	<p>260</p>	<p>129</p>	<p>456</p>

開発体制	経産省担当原課	経済産業政策局産業施設課、産業技術環境局環境指導室
	プロジェクトリーダー	PL：東洋大学 松尾友矩 常務理事（東京大学名誉教授） SPL：東京大学環境安全研究センター 山本和夫 教授 SPL：中央大学研究開発機構 渡辺義公 教授
	委託先	委託先：（株）アクアテック、（株）クボタ、住友精密工業（株）、東レ（株）、（株）日立製作所、日東電工（株）、日本カニゼン（株）、新日本電工（株）、鎌田バイオ・エンジニアリング（株）、（独）産業技術総合研究所、（独）日本原子力研究開発機構、佐賀大学、（財）造水促進センター、熊本県産業技術センター 再委託先：（株）日立製作所、（独）産業技術総合研究所、熊本大学、神戸大学、東京大学、東京都市大学、東北大学、豊橋技術科学大学、広島大学、北海道大学、早稲田大学、熊本県産業技術センター、（社）日本下水道事業団、（財）造水促進センター、（独）日本原子力研究開発機構、佐賀大学
情勢変化への対応	<p>(1) 新規RO膜製造方法における、有機無機ハイブリッド膜のA4サイズ膜試作を加速するための高精度UV照射製膜ユニット及び、標準化における膜評価技術の開発を加速するための発光量評価装置等、状況に応じて当初予算の追加投入を行い、研究開発を推進した。また、担体添加型MBR技術の開発については、平成22年度の加速財源を活用した予算の追加投入を行い、開発の加速を図った。</p> <p>(2) 難分解性化学物質分解については、現場実証実験結果に基づき新しい処理方式を検討、エネルギー削減目標を50%以上から90%以上に変更した。</p> <p>(3) 中間評価の指摘である「重点化・加速すべき研究開発課題の抽出及び目標設定の精査を行い、実用化に向けて尽力すること」を考慮し、有用金属・有害物質の分離・回収技術のサブテーマについて、選択と集中及び実用化・事業化を考慮した体制変更を行った。</p>	
評価に関する事項	事前評価	革新的膜分離技術の開発 （平成19年度実施 経済産業省経済産業政策局産業施設課） その他研究開発項目 平成20年度 事前評価実施
	中間評価	革新的膜分離技術の開発 平成23年2月2日 自主中間評価実施 その他研究開発項目 平成23年7月12日 中間評価（分科会）実施
	事後評価	平成26年11月28日 事後評価（分科会）実施予定

Ⅲ. 研究開発成果について	事業全体の成果として、個々の研究開発項目の最終目標と成果及び達成度を下表に示す。			
		最終目標	成果	達成度
	革新的膜分離技術の開発（最終目標：平成 24 年度）			
	(1) RO 膜の開発	膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体として 50% 以上削減	従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体として 50% 以上削減	○
	(2) NF 膜の開発		外濾過支持膜へのポリアミド NF 膜の製膜法改良より、透過水量が従来の 2 倍以上の膜を開発、実生産ラインでの製造とモジュール化を行い、システムでの省エネ 50% を確認	○
	(3) 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発	分離膜の細孔計測技術を開発	0.5nm から 10nm のナノ細孔評価のための校正技術基準を確立するとともに、小型陽電子ビーム細孔測定装置及び膜評価用マニュアルを整備し、ユーザーのための RO/NF 膜評価共同利用設備を構築した	○
		標準化に向けた性能評価手法を開発	市販高分子系複合膜の細孔サイズ及び溶質分離性能の評価結果を比較することにより両者には相関があることを明らかにし、陽電子消滅法による細孔構造が分離特性を制御していることを世界で始めて実験的に検証	○
	省エネ型膜分離活性汚泥法技術 (MBR) の開発（最終目標：平成 25 年度）			
	(1) 担体添加型 MBR システムの開発	膜洗浄の曝気エネルギー等も含む MBR プロセス全体の消費エネルギーを 30% 以上削減	生物処理散気量 65%、膜面洗浄散気量 75% 削減の達成等により、システム全体で約 53% 削減	◎
	(2) 省エネ型 MBR 技術の開発		実証試験装置における運転結果より下水処理場（処理規模 4,200m ³ /d）における消費エネルギーを 43% 削減	◎
	有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発（最終目標：平成 25 年度）			
		汚泥処理に係るエネルギーを 80% 削減	めっき廃液や汚泥の再利用率向上、有用金属抽出率向上で汚泥処理に係るエネルギーを 80% 削減を達成	◎ (一部 △)
	高効率難分解性物質分解技術の開発（最終目標：平成 25 年度）			
	難分解性化学物質分解	難分解性化学物質分解に要するエネルギーを 50% 削減 (90% 削減に変更)	従来のオゾン＋生物処理に比べ 1,4-ジオキサン含有廃水処理の消費エネルギーを 90% 以上削減	◎
	新機能生物利用	窒素除去に要する曝気エネルギー等使用エネルギーを 50% 削減	窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として 56% 削減	◎
投稿論文	「査読付き」31 件、「その他」168 件			

	特 許	「出願済」 58 件（うち国際出願 17 件）
	その他の外部発表 （プレス発表等）	「展示会」 7 件、「新聞・雑誌等」 14 件
IV. 実用化、事業化に向けての見通し及び取り組みについて	<p>個々の研究開発項目の事業化の見通しを以下に示す。</p> <p>(1) RO膜の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・エレメント実証運転や商品企画を満たす製膜基本処方を確立し、生産機的设计・製作へとつなげることで、事業化を図る。適用分野は、中国や米国の下排水や家庭用上水、特に比較的高濃度の塩素が含まれるケースが多い中国の下排水で、今後の需要拡大が期待される。これから伸びていく分野を主体に事業化を進める。 <p>(2) NF膜の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・本開発は、浄水処理への適用を主眼としており、現状の 50%の省エネルギー化が達成できたことにより、既存の浄水処理よりも消費電力が安価となり、NF膜処理の普及が促進されると考えられる。 ・本研究で開発された革新的極超低圧NF膜は、国内外の水処理エンジニアリングメーカーを経由で最終ユーザー（各水道事業者等）に納入予定。また、製造は最終的には日東電工(株)滋賀事業所、ハイドロノーティクス社(米国)と日東上海(中国)の3ヶ所の生産拠点で製造を行なう予定。一方、販売については国内外合わせて 20 ヶ所の販売拠点から水処理エンジニアリングメーカーを通して最終ユーザーに納入予定。 <p>(3) 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・RO膜に加えて、NF膜評価のための照射エネルギー条件等の最適化により、細孔計測技術の確立を行い、従来は不可能だったRO膜、NF膜の細孔評価が可能となった。さらに細孔と分離性能との相関を明らかにしたことから、これにより、日本製の膜の技術的優位性が明確になるなど、膜の研究開発や評価への適用が進むと期待される。 <p>(4) 担体添加型MBRシステムの開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・本システム受け入れ先の顧客を様々な提案を通じて探索すると同時に、本プロジェクトで得られた、個別の要素技術（散気管、散気運転制御手法、反応槽構造等）についても外部に提案し、事業化につなげる予定。 ・個別要素技術に関しては、本プロジェクトがスコープとした中・大規模下水処理場向けのMBRだけでなく、広く事業展開を図る予定。 <p>(5) 省エネ型MBR技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・水需要の逼迫している中国等アジア・中東地域、水質規制強化や既設更新の需要が高い北米・欧州等地域に対して、本研究開発において開発した膜ユニット製品及び省エネ型MBRシステムを販売していく。 ・実用化に向けた具体的な取り組みとして、平成 23 年度に中国において膜ユニット製造及び下水EPC事業を行う合弁会社、及び下水、産廃向け膜ユニット販売事業を行う独資会社をそれぞれ設立し営業体制の構築、強化を図った。また平成 24 年度にはアジア地域向けに新たに水処理エンジニアリング会社を設立し、アジア地域でのエンジニアリング事業展開を加速させるとともに、今後は北米でもエンジニアリング事業を開始する予定である。 <p>(6) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・含浸抽出法によりメッキ液の5倍の長寿命化が可能となった。新抽出法（エマルションフロー）により無電解メッキ廃液から抽出率90%以上でニッケル回収できニッケルの再利用を可能とした。今後は、これらの技術により無電解メッキ業界を中心にメッキ液長寿命化装置、ニッケル回収装置および回収ニッケルを利用した無電解薬品販売の事業展開を図る。 ・沈殿法により有用金属含有汚泥から有用金属の80%以上を回収可能となり、電解析出法により純度90%以上のニッケルを回収することができた。本手法により生成した硫化ニッケル汚泥が市場に流通できることを確認しており、今後は、産廃業者等への本技術を利用した設備を事業展開する。 ・開発したフッ素吸着剤及び本吸着剤を利用したフッ素除去システムにてフッ素に関する新排水基準（8mg/L）、環境基準値（0.8mg/L）をクリアでき、排出汚泥中の吸着剤が再活性可能なことから汚泥排出量を大幅に削減できた。今後は、電気メッキ業、レアメタル製錬業等を対象にフッ素吸着剤と除去システムおよびメンテナンスを一括した事業 	

	<p>展開を図る。</p> <p>(7)難分解性化学物質分解</p> <ul style="list-style-type: none"> ・これまでに得られた1,4-ジオキサンの分解特性を基に、化学工場にて実排水を対象とした連続処理実験を行ってプロセスの最適化を図り、実規模装置の提案を行う。1,4-ジオキサン含有廃水を排出している化学工業等への事業化が期待される。 <p>(8)新機能生物利用</p> <ul style="list-style-type: none"> ・アナモックス菌の大量培養、実排水への適用検討と実証試験などを実施の後、早急に市場投入の予定である。窒素含有廃水の排出量の大きい事業所、中小規模の事業所ともに、最適システムを提案することで、様々な業種に適用が期待される。 	
<p>V. 基本計画に関する事項</p>	<p>作成時期</p>	<p>平成21年3月、制定。</p>
	<p>変更履歴</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・平成21年6月、補正予算対応改訂。 ・平成21年10月、平成21年度第一次補正予算の執行見直し（平成21年10月16日閣議決定）、補正予算対応採択決定等に伴う改訂 ・平成22年3月、文言の軽微な修正 ・平成23年3月、研究開発項目②の分離と、研究開発スキームの変更に伴う改訂。 ・平成23年7月、根拠法の改正による改訂。 ・平成24年9月、水処理関連の技術動向及び国内外の水資源等の市場動向・事業展開戦略に関する検討実施及び補足事項追記。 ・平成25年2月、根拠法の改正による改訂。

プロジェクト用語集

用語	説明
AOP処理	促進酸化処理（Advanced Oxidation Processes）の略語。
BOD	微生物電極法によるBOD測定。「2.7.1.2AOP処理、オゾン処理について」のみ使用。
BOD	上記以外はBOD ₅ の略語。JIS K0102 21,32.3:2008。
COD	CODMnの略語。JIS K0102 17:2008。
EDS測定	電子線を細く絞り試料上を走査しながら、各点から発生した特性X線をEDS（Energy-Dispersive-Spectroscopy）検出器に取り込むことにより、試料の組成分布の情報を得ること。
FISH法	特性の微生物の遺伝子を蛍光染色する方法
FT-IR	赤外分光法（Infrared Spectroscopy、略称IR）は、測定対象の物質に赤外線を照射し、透過（あるいは反射）光を分光することでスペクトルを得て、対象物の特性を知る方法で、分散型とフーリエ変換型（Fourier Transform）があり、後者をFT-IRという。
GPC測定	サイズ排除（溶質分子の大きさにより分離する）クロマトグラフィーの一方式。疎水性充てん剤と非水系(有機溶媒)移動相を用いて合成高分子の分子量分布測定を行う手法をGPC（Gel Permeation Chromatography：ゲル浸透クロマトグラフィー）と呼ぶ。
MBR	膜分離活性汚泥法（Membrane Bio Reactor）の略称。活性汚泥の反応槽内に膜ユニットを浸漬させ、微細な孔（0.1 μ m～0.4 μ m）を通して汚泥をろ過することで処理水を得る。標準活性汚泥法に比べ、施設がコンパクトで、高度な処理水が得られ、維持管理が容易となる。
MF	精密ろ過（microfiltration）のこと。0.01～数 μ m程度の微粒子及び微生物をろ過によって分離する方法で、この領域の分離膜をMF膜という。また、MBRには、通常MF膜が用いられる。
NF	ナノろ過（nanofiltration）のこと。NF膜は、UF膜とRO膜の中間の細孔径をもつ（細孔径 1-2 nm、分画分子量 200-1000）ことに加えて、膜素材表面に荷電を持つ膜を指

	す。すなわち、NF膜では細孔による分離（サイズ分離）と膜表面の荷電による静電的な分離効果が組み合わさって、その膜固有の阻止性能、透過性能を示す。
NMR スペクトル	核磁気共鳴（NMR : Nuclear Magnetic Resonance）は外部静磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象で、NMR装置を用いて得られたデータをNMRスペクトルという。
RO	逆浸透（Reverse Osmosis）のこと。水を通しイオンや塩類など水以外の不純物は透過しない。孔の大きさは概ね 2nm 以下。 （RO膜で塩類濃度の高い水と低い水を仕切ると、その浸透圧の差によって濃度の低い側から高い側へ水が抜けてゆくが、逆に濃度の高い側に外から浸透圧の差を超える圧力をかければ、水分子だけが濃度の高い側から低い側に抜ける。この現象を逆浸透という。）
TEM-EDX	エネルギー分散型X線分光法のこと。EDXは、電子線照射により発生する特性X線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う。多くの場合、SEMまたはTEMに付属している。尚、EDXはEDS（前出）とも呼ばれる。
UV硬化	光重合と呼ばれる化学反応で、UV光によってモノマーをポリマーに相変化させる技術。UV硬化材料は一般的に、モノマー、オリゴマー（プレポリマー）、光開始剤およびその他の添加剤で構成される。UV光の照射を受けると光開始剤が励起し、この励起エネルギーによって、モノマー（液体）がポリマー（固体）に転換する。
XRD分析	X線回折（XRD : X-ray diffraction）、すなわち、X線が結晶格子で回折を示す現象を利用して分析を行うこと。X線回折計を用いて、X線を結晶に照射し、特定方向にのみ回折したX線を検出して、結晶構造を反映したパターンを捕える。
亜硝酸型硝化	アンモニアを亜硝酸に酸化する生物反応。
アナモックス	アンモニアと亜硝酸を窒素ガスに変換する生物反応。嫌気性アンモニア酸化（ANAerobic Ammonium Oxidation）
イオン強度	水溶液の中に溶けている 1 種類のイオンまたは数種類のイオンの合計の示す挙動の強さをいう。これは溶けているイオン

	<p>の濃度と、イオンのもっている電荷の数に依存する。アメリカのルイスとランドルは、イオン強度 I を以下の式で定義。</p> $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ <p>ここで m は、質量（重量）モル濃度（mol/kg-溶媒）、z はイオンの電荷数で、全イオン種についての合計を求める。</p>
イオンコンプレックス	ポリカチオンとポリアニオンが静電的相互作用によって結合した複合体（ポリマー）。
イオンチャンネル構造	イオンを透過させる経路（チャンネル）を提供する細胞膜のタンパクをイオンチャンネルという。このような生体膜と同様の機能をもつ膜の構造のこと。
エマルションフロー装置	水相、有機相、あるいはこれら両方を微細液滴化して噴出させることで、良好な2液相混合の状態（エマルション）をつくりだすとともに、微細液滴の鉛直線速度を急激に変化させることで積極的に相分離を行う仕組みを持つ、新しいタイプの液液抽出装置。
官能基	物質の化学的属性或化学反応性に注目した原子団の分類で、それぞれの官能基は特有の物性或化学反応性を示す。すなわち、化学的な性質を化合物に与える原子群のこと。
ジオキサン	1,4-ジオキサンの略語。難分解性物質のひとつ。
支持膜	RO膜、NF膜の基板層（多孔質なのでスポンジ層とも呼ばれる）を構成する膜のこと。表面に分離機能を有するスキン層（分離活性層）と呼ばれる薄膜を形成させることで、RO膜、NF膜が作られる。
縮合反応	2つの官能基からそれぞれ1部分が分離し、それらが結合して小さな分子を形成して脱離し、それと同時に2つの官能基の残った部分同士でも結合が生成して新しい官能基が生成する形式の反応。
シランカップリング剤	シランカップリング剤は、有機物とケイ素から構成される化合物で、分子中に2種以上の異なった反応基を持っているため、通常では非常に結びつきにくい有機材料と無機材料を結ぶ仲介役としての働きがある。
シロキサン	ケイ素(Si)と酸素を骨格とする化合物で、Si-O-Si結合（シロキサン結合）を持つものの総称。

スキン層	RO膜、NF膜の表面の分離機能を有する薄膜部分のこと。 (分離活性層とも呼ばれる)
スピコーター	平滑な基材を高速回転させる事により遠心力で薄膜を構成する装置。
ターン	めっき液管理の目安となる数値。補充したニッケル量の合計が建浴時のニッケル量に等しくなった時を1ターンと呼ぶ。
担体	生物処理速度向上を目的として、ポリエチレングレコール等の材料により硝化細菌等の有用な菌体を封入固定化したもの
透過流束（フラックス）	膜のろ過性能を示す指標で、膜の単位面積あたりに透過する水の流量（単位時間あたりの容積あるいはモル）。
熱誘起相分離法	高分子溶液を高温で溶解し、それを冷却することにより、相分離を誘起して多孔構造の膜を作製する方法。高分子濃度、冷却方法を制御すると様々な形状（孔径）の膜が得られる。
ファウリング	原水に含まれる難溶性成分や高分子の溶質、コロイド、微小固形物などが膜に沈着して、透過流束を低下させる現象。特に、微生物が原因で発生するファウリングをバイオフィウリングという。
分離活性層	RO膜、NF膜の表面の分離機能を有する薄膜部分のこと。 (スキン層とも呼ばれる)
膜モジュール	膜エレメント（膜とその支持体および流路材などの部材を一体化したもの）をケーシングに収納したもの。
モルフォロジー制御	モルフォロジー（morphology）【形態学】とは、幾何学的形態および幾何学的性質を研究する結晶学の一分野。モルフォロジー制御は、機能材料（ポリマー）の持つ構造や、結晶化の状態を自在に制御することができる。
陽電子	陽電子（ポジトロン、positron）は、電子の反粒子。絶対量が電子と等しいプラスの電荷を持ち、電子と等しいあらゆる特徴（質量やスピン角運動量など）を持つ。
ラジカル重合	ラジカル（遊離基）反応によって行う重合。高重合の一形式で、重合体成長末端はラジカルである。イオン重合に対する語で遊離基重合ともいう。
励起光	基底状態から励起状態へ移すために“入れる”光のこと。一方、蛍光は、励起状態から元の状態（基底状態）に戻る際に“出てくる”光のこと。
レナードジョーンズ相相互作用	2つの分子間相互作用のポテンシャルエネルギーの式として使われている経験的なモデルの一つ。

I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

1.1 NEDO が関与することの意義

国内外における安全安心の高まり、水質規制強化、水循環利用、水処理施設の更新等により、上下水道・産業排水等の水処理の分野において、新技術の普及が見込まれている。しかし、これらは多くのエネルギーを必要とするため、大幅な省エネと水の循環利用を図るためには、革新的な材料及びプロセスを開発し、普及させることが急務である。

また、世界の淡水資源は、地域偏在性が極めて高く絶対量も限られており、今後、人口増加、経済成長、地球温暖化、都市化、水環境の汚染等により、世界的に水需給が逼迫し、水問題の顕在化が懸念されている。このような状況下で、世界における水ビジネスの市場は拡大すると見られているが、我が国の水関連産業は、世界の水処理膜の市場シェアが約6割を占めるなど、要素技術分野で強みを有するものの、水循環システムに対する運営・管理実績が乏しく、十分な収益、市場確保ができていないのが実情である。

このため、産学の科学的知見を結集して、省水型・環境調和型の水処理技術を開発して水循環システムを構築し、これを産業技術へ繋げていくことが必要となっている。産業技術政策および新エネルギー・省エネルギー政策の中核的実施機関であるNEDOが関与し、国家プロジェクトとしてこのような事業を推進する意義がある。

「省水型・環境調和型水循環プロジェクト」は、省エネルギー技術等の開発を積極的に推進することを目的とした「エネルギーイノベーションプログラム」、循環型産業システムの創造等の構築を目的とした「環境安心イノベーションプログラム」及び我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」の一環として実施する。「水循環要素技術研究開発」は、上記プロジェクトの研究開発項目①として位置づけられるものである。

省水型・環境調和型水循環プロジェクト

①水循環要素技術研究開発

- i) 革新的膜分離技術の開発
- ii) 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発
- iii) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発
- iv) 高効率難分解性物質分解技術の開発

②水資源管理技術研究開発

- i) 水資源管理技術の国内外への展開に向けた実証研究
- ii) 水資源管理技術の国内外への展開に向けた調査検討

図 I.1.1-1 省水型・環境調和型水循環プロジェクトの研究開発項目

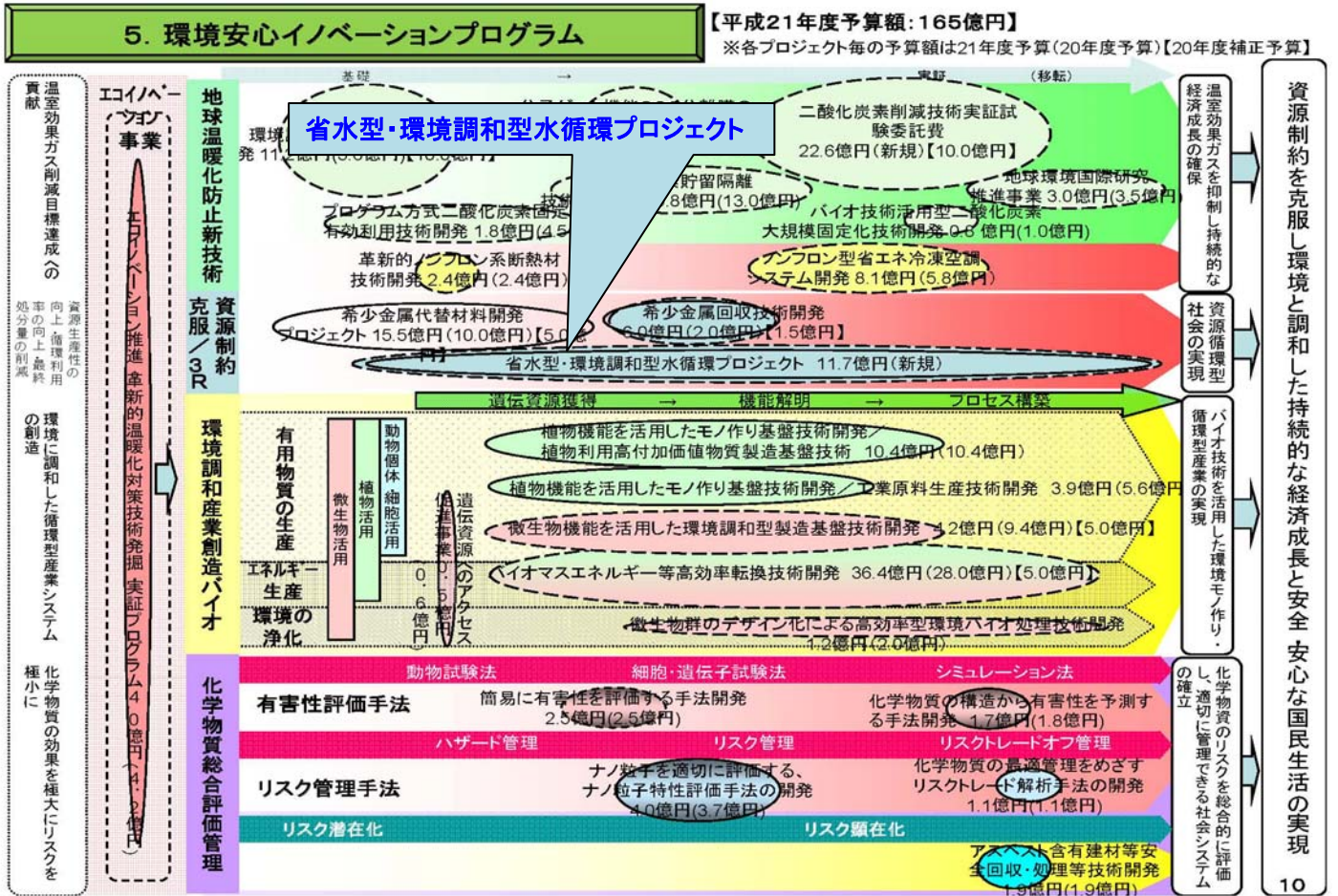


図 I.1.1-2 環境安心イノベーションプログラムでの位置づけ

技術戦略マップでは、3R分野の技術ロードマップに対応箇所がある。

技術区分大分類	技術区分小分類	3Rカテゴリ	対象物等	詳細技術	技術No.	重要テーマ	
水再生	省エネルギー型(省水型・環境調和型水循環)	リデュース	工場排水等	高効率難分解性物質分解技術	3R5063	③	
				省エネ型MBR技術	3R5064	③	
	ハイブリッド膜	リユース	濁質・溶解性物質(低濃度系)	革新的膜分離技術	3R5065	③	
				高機能微生物型MBR、RO膜型MBR	3R5066		
	資源・エネルギー生産	高付加価値資源化	リサイクル/再生利用*	有機系・栄養塩(高濃度系、バイオマス、汚泥)	吸着・酸化分解膜	3R5067	
					用途に応じた高流速膜システム設計	3R5068	
					低ファウリング膜システム	3R5069	
					高品質有機肥料(パチルス菌、白色腐朽菌)	RS070	②
					高機能植物・微生物活用(バイオフェーブル、エタノール製造)、デザインバイオマス	5071	②
					高純度窒素化合物・リン化合物回収	072	②
健康リスク低減	可逆的分離分離	イオン系(重金属等、無機イオン)	有機化学物質・生物・ウイルス	ビタミン、飼料、バイオポリマー等	073	②	
				微生物燃料電池	74	③	
				熱電素子、ヒートポンプ	75	③	
				選択的吸着材・選択的分離膜	6		
水環境負荷低減・修復	排出源対策	リデュース	有機系・栄養	金属バイオ	5		
				可逆的凝集剤・吸着剤	6		
水環境診断・リスク管理	モニタリング	化学物質	ユビキタセンシング	ウイルス分離膜	3R5087		
				毒性測定	3R5088		
				微生物状態	3R5089		
	制御	微生物・ウイルス検出	その他	迅速機器	濃度センサ	3R5090	
					迅速計測(微生物、ウイルス)	3R5091	
					物系解析	3R5092	
評価	高精度非接触計測	広域監視分散型	迅速機器	リモートセンシング	3R5093		
				リモートセンシング	3R5094		
				リモートセンシング	3R5095		
				有用金属・有害物質の分離・回収技術	3R5096		
				高速電気化学センサ	3R5097		

図 I.1.1-3 技術戦略マップでの位置づけ

1.2 実施の効果(費用対効果)

1.2.1 革新的膜分離技術

【事業開始当初】

(1) 省エネルギー効果

革新的膜分離技術は浄水施設での処理、工業用水の再生処理、海水淡水化施設、ビル等の排水・中水処理等に利用される。本プロジェクトで、所期の目標が達成されれば、大幅な省エネルギー化の効果が期待できる。ここでは、多くの導入量が見込まれる浄水処理施設での利用に限ってエネルギー削減効果を示す。

膜分離施設の普及数及び処理能力は、水質問題等から近年大幅に増加している。導入施設数は、実績に基づいて予測すると 2020 年には約 404 施設(16.5%)に増加する見込みである(浄水施設数: 2446 カ所*¹⁾)。この膜処理施設で現行膜を利用した場合と、開発膜を利用した場合の使用電力量を以下とすると、全造水量(155 億 m³/年*¹⁾)の 16.5%に現行膜に代わって本開発膜が利用されることによる省エネ効果は

15 万 kL/年 (2020 年) (成功率 100%)

となる。

表 I.1.2-1 現行膜および開発膜の使用電力量のシミュレーション

	使用電力量
前処理(砂ろ過) + 現行 NF 膜	0.46 kWh/m ³
前処理(砂ろ過) + 開発 NF 膜	0.23 kWh/m ³

(シミュレーション条件) 増水量 3456m³/日、回収率 75%、砂ろ過の 1m³ 当たり消費電力 0.13kWh/m³

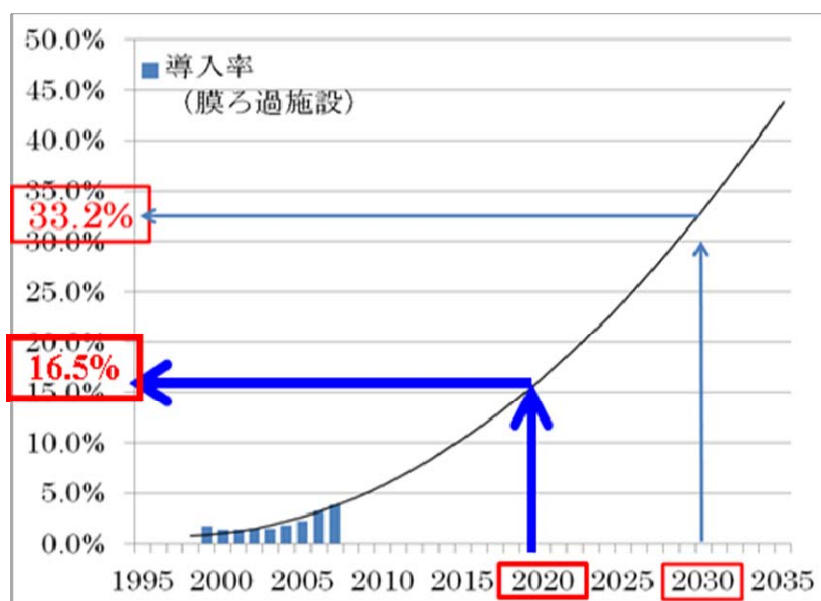


図 I.1.2-1 浄水処理施設への膜ろ過施設普及の予想

(2)市場創出

RO膜およびNF膜市場は、浄水処理、海水淡水化処理、下水や産業排水処理等に分かれており、調査会社の調査*²⁾によると2009年度の世界市場は549億円で、2015年度には1100億円(1020億円*³⁾)に拡大すると分析されている。このうち、国内市場と日系メーカーの海外売り上げは、2009年度に305億円、2015年度には650億円(525億円³⁾)となっている。

一方、委託先メーカーのヒアリングによると、本プロジェクトの開発技術の適用事業規模としては、RO膜に関しては、2020年度に世界市場で約100億円、NF膜についても同程度に達するものと見込んでいる。

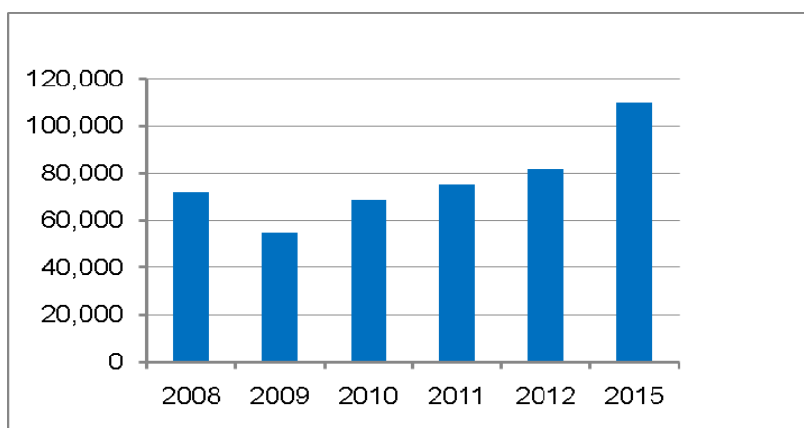


図 I . 1 . 2-2 水処理用膜 (RO/NF)の市場規模推移

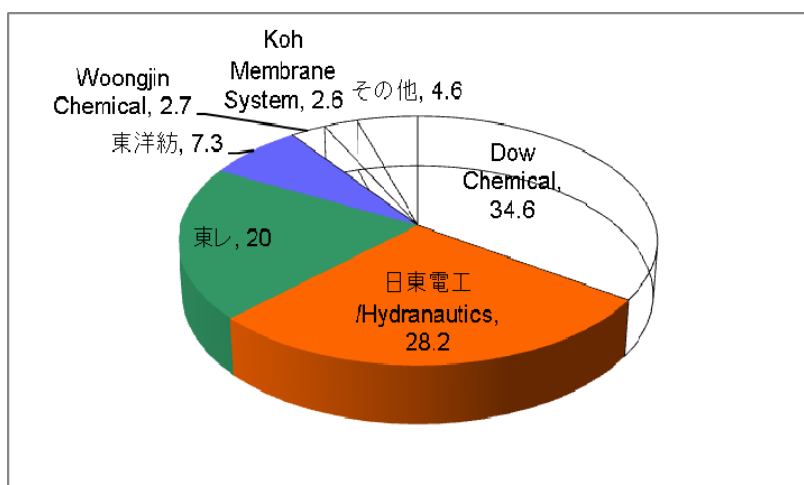


図 I . 1 . 2-3 水処理用膜 (RO/NF)のメーカーシェア (2009 年度)

【参考文献】

* 1) 出典：平成 20 年度水道統計

* 2) 富士経済株式会社；「高機能分離膜／フィルター関連技術・市場の全貌と将来

予想 2010」(2010 年 5 月 25 日)

- * 3) 富士経済株式会社;「高機能分離膜/フィルター関連技術・市場の全貌と将来
予想 2014」(2014 年 7 月 24 日)

【事業終了時点】

(1)省エネルギー効果

表流水処理を例にとると、従来、ファウリング対策等の前処理にかかる運転エネルギー0.40kWh/m³、RO膜運転のエネルギー0.33kWh/m³を要していたのに対し、本膜を用いて塩素添加により有機成分を分解させることで工程を簡略化し、かつ高透水化でポンプにかかるエネルギーを削減することで、プロセス全体の運転エネルギーを0.34kWh/m³にまで低減できると試算され、50%以上の省エネ化が期待できる。

また、新規極超低压NF膜は、現行NFに対しモジュールレベルで50%以上の省電力化を達成した。

(2)市場創出

RO膜の成果については、塩素による殺菌が必要な下水処理や有機成分の多い原水の処理等、これまでRO膜によっても処理が困難であった市場の創出が期待できる。

また、NF膜の成果については、以下の長期的かつ広範囲な視点での展開を目指す。

1) 浄水場向け高度処理用途への展開

浄水市場は、膜処理技術にとっては海水淡水化を除き未だ発展途上の段階にある。水道という根幹的な事業領域がゆえに、技術の浸透、拡大には今しばらくの時間を要すると思われるが、本プロジェクトでの成果を土台として、将来的な需要に貢献すべく、省エネ化実現の製品化とシステム提案を推進していく。

2) 浄水向けに限らず高透水化を軸としたその他用排水処理など、広範囲の展開の可能性も追求していく。

3) 成果として得られた高透水化製膜技術を既存製膜技術への応用として活用する。

1.2.2 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)の開発

【事業開始当初】

(1)省エネルギー効果

MBRは①工場排水、②生活排水(下水道)の両方を対象としており、それぞれの省エネの効果量を算定した。本事業では、現行MBR法に比べて全体で、3割のエネルギー削減を行うことで算定。各エネルギー原単位は以下のとおり。

表 I. 1.2-2 標準活性汚泥法とMBRのエネルギー原単位

	現状 (標準活性汚泥法)	現行MBR法	新規MBR法
工業排水	1.5 kWh/m ³	1.95 kWh/m ³	1.35 kWh/m ³
生活排水	0.5 kWh/m ³	0.78 kWh/m ³	0.46 kWh/m ³

2008～2015年に施設更新を迎えた処理場は、直ちに更新せず、本技術が普及される2015年に新技術のMBRを導入し、2015年以降に更新時期を迎える処理場は新技術のMBRが導入されると想定する。なお、工場排水については、処理実態から排水量の50%を有機性排水とし、無機性排水の処理に要するエネルギー原単位は標準活性汚泥法と同じと仮定した。また、施設の耐用年数は、工場排水については30年(減価償却資産の耐用年数等に関する省令)、生活排水については50年(地方公営企業法施行規則)とした。

これにより、2020年には工場排水は17%、生活排水は処理場全体の10%にMBRが導入されると想定した。

- ① 工場排水…全国の工業用水の再生水使用量を423億m³/年(H19日本の水資源より)として算出。
- ② 生活排水…全国の下水处理場での処理水量を141億m³/年(H16日本下水道協会調べ)として、工場排水と同様に算出。

以上より、消費エネルギー量は次表のとおり。

表 I. 1.2-3 現状と新規MBRを導入した場合の消費エネルギー

	現状 (標準活性汚泥法等)	新規MBRを導入した場合 (新規MBR+標準活性汚泥法)
工場排水	635 億 kWh/年	624 億 kWh/年
生活排水	71 億 kWh/年	70 億 kWh/年
合計	706 億 kWh/年 1780 万 kL/年	694 億 kWh/年 1750 万 kWh/年

よって省エネ効果は

30万kL/年(2020年) (成功率 100%)

となる。

(2)市場創出

MBR市場は、欧米を中心としたマーケットから中東やアジア地域に拡大しつつある。MBR用に使用される膜カートリッジ、膜ユニットの市場でみると調査会社の調査*²⁾によれば2009年度の世界市場は270億円で、2015年度には510億円に拡大すると分析されている。このうち、国内市場と日系メーカー(旭化成ケミカルズ/Pallを含む)の海外売り上げは、2009年度に100億円となっている。

一方、委託先メーカーのヒアリングによると、本プロジェクトの開発技術の適用事業規模としては、2015年度に世界市場で約100億円程度に達するものと見込んでいる。

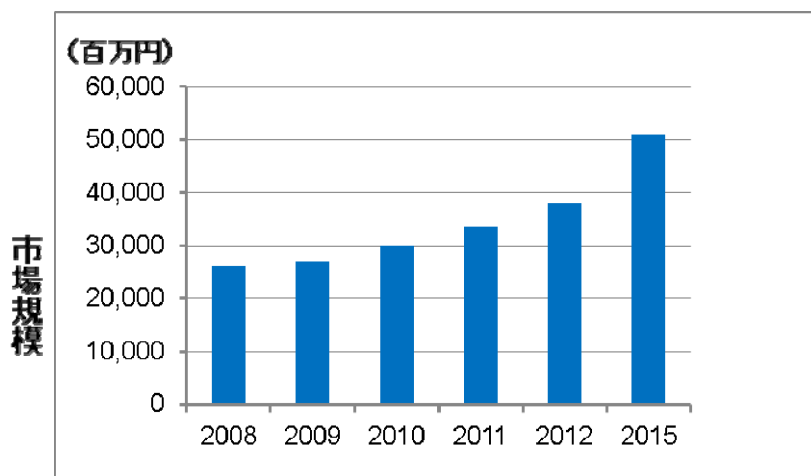


図 I. 1. 2-4 MBR用膜カートリッジ、膜ユニットの市場規模推移

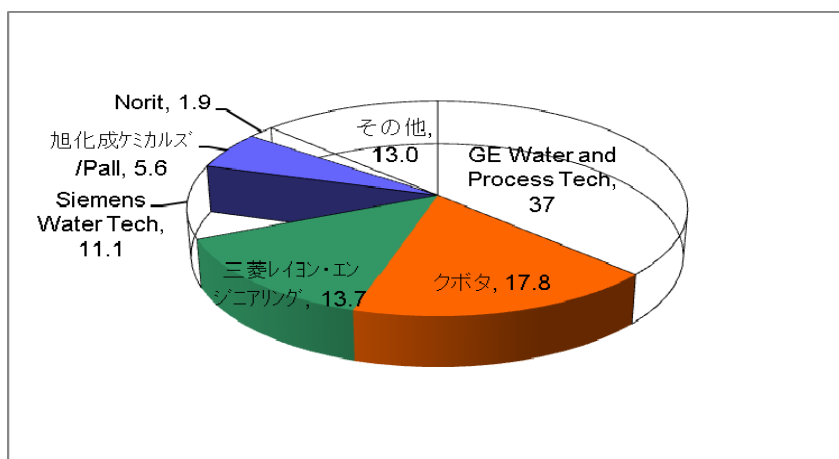


図 I. 1. 2-5 MBR用膜カートリッジ、膜ユニットのメーカーシェア (2009年度)

【事業終了時点】

(1) 省エネルギー効果

MBRは①工場排水、②生活排水（下水道）の両方を対象としており、それぞれの省エネルギーの効果量を算定した。本事業では、現行MBR法に比べ、全体として30%のエネルギー削減を行うものとして省エネルギーの効果量を算定した。各エネルギー原単位は以下のとおりである。

表 I. 1. 2-4 標準活性汚泥法とMBRのエネルギー原単位

	現状 (標準活性汚泥法)	現行MBR法	新規MBR法
工業排水	1.5 kWh/m ³	1.95 kWh/m ³	1.35 kWh/m ³
生活排水	0.5 kWh/m ³	0.78 kWh/m ³	0.46 kWh/m ³

省エネルギーの効果量の算定では、2008～2015年に施設更新を迎えた処理場は、直ちに更新せず、本技術が普及される2015年に新技術のMBRを導入し、2015年以降に更新時期を迎える処理場は新技術のMBRが導入されると想定する。なお、工場排水については、処理実態から排水量の50%を有機性排水とし、無機性排水の処理に要するエネルギー原単位は標準活性汚泥法と同じと仮定した。また、施設の耐用年数は工場排水については30年(減価償却資産の耐用年数等に関する省令)、生活排水については50年(地方公営企業法施行規則)とした。

これにより、2020年には工場排水は17%、生活排水は処理場全体の10%にMBRが導入されると想定した。

- ① 工場排水…全国の工業用水の再生水使用量を393億 m³/年 (H25 日本水資源より)として算出した。
- ② 生活排水…全国の下水処理場での処理水量を148億 m³/年 (H23 日本下水道協会調べ)として、工場排水と同様に算出した。

以上より、消費エネルギー量は次表のとおりとなった。

表 I. 1.2-5 現状と新規MBRを導入した場合の消費エネルギー

	現状 (標準活性汚泥法等)	新規MBRを導入した場合 (新規MBR+標準活性汚泥法)
工場排水	590 億 kWh/年	579 億 kWh/年
生活排水	74 億 kWh/年	73 億 kWh/年
合計	664 億 kWh/年 1674 万 kL/年	652 億 kWh/年 1644 万 kWh/年

上記より省エネルギー効果は

30万 kL/年 (2020年) (成功率 100%)

となる。

(2)市場創出

MBR市場は、欧米を中心としたマーケットから中東やアジア地域に拡大しつつある。MBR用に使用される膜カートリッジ、膜ユニットの市場でみると調査会社の調査によれば2011年度の世界市場は335億円で、2015年度には470億円に拡大すると分析されている(年成長率8.8%)。このうち、日系メーカーの売り上げは、2009年度に121億円となっている。

一方、委託先メーカーのヒアリングによると、本プロジェクトの開発技術の適用事業規模としては、2015年度に世界市場で約100億円程度に達するものと見込んでいる。

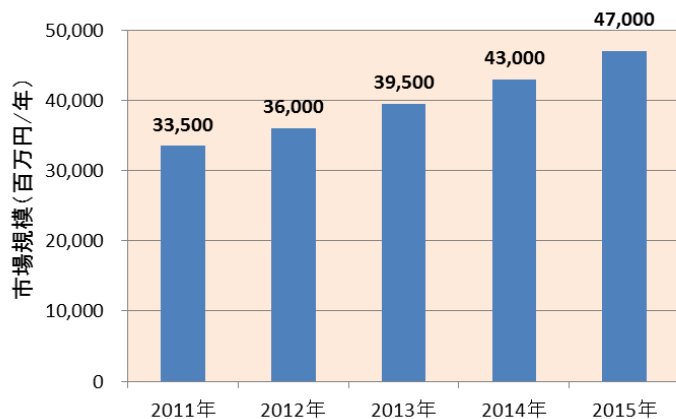


図 I . 1.2-6 MBR用膜カートリッジ、膜ユニットの市場規模推移

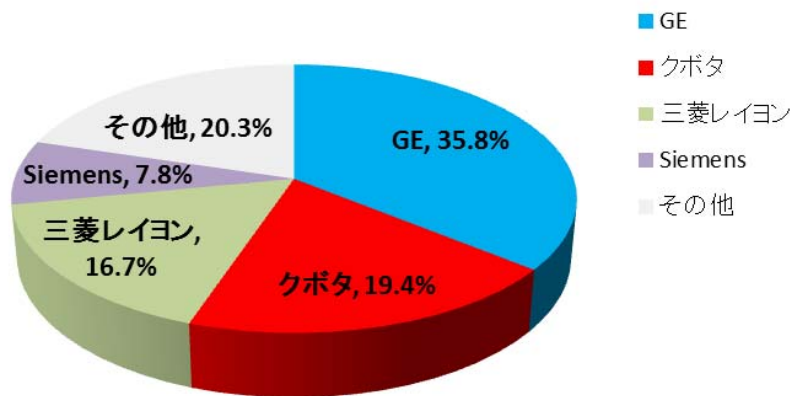


図 I . 1.2-7 MBR用膜カートリッジ、膜ユニットのメーカーシェア(2011年度)

1.2.3 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

【事業開始当初】

(1) 省エネルギー効果

本技術開発はめっき、エッチング等の表面処理工程等から排出される廃液を対象に、排出抑制、有用金属の回収、有害物の除去を行い、従来の汚泥処理に要していたエネルギーの8割削減を目標としている。

1) 汚泥の焼却処理に係るエネルギーの削減

本技術が適用可能な業種（鉄鋼業、非鉄金属製造業、金属製品業等）からの汚泥発生量は、15,178 千 t/年（産業廃棄物排出・処理状況調査（環境省））であり 2020 年までには、製造プロセスの改良などによる有害物質・有用金属利用の削減の産業界の環境負

荷低減努力により、対象となる汚泥がこの 90%に減少されると想定する。

研究開発終了後から 2020 年までの普及率はメーカーヒアリングの結果 10%とすると、本技術開発により削減される汚泥（15,178 千 t/年×0.9（汚泥減少）×削減目標 80%×普及率 10%）の加熱・乾燥に係るエネルギーは

5.2 万 kL/年（2020 年）（成功率 100%）

となる。

2) 汚泥の輸送エネルギーの削減

一方、汚泥輸送に係るガソリン等の燃料発熱量は、汚泥 1t あたり、0.237GJ/t（自動車輸送統計年報及び一般及び産業廃棄物処理事業実態調査の結果より算出）であり、この汚泥の輸送に係わる燃焼発熱量は、エネルギー効率向上により、2020 年までには 72%に削減されると想定（長期エネルギー需給見通し（再計算）（エネ庁）より推定）すると、本技術開発により削減される汚泥の輸送に係るエネルギーは、

0.5 万 kL/年（2020 年）（成功率 100%）

となる。

以上 1) および 2) により、本開発項目による省エネ効果は、

5.7 万 kL/年（2020 年）（成功率 100%）

となる。

(2) 市場創出

現在廃棄されている汚泥を処理する新しい市場の創出となるため、効果の予想が困難であるが、事業化を想定しているメーカーヒアリングの結果では、低濃度排水処理の国内市場は 2020 年度には 100 億円になると想定されている。

【事業終了時点】

(1) 省エネルギー効果

【事業開始当初】と同じ

(2) 市場創出

抽出では、新抽出装置による「リサイクル設備・薬品販売」の新市場が創出される。その市場規模は、無電解ニッケルめっき業界での以下の予測値による試算では、7～14 億円。めっき業界以外のリサイクル分野へ応用展開された場合は、その倍の 14～28 億円と予測できる。

※試算例 A 無電解ニッケルめっき液の年間廃棄量；23,000t

B リサイクル設備・薬品販売価格；1500 万円

C 設備処理能力；120～240t/年

D 設備導入割合；50%

リサイクル設備・薬品販売の新市場 = ((A×D) / C) × B = 7～14 億円

一方、企業ヒアリングによると、有用金属回収（抽出含む）では、メッキ業界や無電解ニッケルメッキ業界における廃液からのニッケル回収装置や無電解メッキ薬品販売、また産業廃棄物業における金属回収設備販売で 75 億円の市場規模が予想される。有害物質分離回収では、電気メッキ業、電子部品製造業、都市ゴミ焼却業でのフッ素除去装置販売や表面加工業でのほう素吸着回収装置販売で 155 億円の市場が予想される。したがって、有用金属回収・有害物質分離回収技術適用分野では、230 億円程度の市場規模が期待できる。

1.2.4 難分解性物質分解技術の開発(難分解性化学物質分解)

【事業開始当初】

(1)省エネルギー効果

本技術開発では、促進酸化処理と生物処理等を組合せた難分解性化学物質分解システムを構築し、従来の処理法に比べて、使用エネルギー 5 割の削減を目標とする。本研究計画時、従来処理については、オゾン処理または活性炭吸着法が考えられた。しかしながらオゾン処理は定量的な知見がないために吸着性能が悪い活性炭にて排水処理を行う場合に対するエネルギー削減効果を算出した。

難分解性化学物質を 10kg/日以上排出する業種（石油化学、紙、鉄鋼、表面処理等）からの総排出量は 5,549 百万 m³/年（工業統計調査）である。2020 年までには、製造プロセスの改良などによる有害物質・有用金属利用の削減の産業界の環境負荷低減努力により、対象となる工場排水が更にこの 90%に減少されると想定する。

現行技術での一般的な排水でのエネルギー消費は 5kWh/m³ であり、この値は 2020 年までには 4.5kWh/m³ に削減されると推定した。研究開発終了後から 2020 年までの普及率はメーカーヒアリングの結果 7%とすると、省エネルギー効果は、19.8 万 kL/年（2020 年）（成功率 100%）となる。

(2)市場創出

メーカーヒアリングの結果では、化学工業の水質汚濁防止装置の市場は、現状の 30 億円程度から 2020 年度には 170 億円に拡大すると想定されている。

【事業終了時点】

(1)省エネルギー効果

本研究のはじめに、オゾン処理によるジオキサン低減試験を実施し定量的に把握できたため、従来処理を活性炭吸着からオゾン+生物処理に変更した。それに対する省エネルギー効果は、265.8 万 kL/年となる。

本研究で、オゾンによるジオキサンの低減が定量的に把握できた段階での試算より、

ジオキサンを低減する従来技術をオゾン＋生物処理とし、そのエネルギーは 33.2kWh/m³ であり、研究成果により処理技術を AOP＋生物処理を採用することで、そのエネルギーは 7.47kWh/m³ となる。さらに発見したジオキサン分解菌の採用により MBR（ジオキサン分解菌）＋AOP 処理を採用すればそのエネルギーは 2.2kWh/m³ となる。

実証試験結果より、従来処理を AOP＋生物処理に変更し、最終提案処理技術は、MBR＋AOP 処理であり、そのエネルギーはプロセス全体として AOP＋生物処理に対して 60%の省エネとなった。

即ち、当初のエネルギーは 33.2kWh/m³ に対し、2.96kWh/m³ となる。

(2)市場創出

メーカーヒアリングの結果、生産工程の変更によりジオキサンの排出自体を抑制、燃焼にて処理、場合によっては系外への移動による処理が 3 割程度である。そのため、事業当初 170 億円に拡大すると想定していたが、117 億円程度となると考える。

1.2.5 難分解性物質分解技術の開発(新機能生物利用)

(1)省エネルギー効果

本技術開発では、脱窒工程が短縮できるアナモックス菌を活用した高効率な廃水中の窒素処理技術を開発し、曝気エネルギーの削減及び汚泥発生量の削減により、従来法に比べて、5割の削減を目標としている。

本技術が適用可能と想定される業種は、窒素排出が多い（窒素排出が 10t/日以上）、石油化学工業、鉄鋼業、紙パルプ製造業等であり、これらの業種からの排水量は、5,384 百万 m³/年である。2020 年までには、生産プロセスの改良など産業界の環境負荷低減努力により、窒素含有排水が 90%に減少されると想定する。研究開発終了後から 2020 年までの普及率は 15%とする。

1)排水処理における硝化脱窒処理時の曝気動力の削減効果

本技術による、曝気動力の削減目標は、従来法に比べ 5 割減である。従来法における曝気動力の電力使用原単位は、現状 1kWh/m³ であり、このエネルギー消費は、エネルギー効率向上により、2020 年には 90%に削減されると推定する。

よって、曝気動力の削減による省エネ効果は、

8.2 万 kL/年（2020 年）（成功率 100%）

2)汚泥発生量の削減によるエネルギーの削減効果

(a)汚泥の焼却処理に係るエネルギーの削減

本技術による、汚泥発生量の削減目標は、従来法に比べ 8 割減である。本技術が適用可能な業種からの汚泥発生量は、59,498 千 t/年（産業廃棄物排出・処理状況調査（環

境省)) であり、2020 年までには、生産プロセスの改良など産業界の環境負荷低減努力により、これが 90%に減少されると想定する。現状に於いては汚泥は効率的な削減(減量)が出来ないため、当該業種において堆肥や土地改良材、セメント原料として約 60%が再利用されている。本技術では汚泥の削減目標は 80%であり、このため、本技術の汚泥量削減効果は 20%となる。

よって、汚泥の焼却処理に係るエネルギーの削減による省エネ効果は、

7.7 万 kL/年 (2020 年) (成功率 100%)

である。

(b)汚泥の輸送エネルギーの削減

前述の通り汚泥輸送に係るガソリン等の燃料発熱量は、汚泥 1 t あたり、0.237GJ/t であり同様に、2020 年までには 72%に削減されると想定する。

よって、汚泥発生量の削減による省エネ効果は、

0.7 万 kL/年 (2020 年) (成功率 100%)

上記 1)~2)より、本技術開発による省エネ効果量は以下のとおり。

16.7 万 kL/年 (2020 年) (成功率 100%)

(2)市場創出

メーカーヒアリングの結果では、表面処理業、金属製品・機械機器製造業、医薬品化学工業、電気めっき業、無機化学工業、畜産などの分野に導入をはかり、2020 年度には 220 億円程度の市場になると想定されている。

表 I.1.2-4 各開発項目の省エネ効果

開発項目	適用対象	性能	導入率 (2020 年度)	省エネ効果
革新的膜分離技術の開発	上下水道、工業用水再生、海水淡水化、排水・中水処理	50%エネルギー削減	17%	15 万 kL/年
省エネ MBR の開発	工場排水(有機系)処理／生活排水処理	30%エネルギー削減	17%／10%	30 万 kL/年
有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発	鉄鋼、非鉄金属等工場汚泥処理	汚泥 80%削減	10%	6 万 kL/年
高効率難分解性物質分解技術の開発	石油化学、表面処理等難分解性化学物質含有排水処理	90%エネルギー削減	7%	20 万 kL/年
	金属製品製造、表面処理等窒素含有排水処理	50%エネルギー削減	15%	17 万 kL/年
合計				88 万 kL/年

2. 事業の背景・目的・位置づけ

国内外における安全安心の高まり、水質規制強化、水循環利用、水処理施設の更新等により、上下水道・産業排水等の水処理の分野において、新技術の普及が見込まれている。しかし、これらは多くのエネルギーを必要とするため、大幅な省エネと水の循環利用を図るためには、革新的な材料及びプロセスを開発し、普及させることが急務である。

また、世界の淡水資源は、地域偏在性が極めて高く絶対量も限られており、今後、人口増加、経済成長、地球温暖化、都市化、水環境の汚染等により、世界的に水需給が逼迫し、水問題の顕在化が懸念されている。このような状況下で、世界における水ビジネスの市場は拡大すると見られているが、我が国の水関連産業は、世界の水処理膜の市場シェアが約6割を占めるなど、要素技術分野で強みを有するものの、水循環システムに対する運営・管理実績が乏しく、十分な収益、市場確保ができていないのが実情である。このため、産学の科学的知見を結集して、省水型・環境調和型の水処理技術を開発して水循環システムを構築し、これを産業技術へ繋げていくことが必要となっている。

本事業では、我が国が強みを有する水処理膜の技術を始めとした水処理技術をさらに強化し、これを世界の水ビジネスに繋げてゆくための技術開発を推進する。

具体的には、下記4項目の研究開発項目を実施する。

i) 革新的膜分離技術の開発

河川水などの浄化工程における微量の有害物質、微生物等の除去に係る水処理技術のうち分離膜方式による高効率（省エネ）な分離膜を開発する。

ii) 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発

既存のMBRの曝気エネルギー量の抑制を図るため、閉塞しにくい膜およびトータルシステムの研究開発により省エネ型MBRを開発する。

iii) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

廃液等から有用金属の回収・再利用、有害物質の選択抽出除去・分離、汚泥廃棄物の削減等が可能となる革新的な材料、プロセスを開発する。

iv) 高効率難分解性物質分解技術の開発

窒素除去が可能な微生物等による水処理・再生や難分解性物質等の物理化学的分解除去等の要素技術について、従来法に比べ省エネ型の分離処理等が可能な革新的なプロセスを開発する。

2.1 革新的膜分離技術の開発

国内外における安全安心の高まり、水質規制強化、水循環利用、水処理施設の更新等により、上下水道・産業排水等の水処理の分野において、新技術の普及が見込まれている。しかし、これらは多くのエネルギーを必要とするため、大幅な省エネと水の循環利用を図るためには、革新的な材料及びプロセスを開発し、普及させることが急務である。

産業革命以降の急激な人口増加と工業化によって、水資源の不足と水質悪化が進んだため、砂ろ過や凝集剤、微生物を利用して水処理を行ってきた。しかし、近年はこのような従来の浄化技術では水源の確保が間に合わなくなり、高速で高品質な水が得られる「膜利用水処理技術」が注目されるようになった。

水処理用の分離膜は平均孔径と分離対象によって逆浸透（RO）膜、ナノろ過（NF）膜、限外ろ過（UF）膜および精密ろ過（MF）膜に分類される。これらの中で、水中のイオンやマイクロポリマー（農薬、薬理活性物質、トリハロメタン、環境ホルモンなど）など最も小さな物質を除去できるRO膜やNF膜は、既に水処理技術として重要なものとなっており、海水淡水化や河川・湖沼水からの飲料水製造、生活排水・工場排水の再利用などにおいて実用化されている。しかしながらRO膜やNF膜による分離システムには次の課題がある。

- ①原水を加圧し、分離膜を通過させる過程で、大量のエネルギーを消費すること
- ②従来の膜素材が、殺菌や洗浄に用いる薬品への耐久性が低いこと
- ③前処理工程にも多くのエネルギーを消費すること

今後の水質に係る安全・安心への要請の高まりや新たな水資源確保などへ対応するために、これらの課題を解決できる革新的な省エネルギー型の水処理分離膜技術の開発が望まれている。

本開発項目では、海水淡水化、表流水・地下水の利用および生活排水・工場排水の再利用に適用できる、新素材によるRO膜およびNF膜技術、膜モジュール技術および膜システム技術の統合による省エネルギー型の水処理分離膜技術の開発を行う。

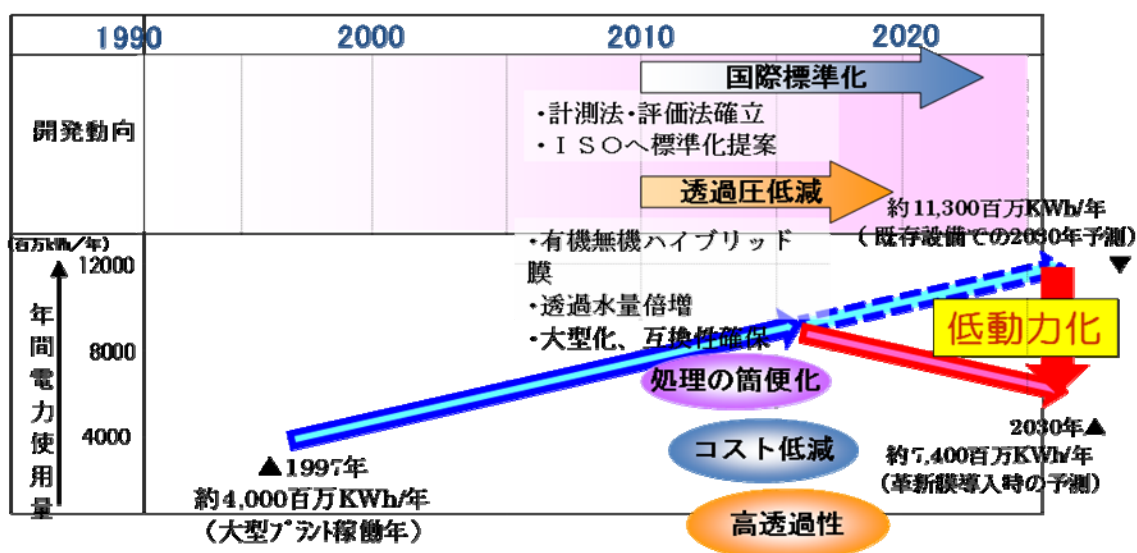


図 I. 2. 1-1 革新的膜分離技術の研究開発動向

2.2 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発

膜分離活性汚泥法 (MBR) は、生物処理と膜処理を組み合わせた方法であり、従来の生物処理 (標準活性汚泥法など) に比べて再生水の品質を向上できるとともに、沈殿槽等が不要になるため設置スペースをコンパクトにできるという特長がある。このため、欧米を中心に導入が進んでおり、国内においても中規模以下の下水・産業廃水処理に使われている。さらに、近年は、水不足が深刻な、中東や、中国を始めとしたアジア地域へと導入が拡大されつつある。

しかしながら、膜の閉塞を抑えるための膜洗浄および生物処理の曝気に要するエネルギーが大きいため運用コストが大きいことが広範囲な普及への障害となっている。

このため、本研究項目では、従来のMBRの曝気エネルギー量の削減を図るために、閉塞しにくい膜およびトータルシステムの研究開発により省エネ型MBRを開発する。

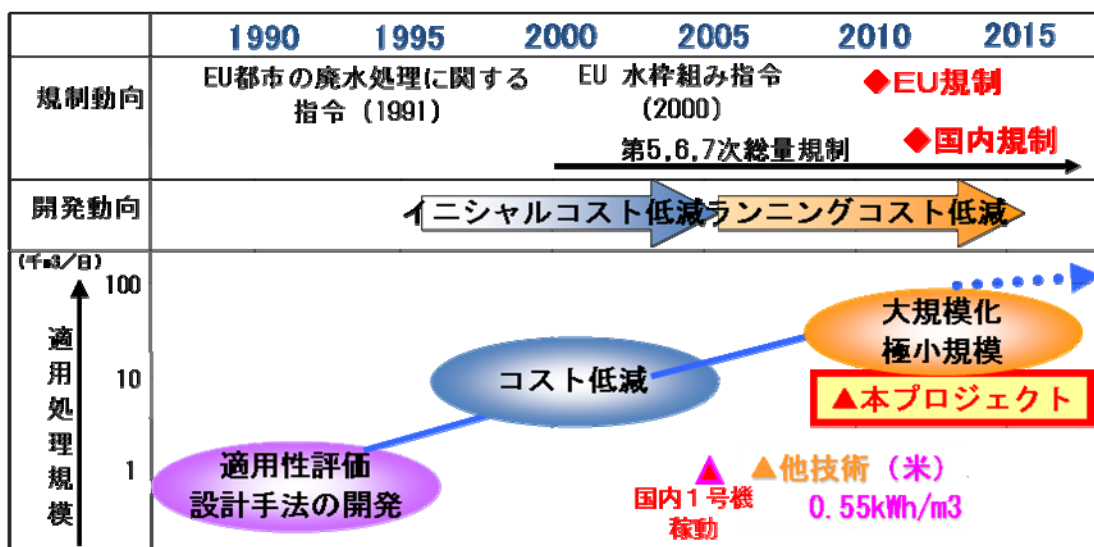


図 I. 2. 2-1 MBRの研究開発動向

2.3 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

めっき、エッチング等の表面処理工程等から排出される廃液は現在、沈殿法によって処理されているが、発生する汚泥に有害物等が残されており、そのほとんどは廃棄されている。また、多量に発生する汚泥を乾燥させてから廃棄しなければいけないため、大量のエネルギーを消費することが重大な問題となっている。

本技術開発はめっき、エッチング等の表面処理工程等から排出される廃液を対象に、排出抑制、有価金属の回収、有害物の除去を行い、従来の汚泥処理に要していたエネルギーの8割削減を目標としている。

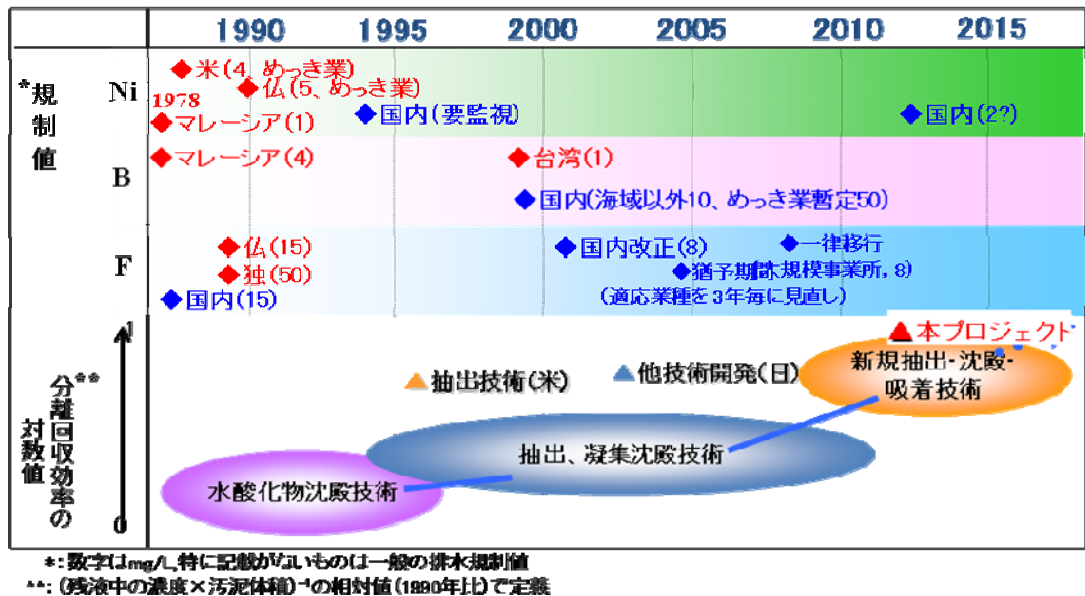
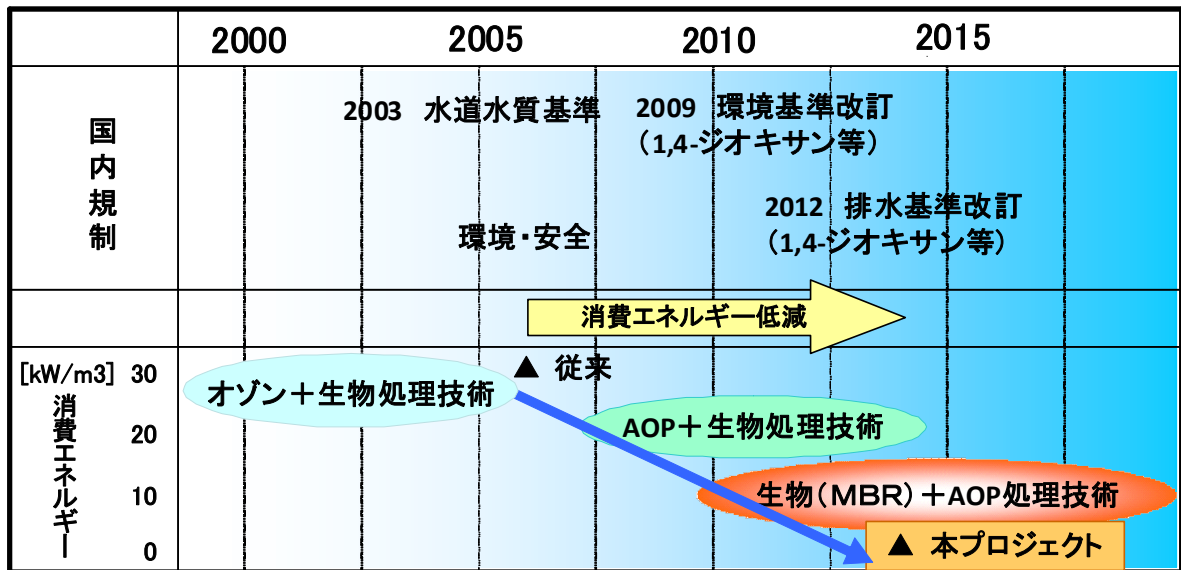


図 I. 2. 3-1 有用金属回収・有害物質の除去の研究開発動向

2.4 高効率難分解性物質分解技術の開発

1, 4-ジオキサン等を始めとした各種の難分解性化学物質が製造され、適切な処理が行われないまま環境中に排出されており、排出先環境の汚染、健康への影響が懸念されている。難分解性化学物質は無害化技術が確立されておらず、活性炭吸着等の既存技術では除去できないため、処理技術の開発・確立が急務になっている。一方、オゾン処理によれば、これら難分解性化学物質の分解が可能であるが、イニシャルコストが大きいことおよび、多大なエネルギーを消費するため、普及に至っていない。本技術開発では、AOP処理と生物処理等を組合せた難分解性化学物質分解システムを構築し、従来の処理法に比べて、使用エネルギー5割の削減を目標とする。



	従来	目標 (事業開始)	目標 (中間報告後)
消費エネルギー [kWh/m³]	33.2	16.6	3.3

図 I . 2 . 4-1 難分解性化学物質分解の研究開発動向

廃水中の窒素処理は必要不可欠なものであるが、従来法（硝化・脱窒法）では、多量のメタノール添加や汚泥処分、また、処理時間を長くとらなければならないため膨大な曝気エネルギーが必要であった。しかし21世紀に入り、短時間で脱窒できるアナモックス反応が発見され、さらにその反応を起こすアナモックス菌が発見された。本技術開発では、脱窒工程が短縮できるアナモックス菌を活用した高効率な廃水中の窒素処理技術を開発し、曝気エネルギーの削減及び汚泥発生量の削減により、従来法に比べて、5割の削減を目標としている。

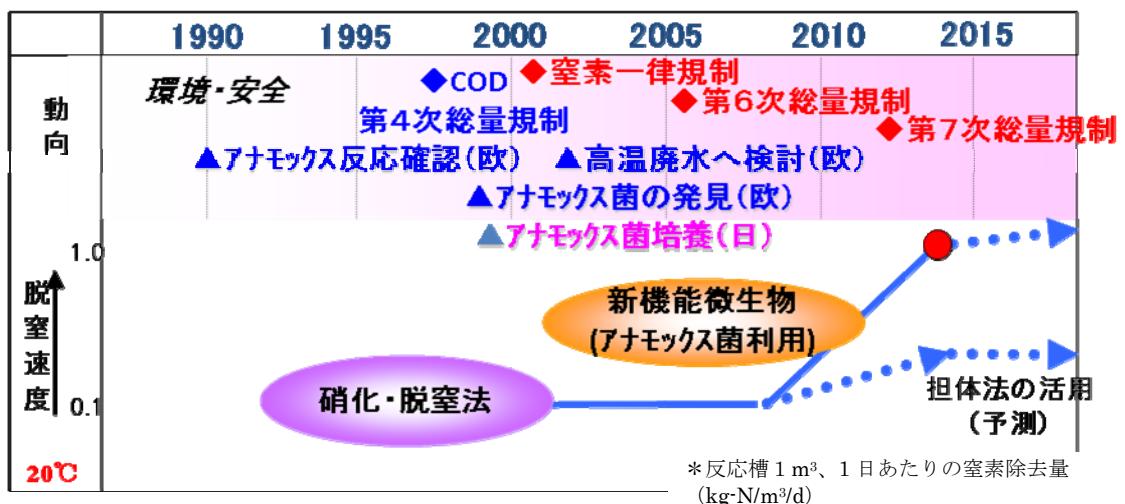


図 I . 2 . 4-2 窒素除去（新機能生物利用）の研究開発動向

Ⅱ. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

1.1 事業の目標

本事業においては、水処理における要素技術を強化するとともに、国内外の技術動向、現地ニーズ等を勘案し、従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、エネルギーの削減を図る。なお、具体的研究開発目標については、下記のとおり研究開発項目毎に設定している。

1.2 研究開発項目毎の詳細な目標

1.2.1 RO膜の開発

[中間目標（平成22年度）]

・新素材を用いた膜形成（A4判）が可能な分離膜形成技術およびモジュール化技術を確立する。

[最終目標（平成24年度）]

・従来法に比べ、処理性能を維持・向上し、プロセス全体として膜透過加圧エネルギー等を50%以上削減する。

[目標設定の根拠]

現在、水質に係る安全安心への要請が高まっており、今後さらに悪化する原水質や新たな水資源確保へ対応するためには、膜利用水処理技術がすでに必須の技術となっている。しかしながらRO膜やNF膜による水処理システムには、①原水を加圧し、分離膜を通過させる過程で、多量のエネルギーを消費すること、②従来の膜素材が、殺菌や洗浄に用いる薬品への耐久性が低いこと、③前処理工程にも多くのエネルギーを消費すること、といった課題を抱えている。このため従来のシステムでは、RO膜やNF膜による水処理システムの導入を進めていくに従って、必要なエネルギーがますます増大することになる。この課題を解決するためには既存の膜素材や分離システムでは限界がある。そこで、エネルギー消費量を50%以上削減するプロセスを確立すれば、全浄水施設に膜分離装置が普及する2030年頃において、現在と同等のエネルギー消費量で処理が可能になる。

1.2.2 NF膜の開発

[中間目標（平成22年度）]

・新素材を用いた膜形成（A4判）が可能な分離膜形成技術およびモジュール化技

術を確立する。

[最終目標（平成24年度）]

・NF膜モジュールの最適構造設計や運転上のソフト的な知見の組み合わせにより、具体的には膜・膜モジュール汚染による性能低下を極限まで抑制し、かつ膜・膜モジュールの洗浄による性能回復の効率を高めることにより、ライフタイムトータルでの平均膜消費エネルギーを50%削減する。

[目標設定の根拠]

本プロジェクトの研究開発分野は「表流水等処理用のNF膜の開発」である。表流水等のNF膜による処理は、原水中に存在する微量のマイクロポリマーである農薬や薬理活性物質、トリハロメタン、環境ホルモンなどの除去がその目的となっている。特に従来よりも高い透水性を有するNF膜素材の開発をおこなうことにより、より低い運転圧力で膜システムの運転を可能にし、表流水等から浄化された飲料水や用水などの使用可能な水を得るために必要なエネルギーの低減を実現することを目的とする。造水用の膜システムの所要エネルギーの内訳はその構成や原水性状にも大きく依存するが、一般に膜部分のポンプ動力に要するエネルギーがその大部分を占める。したがって膜を通して不純物を含有した原水から一定量の透過水を得るために必要な圧力を低減することが可能になればシステム全体のエネルギー低減に大きく寄与することが期待できる。

本プロジェクトの目標は、平成22年度後半の中間目標として対現行膜製品・技術における浄水処理の膜消費エネルギー20%減を主として新規NF膜の極超低压化によって初期値ベースで実現し、さらに平成24年度の最終目標としてNF膜モジュールの最適構造設計や運転上のソフト的な知見の組み合わせにより、ライフタイムトータルの安定運転性を加味した形で平均膜消費エネルギー50%減を実現することである。この目標の実現により、前処理(砂濾過)＋現行NF膜の造水の電力使用量試算 0.46kWh/m³に対して、前処理(砂濾過)＋革新的極超低压NF膜の造水の電力使用量試算は0.23kWh/m³となる。この結果、浄水の分野において、現在の給水量1m³当りの使用電力量である0.37kWh/m³を下回ることから、高度処理技術であるNF膜法の導入を円滑にし、老朽化している設備の更新への活性化が期待できる。

1.2.3 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発

[中間目標（平成22年度）]

- ・陽電子消滅法によるナノ細孔の高信頼性計測技術の開発
- ・0.5nmから1.0nmのナノ細孔評価のための低速陽電子消滅法の校正技術基準の確立
- ・市販のRO膜、NF膜の性能測定による評価手法の検討
- ・RO膜の膜性能評価に用いる評価物質の選定

[最終目標（平成24年度）]

- ・分離膜中の0.5nmから10nmのナノ細孔への陽電子消滅法の適用
- ・陽電子消滅法によるナノ細孔計測値と分離特性の相関関係の解明
- ・RO膜、NF膜の膜性能評価手法の指針の作成
（RO膜、NF膜の膜性能評価を行う上で必要な評価物質の選定）
- ・当該プロジェクトで開発したRO膜、NF膜の総合評価

[目標設定の根拠]

分離膜の性能指標の一般的定義では、分離活性層中の細孔の大きさについて1nmを基準に、それより小さく、イオンや塩類を阻止し、水分子だけを透過させる膜をRO膜、また、それより大きく数nm程度より小さいものをNF膜、と分類しているが、同範囲の細孔を直接評価する方法が確立しておらず、現在、脱塩率や透過流束、分画分子量などから推定されている。この背景から、本テーマでは非晶材料中の分子間空隙を定量できる唯一の方法である陽電子消滅法に注目し、分離膜中の分離性能に寄与すると考えられる細孔の評価に適用するために必要な技術開発を行っている。

そこで、分離膜の積層構造および対象とする細孔径範囲に応じた測定条件の最適化および測定の高信頼性化が主な技術課題であり、それら課題の優先順位および困難さを考慮して、本研究では、まず、RO膜評価に適する「0.5nm から 1.0nm のナノ細孔評価」を、中間目標に、NF膜評価にも適する「0.5nm から 10nm のナノ細孔評価」を、最終目標とした。

また、「革新的分離膜の開発」の研究開発のためには、分離機能の分子論的解明が有効であることから、分離現象を誘起する細孔と分離性能との相関の解明、および、そのために必要な分離膜性能評価手法の開発についても最終目標に設定した。

1.2.4 担体添加型MBRシステムの開発

[中間目標（平成23年度）]

- ・低ファウリング膜及びモジュール化の開発を完了し、従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、散気に係わる動力を50%削減する。

[最終目標（平成24年度）]

- ・従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、膜洗浄の散気動力等の低減により、システム全体の動力を30%以上削減する。

[目標設定の根拠]

下水、産業排水の生物処理において、膜分離活性汚泥法（以下、MBR）は、従来の活性汚泥法に対して、①処理時間の短縮、②処理施設規模の縮小、③処理水質の向上と

いった利点があるが、①膜面洗浄のために多大な散気動力が必要、②生物処理のための酸素の溶解効率が低下するため、過剰な散気量が必要という課題がある。一般的に、本研究開発のMBRの適用先である大型下水処理場においては、MBRシステムとしての全体動力の60%以上が散気に係わるものである。そこで、MBRの膜洗浄の散気動力等をプロセス全体として30%以上削減するMBRシステムを確立することができれば、MBRの普及が進み、下水処理場の維持管理コストが低減でき、適正な水再利用が推進される。

1.2.5 省エネ型MBR技術の開発

[中間目標（平成23年度）]

・低ファウリング膜及びモジュール化の開発を完了し、従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、曝気エネルギーを50%削減する。具体的には、①下水向け設計膜ろ過流束（フラックス）の $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ への向上及び②膜洗浄空気量の従来比50%削減を数値目標とする。

[最終目標（平成25年度）]

・従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、膜洗浄の曝気エネルギー等も含むMBRプロセス全体として30%以上削減する。

[目標設定の根拠]

活性汚泥による生物処理と膜による固液分離処理を組み合わせたMBR技術は下水及び産業廃水を高度処理したり、処理水を再利用したりするために必要な要素技術である。しかしながら、図II.1.2.5-1に示すように従来型MBRシステムの消費エネルギーは国内A下水処理場（処理規模 $4,200\text{m}^3/\text{d}$ ）において水処理と汚泥処理を含めて $0.87\text{kWh}/\text{m}^3$ と高くなっており、その内膜洗浄及び補助散気用ブロワの消費エネルギーは $0.46\text{kWh}/\text{m}^3$ と全体の53%を占めている。したがってMBR技術の適用用途を従来の小規模下水及び食品・飲料等産業廃水から中大規模下水や各種産業廃水に拡大・普及させるためには膜洗浄空気量の削減等MBRシステムのエネルギー削減が最重要課題となっている。一方、現在、海外市場において弊社と競合している業界NO.1のGE社中空糸膜を用いたMBRシステムの消費エネルギーとしては施設規模や対象範囲が異なるものの、ドイツB下水処理場（処理規模 $9,280\text{m}^3/\text{d}$ ）における膜洗浄用ブロワの消費エネルギーとして $0.24\text{kWh}/\text{m}^3$ やシンガポールC下水処理場（処理規模 $23,000\text{m}^3/\text{d}$ ）における汚泥処理を含まない水処理システムの消費エネルギーとして $0.55\text{kWh}/\text{m}^3$ 等が報告されている。

上記を勘案し、本研究においては図II.1.2.5-2に示すように中間目標としてまずMBRシステム全体の消費エネルギーの約半分を占める膜洗浄ブロワの消費エネルギーを

50%削減して 0.23kWh/m³ にすることに取り組む。具体的には、①下水向け設計膜ろ過流束（フラックス）を従来の 0.52m³/m²/d から 1.0m³/m²/d への向上による必要膜ユニット台数の削減（ブロウ消費エネルギー換算で従来比 23%削減）及び②膜洗浄空気量の従来比 50%削減（ブロウ消費エネルギー換算で従来比 28%削減）を行う。

更に最終目標としてMBRシステム全体の消費エネルギーを 30%以上削減して 0.50kWh/m³ とする。具体的にはMBRシステムを構成する膜ろ過ポンプや硝化液循環ポンプ等付帯機器の省略・高効率化に取り組む。

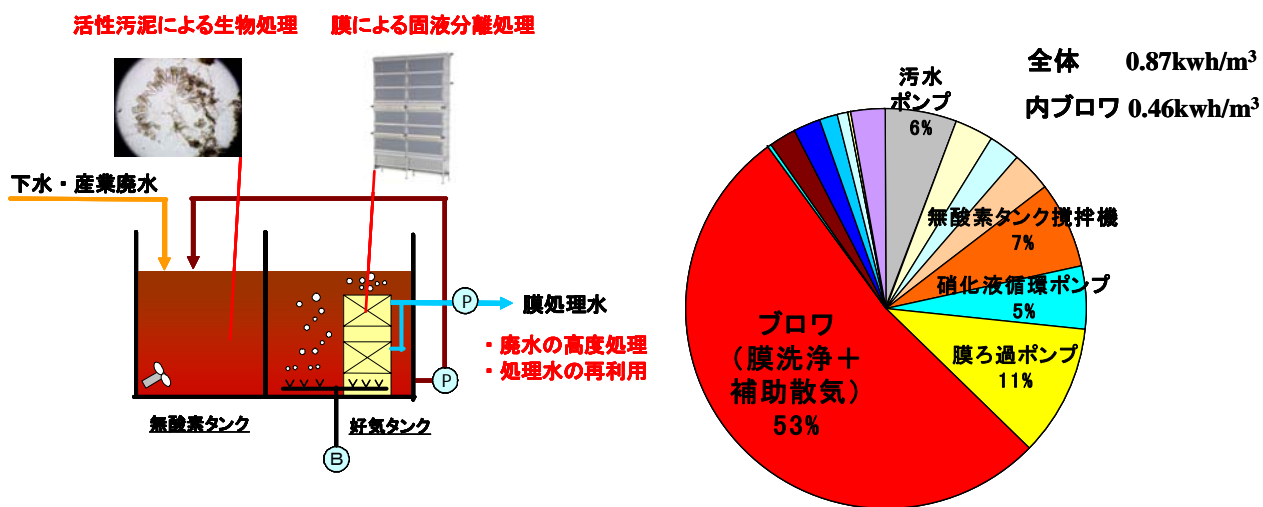
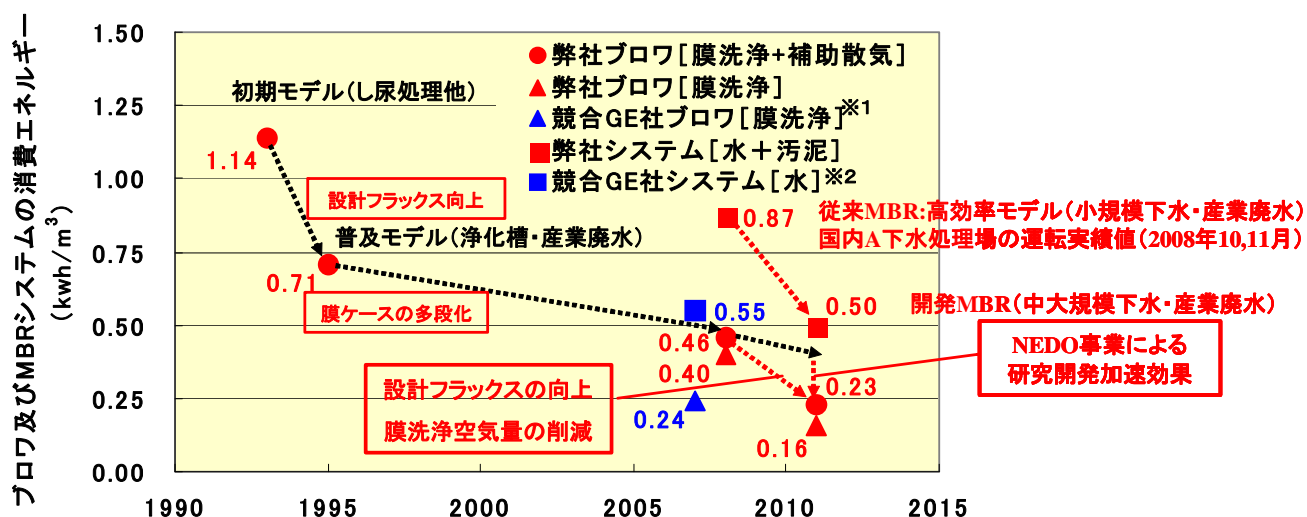


図 II. 1. 2. 5-1 MBRの処理フローと国内 A 下水処理場の消費エネルギー内訳



※:ドイツ B 下水処理場の運転実績値 (2007年), 文献 Ch. Brepols 他, IWA. Amsterdam, 2008
※:シンガポール C 下水処理場の運転実績値 (2007年), 文献 Guihe Tao 他, Water Practice & Technology, 2008

図 II. 1. 2. 5-2 研究開発目標の設定根拠

1.2.6 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

1.2.6.1 抽出法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

－含浸抽出法によるめっき液長寿命化技術－

[中間目標（平成23年度）]

・含浸抽出法において、無電解ニッケルめっき液の寿命を従来の5倍に長寿命化する含浸樹脂を開発する。

[最終目標（平成25年度）]

・アルミニウムに施す下地めっきに含浸抽出法を用いることで、めっき液を長寿命化して、汚泥処理・処分のエネルギーをプロセス全体として80%削減する。

中間目標において、共同研究中の新抽出法（エマルションフロー法）が含浸抽出法より経済的に優位であることがわかったため、新抽出法において証明することを目標とした。即ち、新抽出法で無電解めっき液中の亜鉛を90%以上除去できることを実証することで、寿命を従来の5倍に長寿命化した場合と同等の効果が期待できる。

[目標設定の根拠]

アルミニウム合金の無電解ニッケルめっきプロセスは、前処理に亜鉛置換を行うため、めっき液中に亜鉛イオンが蓄積していく。めっき液中に亜鉛イオンが蓄積することでめっき皮膜の性能、特に、皮膜の析出速度が著しく低下する。従って、アルミニウム合金に用いためっき液の寿命は極端に短くなり、大量の廃液が発生する。無電解ニッケルめっき液は主要成分のニッケル、次亜リン酸と数種類の有機酸を含むため、無電解ニッケルめっき廃液には一般的な排水よりも大きなエネルギーを必要とする。

無電解ニッケルめっき液中から亜鉛を選択除去する吸着剤は販売されておらず、溶媒抽出技術の一つであるミキサーセトラ法を用いれば、亜鉛除去による5倍の長寿命化は可能であり、廃液量の削減により汚泥処理に掛かるエネルギーが1/5となり80%削減できる。しかし、ミキサーセトラ法では①大量の引火性溶媒を使用すること、②溶媒の分離性が悪くめっき液に溶媒が混入すること、③装置が大型であり、イニシャルコストが高いなどの課題を抱えている。そこで、極少量の亜鉛吸着溶媒を多孔性樹脂に担持させて作製した含浸樹脂を用いることで、亜鉛除去による5倍の長寿命化を達成しながら、ミキサーセトラ法の課題を解決する。ミキサーセトラ法と同程度に経済的で、めっき液を5倍に長寿命化できる含浸樹脂を開発し、めっき廃液量を削減すれば、めっき廃液処理による汚泥量が1/5となり、汚泥処理に必要なエネルギーを80%削減することが期待できる。

－新抽出法を用いためっき廃液のリサイクル技術－

[中間目標（平成23年度）]

無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを回収・リサイクルすることを目的として、従来のミキサーセトラ装置に替えてエマルションフロー装置を適用するための研究を行い、従来装置が抱えていた問題点（排水への油分の混入、初期コストの大きさ、設置床面積の大きさ）を解決する。

[最終目標（平成25年度）]

エマルションフロー法によってめっき廃液中に含まれる有価金属を回収するためにベンチスケールのエマルションフロー装置（1日あたり0.5トン程度のめっき廃液を処理する装置）を製作し、性能評価を行う。ニッケル抽出率90%以上、ミキサーセトラとのコスト比較で1/5程度を目標値とし、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体で80%削減する。

[目標設定の根拠]

新抽出法であるエマルションフロー法は、抽出性能、コスト、環境調和性において従来法のミキサーセトラ法と比較し優れている可能性がある。しかし、工業レベルでの実績はまだない。そこで、使用済み無電解ニッケルめっき液を対象に、スケールアップした工業レベルのエマルションフロー装置を開発し、その性能を工業的規模で実施する。目標値の1日あたり0.5トン程度とは、実験室レベルから24倍のスケールアップであり、このスケールで事業目的の要素技術の確認が可能である。また、ニッケル抽出率90%、ミキサーセトラとの動力や使用薬品量・設置床面積等の総合的なコスト比較とニッケルが資源として回収しリサイクルできることによるエネルギー削減効果により、従来の全量廃棄に比べて、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体で80%削減することが可能と見積もられる。

1.2.6.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

1.2.6.2.1 COD 成分の分解と促進酸化物沈殿複合処理

[中間目標（平成23年度）]

・無電解めっき廃液や排水を処理した液中の重金属を酸化物に変換し、含水率60%以下で、汚泥量を半減する技術を開発する。

[最終目標（平成25年度）]

・無電解めっき廃液の処理で、汚泥処理・処分のエネルギーをプロセス全体として80%削減するとともに、高濃度の廃液から低濃度の排水までトータルに処理できる経済性、省エネルギー性に優れた総合処理システムを開発する。

[目標設定の根拠]

無電解銅めっき廃液は、現状では産業廃棄物として処分されている。処分場では、アルカリ添加によって、水酸化物として沈殿させるが、不純物が多いため再利用されず、埋め立て処分されている。本研究では、処理を困難にしている廃液中の COD 成分を効率的に分解除去し、金属を再利用できる汚泥としてはほぼ全量回収する汚泥フリーの処理技術を目指す。

以下に、本研究開発により、無電解銅めっき廃液の処理における削減可能なエネルギーについて述べる。めっき廃液は、単独では中和処理しても汚泥として除去できないため、種々の廃棄物と混合して処理されるが、ここでは 1m^3 の廃液から 36% の汚泥が発生すると想定する。このとき必要なエネルギーは薬品及び動力を加えて $976.4\text{MJ}/\text{m}^3$ 、この廃棄物を処分場で処分するエネルギーは、処分費用 22,000 円/t で、廃液 1m^3 から 0.9t の汚泥が発生するとして $576\text{MJ}/\text{m}^3$ で合計 $1552\text{MJ}/\text{m}^3$ になる。

これに対し、COD 成分を除去し酸化物の汚泥としたときは、必要な薬品類の合計が $361.6\text{MJ}/\text{m}^3$ で、銅が資源として回収出来ることにより、 $52.2\text{MJ}/\text{m}^3$ の削減が可能になり、その分を差し引くことにより、合計 $309.4\text{MJ}/\text{m}^3$ となる。

従って、基本計画の目標である汚泥処理に係るエネルギーを 80%削減することは可能であると見積られる。なお、各原単位については、2000 年度産業連関表によるデータを使用した。

1.2.6.2.2 硫化物沈殿法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術

① アルカリ性領域において硫化水素ガスセンサー制御硫化物沈殿法が適用できるシステム開発(先導研究の継続研究)

[最終目標 (平成 25 年度)]

- ・液中ろ過機構の改良、送液量一定化による硫化水素ガスを検知の安定化 (連続 8 時間運転)
- ・ニッケル実廃液による実証試験とシステムの課題の抽出 (ニッケルめっき実廃液の処理水中のニッケル濃度 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 以下)

[目標設定の根拠]

最近、硫化物法の反応終点を、発生する硫化水素ガスを検知し、硫化剤の添加制御を行うシステムが開発され、工業化されつつある。しかしながら、被処理液の pH が 9.0 以上になると硫化水素が殆ど出なくなるため、ガスセンサー制御方式はアルカリ側で使えない。ニッケル廃水処理の最適処理 pH は 10 以上で、アルカリ側でもこのシステムが利用できることが望まれている。日本は OECD 加盟国の中では珍しくニッケル規制のない国である (水質規制の要監視項目には指定されている)。将来規制を受けると従来法の水酸化沈殿法では処理困難である。硫化物法もアルカリ側での処理が必要で、それに備えるのが当研究である。

② 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減および硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムの解明と最適酸化条件を求める研究

[中間目標（平成23年度）]

金属水酸化物汚泥から有用金属を80%以上回収し、汚泥削減率およびエネルギー消費量削減率80%以上できるシステムを開発する。自主目標として、回収金属の品位90%（注：品位とは含有金属を100%として目的金属の含有率）以上を目指す。そのため、硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズム解明（ $\text{NiS} \rightarrow \text{NiSO}_4$ ）および最適酸化条件および酸化後、水溶解で得られる硫酸ニッケル溶液（電解液）の電解析出最適条件を明らかにする。

[最終目標（平成25年度）]

工業化にリスクになると思われる硫化ニッケルの空気酸化および電解析出に対して実験規模を拡大し、大規模でもできることを実証し、工業化の目処を立てる。それに関連し、脱水ろ過前の硫化ニッケルスラリーをリパルプ洗浄する工業規模の設備を現場に設置し、その効果を確認すると同時に不純物の少ない硫化ニッケル汚泥を生成し、実験に供する。

[目標設定の根拠]

現在、重金属廃水処理法は、アルカリを添加する水酸化物法が行われている。世界中ほぼ100%、100年以上に亘って行われてきた。この方法では汚泥はゲル化して含水率が高く、金属含有率が低い、個々の金属が分離回収困難などの理由で、汚泥中の含有金属は元の金属原料に返されることなく、埋立地などに大部分投棄されている。今回、ガスセンサー制御硫化物法・水酸化物法、リパルプ洗浄、硫化ニッケル汚泥の空気酸化、晶析、電解析出技術を駆使し、金属含有汚泥から高い品位で有用金属を回収し、汚泥を大幅に削減するエネルギー消費の少ない汚泥処理の技術開発を行う。

硫化物処理工程で生成される脱水直後の硫化ニッケル汚泥は黒く、2週間程度発熱し（80℃以上）、青色の硫酸ニッケルに変わっていく、長期間自然放置すると90%程度硫酸ニッケルとなり、水に溶解し、高濃度硫酸ニッケル溶液（ニッケル濃度約10%以上）が得られ、その液から電解析出法で金属ニッケルを得られることが先導研究で明らかになった。ところが硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムについては不明な点が多く、これを解明し、最適な酸化条件を解明する。併せて、硫酸ニッケル溶液の最適電解析出条件も求める。

実証試験では、個々の要素技術は概ね開発できているが、規模を拡大した場合、基礎研究で得られた結果と同様な結果が得られるかどうかを確認し、工業化への設計諸元を

得る。

1.2.6.3 有害元素吸着除去技術開発

—ほう素吸着剤開発—

[中間目標（平成23年度）]

・ほう素吸着剤の開発については、従来材料よりも格段にほう素吸着量の大きな新規吸着剤（単位体積あたりのほう素飽和吸着量が3倍）の合成手法を確立し、原理的に汚泥の発生しない省エネ性に優れたほう素除去回収システムを開発する。

[最終目標（平成25年度）]

・ほう素除去システムを実用化し、汚泥処理・処分のエネルギーをプロセス全体として80%削減する。

[目標設定の根拠]

本事業により、廃水中からのほう素分離回収が経済的に可能となると、めっき等の基盤をなす産業において暫定基準が撤廃されたとしても事業の継続が可能になる。また、現在一部の業種で行われているほう素分離回収ビジネスが、幅広い業種への展開も可能となり、これによる雇用の拡大も大きな波及効果となる。また、廃棄物処分場が極端に不足している現在、従来通りの汚泥処理では、その業界の経済性確保は大きな問題となってくる事は明らかである。本研究開発によって、汚泥の発生が原理的にみられない、新たなほう素分離回収システムが実用化されれば、この面からも関係方面への影響は大きい。

以下に、本研究開発により、削減可能なエネルギーについての計算結果を述べる。前提条件として、ほう素の排出量が2kg/日（200mg/L×10m³）の事業所を想定した。従来法（凝集沈殿法）においては、ほう素の150倍の重量の汚泥が発生するとすると、下記条件より一日あたり104.5Lの原油を消費することになる。

<従来法（凝集沈殿法）の必要エネルギー計算データ>

凝集剤使用量	400 kg/日	（ほう素の150倍300kgの汚泥発生とする）
凝集剤製造 E	3515.9 MJ/日	← 87.9MJ/k¥×100¥/kg×400kg/日
汚泥発生量	400kg-DS/日	
汚泥脱水 E	360 MJ/日	← 9.0MJ/kWh×30 kWh/日（100kWh/t-DS）
脱水汚泥量	1006 kg(wet)/日	（汚泥含水率60%）
汚泥運搬 E	115.3MJ/日	← 50km/5km/Lガソリン×34.6MJ/L/3日（3t）
合計 E	3991.2 MJ/日	= 原油 104.5 L/日 ← 3991.2/38.2MJ/L原油

一方、新規吸着剤による除去システムにおいては、吸着剤の製造エネルギーが従来剤と同じであるとし、回収を除く吸着剤の再生までの必要エネルギーを下記条件により計算すると一日あたり 20.8L の原油を消費することになる。

<開発法（新規吸着剤）の必要エネルギー計算データ>

吸着剤製造	154.3 MJ/kg	← 128.6MJ/k¥×1200¥/kg（同じとする）
吸着剤充填量	0.38 t	← 10m ³ /8h / 4(SV)×1.2(比重)
吸着剤補充量	1.25 kg/日	（300 日に 1 回全量入れ替えとして）
吸着剤分 E	192.9 MJ/日	← 154.3MJ/kg×1.25kg/日
吸着剤能力	15 kg/m ³	（目標値：従来品の 3 倍）
吸着剤再生量	0.16 t/日	← 2kgB/日 / 15kg/m ³ ×1.2
吸着剤運搬 E	19.2 MJ/日	← 50km / 5km/L が リン×34.6MJ/L / 18 日 (3t)
吸着運転 E	9 MJ/日	← 10m ³ /日×0.1kWh/m ³ ×9.0MJ/kWh
硫酸	39.2MJ/日	← 168.0kg/日×122.57MJ/k¥×20¥/kg
セイワダ	267.5MJ/日	← 26.7kg/日×334.34MJ/k¥×30¥/kg
灯油	267.4MJ/日	← 7.2L/日×36.7MJ/L
再生 E 小計	574.1 MJ/日	（硫酸、セイワダ、灯油）
合計 E	795.2 MJ/日 = 原油 20.8 L/日	← 795.2 / 38.2MJ/L 原油 （従来法の 19.9%に相当）

従って、基本計画の目標である汚泥処理に係るエネルギーを 80%削減することは可能であると見積られる。なお、各原単位については、1995 年度産業連関表によるデータを使用した。

ーミカン搾汁残渣を用いたフッ素の除去プロセスの研究開発ー

[中間目標（平成 23 年度）]

ミカン搾汁残渣にジルコニウム（IV）を担持し吸着剤を調製し、新排水基準（8mg/L）・環境基準（0.8mg/L）を満足する吸着性能を有し、耐久性のある吸着剤の調製方法を開発する。

[最終目標（平成 25 年度）]

(1)フッ素吸着剤の開発

ミカン搾汁残渣及びミカン搾汁残渣代替原料にジルコニウム（IV）を担持し吸着剤を調製し、新排水基準（8mg/L）・環境基準（0.8mg/L）を満足する性能を有し耐久性のある吸着剤を調製し、調製した※1 3 種類のフッ素吸着剤の性能を比較研究する。

※1 3 種類の吸着剤①ミカン搾汁残渣②強酸性陽イオン交換樹脂③イオン交換樹脂

+磁性体凝集剤

(2)フッ素除去システムの開発

従来フッ素除去技術であるカルシウム沈殿法、アルミニウム共沈法、イオン交換樹脂法の問題点を解決し、下記事項を満足する、フッ素吸着剤を使用したシステムを開発する。

- ①新排水基準（8mg/L）・環境基準（0.8mg/L）を確実に安定的に満足できるシステムの開発。
- ②フッ素処理にともない発生する“汚泥処理・処分エネルギー”をプロセス全体で80%削減できるシステムの開発。
- ③イニシャルコスト・ランニングコストを従来技術と比較して50%以上低減できるシステムの開発。

(3)フッ素吸着ろ過塔の開発

吸着ろ過継続時間の長い高機能な吸着ろ過塔を開発する。

[目標設定の根拠]

従来技術では、新排水基準値（8mg/L）・環境基準値（0.8mg/L）を満足する処理設備を設置することは中小規模の企業にとって経済的に困難である。そのため、省スペースで、排水処理工程で発生する大量の汚泥低減する装置開発を行うこととし、目標値を汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体で80%以上削減とする。

1.2.7 難分解性化学物質分解

[中間目標（平成23年度）]

・ジオキサンを含有する排水を、AOP処理と生物処理等を組合せて0.5 mg/L以下まで処理可能な処理プロセスを開発し、ジオキサンの分解に要するエネルギーを、オゾンを使用した処理と比較して50%削減する。

[最終目標（平成25年度）]

・処理性能を維持・向上しつつ、排水に含まれるジオキサンの分解に要するエネルギーをプロセス全体※として50%以上削減する。

※プロセス全体 …当該技術を適用する反応系への、流入から流出までを指す。

曝気動力や循環動力、保温、汚泥処理に係るエネルギー等も含む。

[目標設定の根拠]

従来からの水処理技術である生物処理ではジオキサンは処理できない。また、活性炭でも吸着性能が悪い。また、技術的にはオゾンにより分解は可能であるが、過大なコストがかかることもあり、ジオキサンは処理されないまま放流されており、環境への負荷が高くなっている。産業排水からの排水基準は、通常、環境基準（平成21年11月に追加されたジオキサンの場合、0.05mg/L）の10倍であることから、今後制定される排水基準を考慮し、0.5mg/L以下まで分解できる技術を確立する。

吸着性能が悪い活性炭と従来のオゾン処理をコストで比較すると、ランニングコストはオゾン処理の方が低いが、イニシャルコストが過大のため損益分岐点は10年以上となる。損益分岐点を3年以内とするためには、50%以上の省エネが必要となる。従って、中間目標は、処理エネルギー50%低減を目指し、ジオキサンを0.5 mg/L以下まで処理可能な処理プロセスを開発し、最終目標では、事業化の観点からコストと簡易性を追求しつつ、プロセス全体としてエネルギーを50%以上削減する。

（その後、実施計画目標値の見直しにより、新最終目標は90%以上削減とした。

II-57 ページ、II.3.2 実施計画目標値の見直し参照。）

1.2.8 新機能生物利用技術

[中間目標（平成23年度）]

・従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、窒素除去において曝気エネルギー等使用エネルギーを50%削減する。

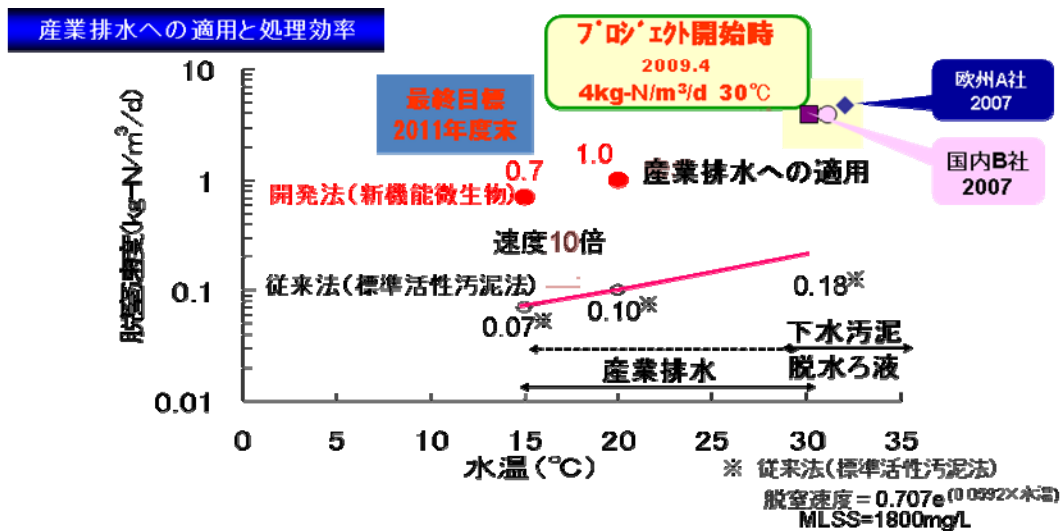
[最終目標（平成25年度）]

・従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として50%以上削減。

[目標設定の根拠]

本研究開発項目では、新機能微生物（アナモックス菌）を利用した省エネルギー・省スペース型の新しい廃水処理システムを開発する。従来法で脱窒を行うためには、まず窒素（アンモニア）の全量を曝気により硝酸に酸化し、続いて嫌気条件下でメタノールを添加しながら窒素ガスへ変換する必要がある。しかし、アナモックス菌は約半量のアンモニアを直接窒素ガスへ変換できることから、このアナモックス菌を利用した廃水処理プロセスを開発できれば、曝気エネルギーを50%削減できる。さらに、従来必要とされたメタノール等の薬剤添加量を大幅に削減し、汚泥処分に関わるエネルギーを同時に削減できるため、プロセス全体のエネルギーを50%以上削減できる可能性がある。なお、産業排水処理では常温での処理が求められ（従来は加温の必要あり）、本開発では常温で運転できるアナモックスシステムを開発し、加温に必要とされるエネルギーを削減する。これらのことから、本目標の達成により、ランニングコストの安価なアナモッ

クスシステムの事業化が一気に進むことが期待される。



図Ⅱ.1.2.8-1 研究開発目標の設定根拠

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

2.1.1 RO膜の開発

本事業では、耐薬品性に優れた新素材によるRO膜等の水処理膜分離技術及び膜システム運転技術の統合により、革新的な省エネルギー型の水処理膜分離技術を開発し、既存エネルギーの消費エネルギーに対して50%削減することを目的とする。これにもとづき、掲げる目的およびその目標を効率的に実現するため、以下5種類の膜素材の研究開発を分担、共同で実施し、目標達成が有望な1種以上の膜素材を絞り込み、生産技術を見通した膜形成技術を開発し、エレメントを試作してパイロットテストで実証する。

研究開発項目(1)「有機無機ハイブリッド水処理分離膜の研究開発」

研究開発項目(2)「精密なサブナノ空孔を有する液晶を利用した水処理分離膜の研究開発」

研究開発項目(3)「ナノ多孔粒子／高分子複合水処理分離膜の研究開発」

研究開発項目(4)「熱誘起相分離法による水処理分離膜の研究開発」

研究開発項目(5)「交互吸着法 (Layer-by-Layer Method) による水処理分離膜の研究開発」

平成21年度末に予備的な基本特性ならびに耐久性評価を実施し、有望テーマを絞り込む。平成22年度に、新素材を用いた膜形成(A4判)が可能な分離膜形成技術およびモジュール化技術を確立する。

(1)有機無機ハイブリッド水処理分離膜の研究開発

高造水量と耐塩素性を両立することを目的に、化学的に安定なシロキサン骨格部分が架橋構造を担い、有機系高分子が物質透過(水の透過と塩等の排除)を担う、有機無機ハイブリッドRO膜を開発する。

- ①膜素材として、目標性能を達成するための基本的なモノマーの選定と共重合組成を探索し、決定する。さらに、有機膜基材上にムラの小さい薄膜を形成し、性能を発現させる基本的な薄膜形成技術を確立し、ナノろ過膜レベルの膜を得る。
- ②開発したナノろ過膜レベルの膜について耐塩素性、耐薬品性を評価して素材としての課題を明確化し、改良を進める。
- ③精密な構造分析にもとづき、溶質除去に適切な孔径および化学特性を制御する分子設計を行い、さらなる性能向上をねらい組成を絞り込む。
- ④UV重合装置、スピncerコーターを活用し、薄膜化のためのin situ重合製膜技術を確立する。
- ⑤高精度UV照射製膜ユニットの導入により、膜の大型化およびその生産へ向け、決定した組成でのUV重合条件等を絞り込み、最適化する。

(2)精密なサブナノ空孔を有する液晶を利用した水処理分離膜の研究開発

液晶のナノ相分離秩序構造形成を活用することにより、精密に組織化されたサブナノ空孔を有する水処理分離膜の開発を行う。

- ①UV 重合装置、スピンのコーターを用いて直径 10cm 程度の液晶膜を作製し、支持膜上への薄膜形成技術を開発する。
- ②作製した薄膜の性能評価により逆浸透膜素材としての可能性を見極め、組成を絞り込む。
- ③スピンのコートによる薄膜形成条件等を、高分解能膜構造解析装置の導入ならびに走査型透過電子顕微鏡による断面構造解析技術を活用して絞り込み、最適化する。

(3)ナノ多孔粒子／高分子複合水処理分離膜の研究開発

熱誘起相分離によって高分子中に数ナノメートルからサブミクロンオーダーの細孔ネットワークを形成させ、ナノ多孔無機粒子を細孔ネットワーク中に分散させた有機無機ハイブリッド水処理分離膜の開発を行う。

- ①製膜装置の巻き取り部分に温度調節機能を付帯設備として導入し、膜中の細孔ネットワークの形成を精密に制御する薄膜化技術を確立する。
- ②得られた膜につき耐薬品性・透水性・イオン透過性を評価し、既存ナノろ過膜を超えるポテンシャルを実証する。また操作性・安全性向上の為に製膜装置の保守・改造を実施する。
- ③製膜装置で得られた試作データをもとに、スケールアップにおける理想的な相構造形成の為に温度制御等のプロセス改良を実施する。スケールアップ時の開発効率化、品質向上のために加熱焼成のための付帯設備を導入する。また操作性・安全性向上の為に製膜装置および付帯設備の保守・改造を実施する。

(4)熱誘起相分離法による水処理分離膜の研究開発

熱誘起相分離法によって相分離を制御し、より均一な構造を形成し、シャープな分面性を有し耐久性に優れた水処理分離膜の開発を行う。

- ①セルロース系ポリマーを用いた熱誘起相分離法により、ミクロンオーダーへの薄膜化を実施して透水性を評価し、NF膜としての実現可能性を早期に見極める。
- ②確立した中空糸膜形成技術をベンチスケールへ適用し、中空糸膜モジュールを試作する。

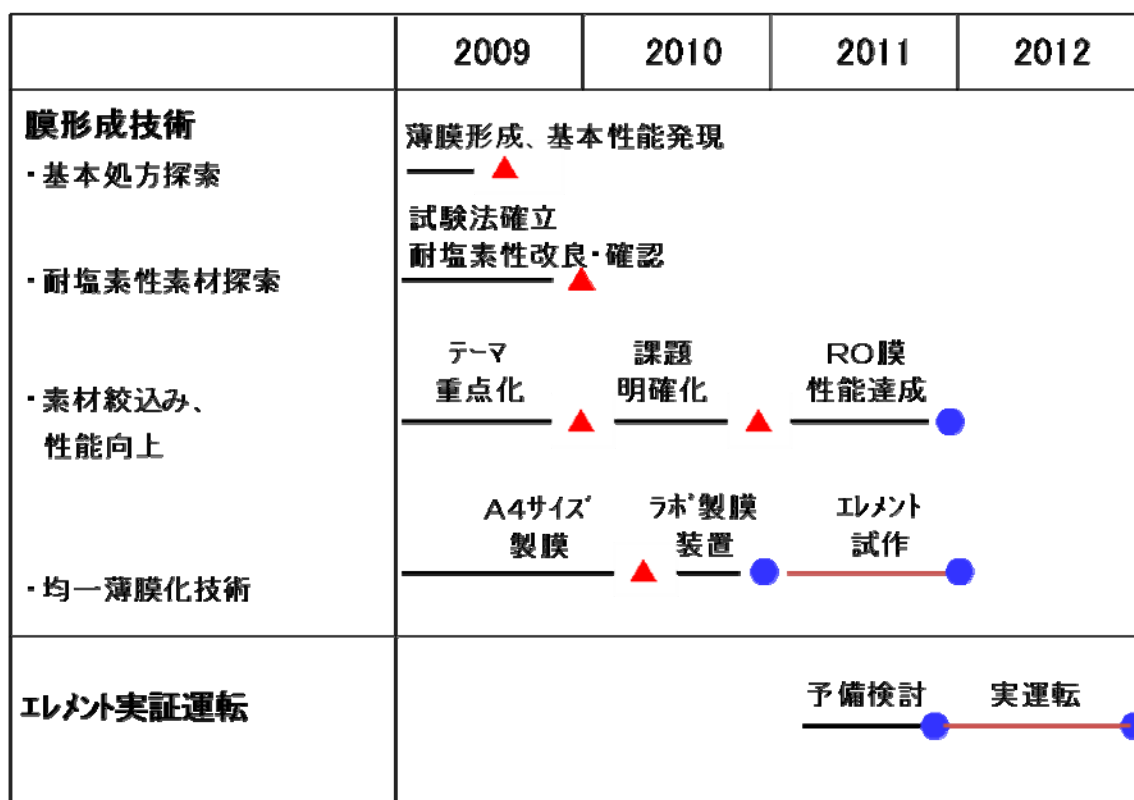
(5)交互吸着法(Layer-by-Layer Method)による水処理分離膜の研究開発

交互吸着法で反対荷電を有するポリマー溶液に浸漬させることにより、それぞれのポリマーが一分子層ずつ静電相互作用で吸着し積層された水処理分離膜の開発を行う。

- ①支持膜表面の化学修飾により第1層と支持膜との間にイオン結合あるいは共有結合を

- 生成させ、均一な薄膜を形成させる。
- ②カチオン部分周辺に立体障害となる分子設計を施し、塩素との反応を阻害する。
 - ③ポリマー分子鎖間をラジカル反応や縮合反応などで架橋形成させ、耐久性向上ならびに孔径制御による性能向上をねらう。
 - ④スケールアップに向け、ポリマー濃度分布や層形成速度制御等により膜形成条件を最適化する。

以上の研究開発に関連する全体スケジュールを図Ⅱ.2.1.1-1に示す。



図Ⅱ.2.1.1-1 4年間の研究開発スケジュール

2.1.2 NF膜の開発

本事業で目的とした、より低い圧力での浄水用膜運転システムを実現し、その目標値として掲げる膜システム全体での造水エネルギー50%低減を達成するためには、画期的な透水性を有する新規なNF膜の開発・解析ならびに高効率運転のためのモジュール設計及びシステム設計を行っていくことが必要となる。さらにはそれらの効果を検証するためのフィールドでの実証試験を行っていくことが要求される。

よって、掲げる目的及びその目標を効率的に実現するため、以下の事業を実施する。本事業は、下記4つの項目に関して研究開発を進めるものとした。

(a)革新的極超低压NF膜の開発

- ①有機・無機ハイブリッド化による高透過水量化技術開発
- ②有機・無機ハイブリッド化NF膜製膜技術開発

(b)革新的極超低压NF膜構造解析及び構造解析のための新規技術開発

- ①NF膜透過シミュレーション解析
- ②陽電子消滅法によるNF膜スキン層評価解析
- ③有機・無機ハイブリッドの膜構造に及ぼす影響

(c)革新的極超低压NF膜を用いた高効率運転のためのモジュール設計及びシステム設計

- ①革新的極超低压NF膜スパイラルモジュール設計・製作
- ②革新的極超低压NF膜評価システム設計・装置設計

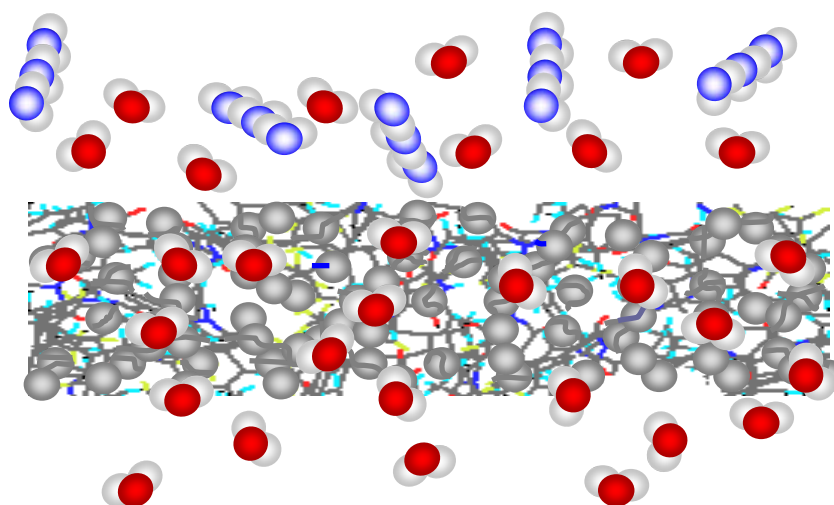
(d)革新的極超低压NF膜モジュール及び提案システムのフィールドでの効果検証

- ①MBR浄化システムにおけるNF膜長期運転水質分析・解析
- ②MBR浄化システムにおけるNF膜長期運転実証

(a)極超低压NF膜の開発について

NF膜による表流水等の浄化システムにおいてはその中核デバイスとなるNF膜が高透水性とシャープな物質の選択分離性をあわせもつことが必要要件となる。この新規な極超低压NF膜の設計開発指針として、物質移動速度を支配するNF膜分子構造制御のための分子素材設計、NF膜分離活性層モルフォロジー制御のための界面重縮合反応時の反応速度および反応物の移動速度の制御をおこなっていく。具体的には、従来のNF膜で代表的に用いられるポリアミド素材の3次元分子架橋構造や分子鎖間隙をそれらの物性値と相関するNF膜製膜条件因子を特定しながら定量的に制御していく。さらには図Ⅱ.2.1.2-1に示したように、このようなポリマー分子構造に無機材料をナノ粒子などの形状でハイブリッドさせることにより、ポリマー単独の構造からは特異な分子空間の形成を実現することで、さらに高性能化したNF膜の開発を試みる。NF膜分離活性層モルフォロジー制御には、分離活性層形成重縮合反応の反応場となる界面における反応物の物質移動が重要な因子となる。この反応物の物質移動速度を制御するために反応場に影響を与えうる因子、すなわち物質質量、温度、イオン強度、pH、溶解度、粘度、そ

の他さまざまな因子を検討していく。

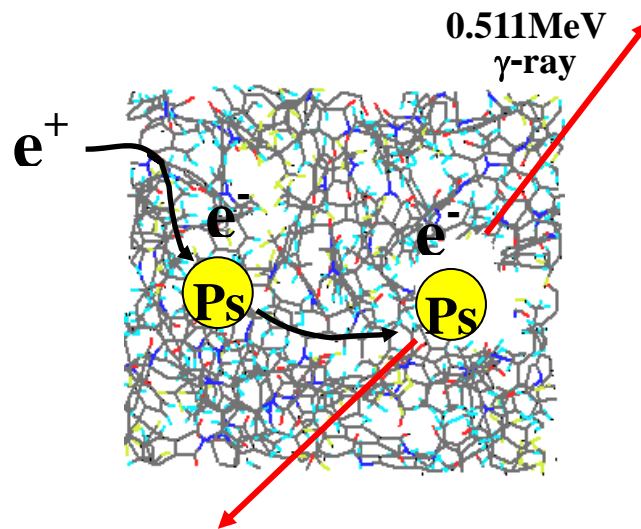


● ナノポア無機ナノ粒子；水分子の透過速度がスキン層素材より速い

図Ⅱ. 2. 1. 2-1 有機・無機ハイブリッドNF膜スキン層模式図

(b)NF膜構造解析および構造解析のための新規技術開発について

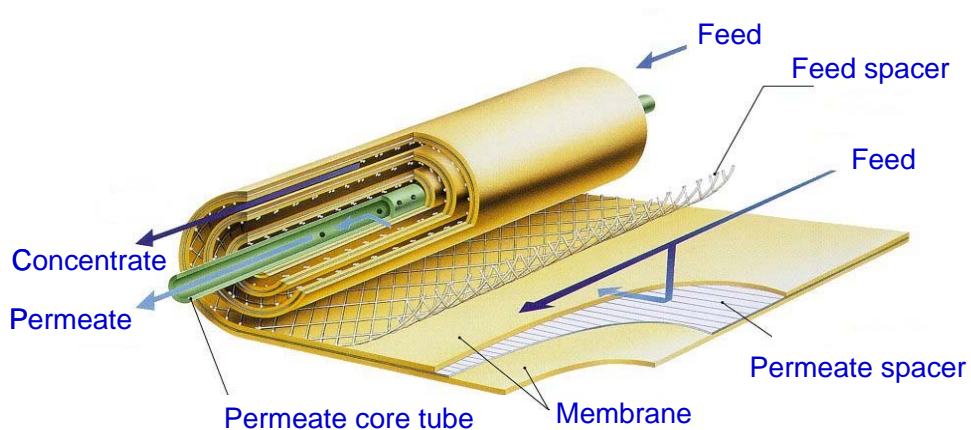
新規NF膜を設計開発し、またその特性を予測していく上ではNF膜の分子レベルでの構造解析技術が必要不可欠な要素となる。このような目的で従来適用されるSEM観察やX線回折、IRやラマンなどの分光光度法解析などに加えて、ナノ/サブナノスケールの物質および物質移動空間をより精緻に解析、または予測するための新規な技術開発は、本プロジェクトの目的であるところの新規NF膜開発にとって有用な貢献をもたらすものであるといえる。このような目的で、NF膜の物質透過シミュレーション解析の開発をおこなっていく。シミュレーションのための具体的な手法は、まず複数の方法によりNF膜の細孔径に関する知見を獲得し、一方で膜を透過する物質の形状を考慮した分子径に関する知見を獲得する。さらに膜細孔入口での透過物質に作用するポテンシャルや膜細孔内で透過物質に作用するポテンシャルを静電引力、静電斥力、ファンデルワールス力、摩擦力、分子間力など生じうるさまざまな力を加味して透過現象をシミュレートしていく。上述のNF膜の細孔径に関する知見の獲得については、高倍率のSEM観察によってその細孔を確認することは困難と考えられるため、あらかじめ物性の既知な各種溶質の阻止率から理論的に推算する手法や、以下図Ⅱ. 2. 1. 2-2に示したように陽電子消滅法により自由体積空隙評価および解析を用いる手法を適用していく。



図Ⅱ.2.1.2-2 ポリマーマトリックス中のポジトロニウムによる空隙評価イメージ

(c) 極超低压NFを用いた高効率運転のためのモジュール設計およびシステム設計について

本プロジェクトで研究開発される極超低压NF膜の特性をいかんなく発揮し、高い省エネルギー運転を実用上達成させるために必要な要件として、この新規NF膜を搭載するスパイラルモジュールの設計開発が挙げられる。図Ⅱ.2.1.2-3にスパイラルモジュールの構造を示した。NF膜の特性を十分に機能させるための具体的な項目には、第1の因子として低圧損、低エネルギーロス構造、第2の因子として膜近傍の物質移動係数、濃度分極の影響、さらに第3の因子として安定運転を実現するための低汚染性および高い洗浄効率が挙げられる。



図Ⅱ.2.1.2-3 スパイラルモジュールの構造

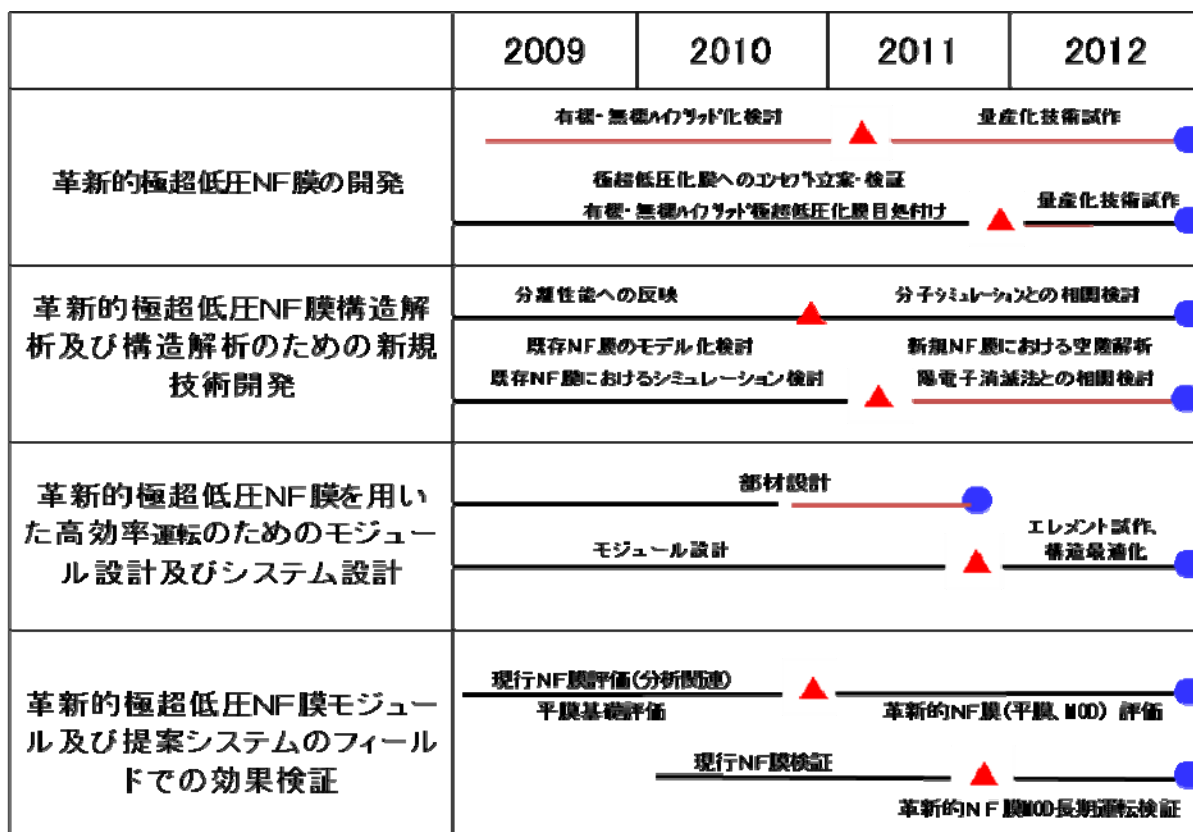
これらの課題に対して好適なスパイラルモジュール構造の検討を、原水スパーサーや透過水スパーサーをはじめとしたモジュール構成部材の材質や構造について、流体解析的側面からのアプローチもおこないながら検討を進めていく。特に大きく寄与しうる部材には膜面に供給される原水の状態を支配する原水スパーサーの設計が重要である。原

水スペーサーの材質、3次元構造、フィラメント径、ピッチなどが流体の流れ挙動に与える影響を定量的に解析していく。以上にあげた第1、第2、第3の項目はそれぞれの改善施策が場合によっては互いに矛盾しあうことが考えられ、これらの矛盾の解消による最適解の導出にはCFD解析を取り入れていく。

(d)新規開発NF膜・モジュールおよび提案システムのフィールドでの効果検証

本プロジェクトで研究開発される新規NF膜モジュールの実用上の効果検証を、MBRシステム処理水を適用し、NF膜処理原水として導入するMBR処理システムにておこなっていく。MBR処理システムによる長期運転におけるNF運転圧力や処理水質などの管理指標の推移をモニターし解析していくことにより、このMBR-NF膜モジュールの組み合わせにおいて最適なシステムを構築していく。実プラントにおける安定運転の確立には膜モジュールの汚染や劣化などによる経時的な性能低下を極限まで抑制できることが望ましい。新規開発NF膜モジュールの低汚染性および洗浄効率の効果を検証していくとともに、原水および膜モジュール特性に適した安定運転、洗浄操作の確立も目的とする。さらに、得られたデータの蓄積とその解析により、NF膜モジュールによって処理される原水の水質や性状から、おこりうる膜モジュールの汚染を予測できるソフト的な知見の確立も目的とする。

以上の研究開発に関連する全体スケジュールを図Ⅱ.2.1.2-4に示す。



図Ⅱ.2.1.2-4 4年間の研究開発スケジュール

2.1.3 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発

陽電子消滅寿命法を用いてRO膜及びNF膜の有する細孔を計測する技術を確立するとともに、RO膜及びNF膜の膜評価に関しての標準化に向けた研究開発を行うことを目的とし、陽電子消滅法によるRO膜及びNF膜の有する細孔の計測、RO膜及びNF膜の分離性能の測定を行い、RO膜及びNF膜における細孔と分離性能との相関を求めるとともに、RO膜及びNF膜の細孔測定に関する標準化に向けて研究開発を行う。

(1)陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発

本研究開発項目では、陽電子寿命の高信頼性計測技術基準を確立しRO膜及びNF膜のナノ細孔サイズ測定に適用するために不確かさが評価された信頼性の高い計測技術を開発する。また、分離膜の性能評価方法の標準化に向けた細孔計測技術の校正技術基準を確立する。さらに、RO膜及びNF膜における細孔と分離性能との相関を求めるために、開発した要素技術を応用して分離膜中にある大きさが0.5nmから10nmにあるサブナノ・ナノ細孔を計測する。

(2)分離膜における細孔と分離性能との相関

RO膜及びNF膜における細孔と分離性能との相関を求めるために、RO膜及びNF膜の膜性能を各種測定条件での測定を行う。なお、RO膜及びNF膜に関しては、本プロジェクトで開発する膜モジュールがスパイラル型であることから、平膜を中心として研究を行う。

さらに、研究開発項目(1)における研究結果を基に、RO膜及びNF膜における陽電子消滅法による分離膜の細孔測定結果と、膜性能の結果との相関を図り、陽電子消滅法による薄膜の細孔測定に関する標準化を行うための指針作りを行うために、専門家を集めた委員会での検討を行う。

(3)RO膜及びNF膜の性能試験方法に関する標準化に向けての試験研究

RO膜及びNF膜の膜モジュール試験による膜性能評価に関しての文献・特許調査や、膜メーカー、エンジニアリングメーカー等のヒヤリング調査等を行い、現状の把握を行い、研究開発項目(1)「陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発」と研究開発項目(2)「分離膜における細孔と分離性能との相関」で得られた結果を基に、既存のRO膜及びNF膜の膜性能評価の測定手法の指針を確立する。

以上の研究開発に関連する全体スケジュールを図Ⅱ.2.1.3-1に示す。

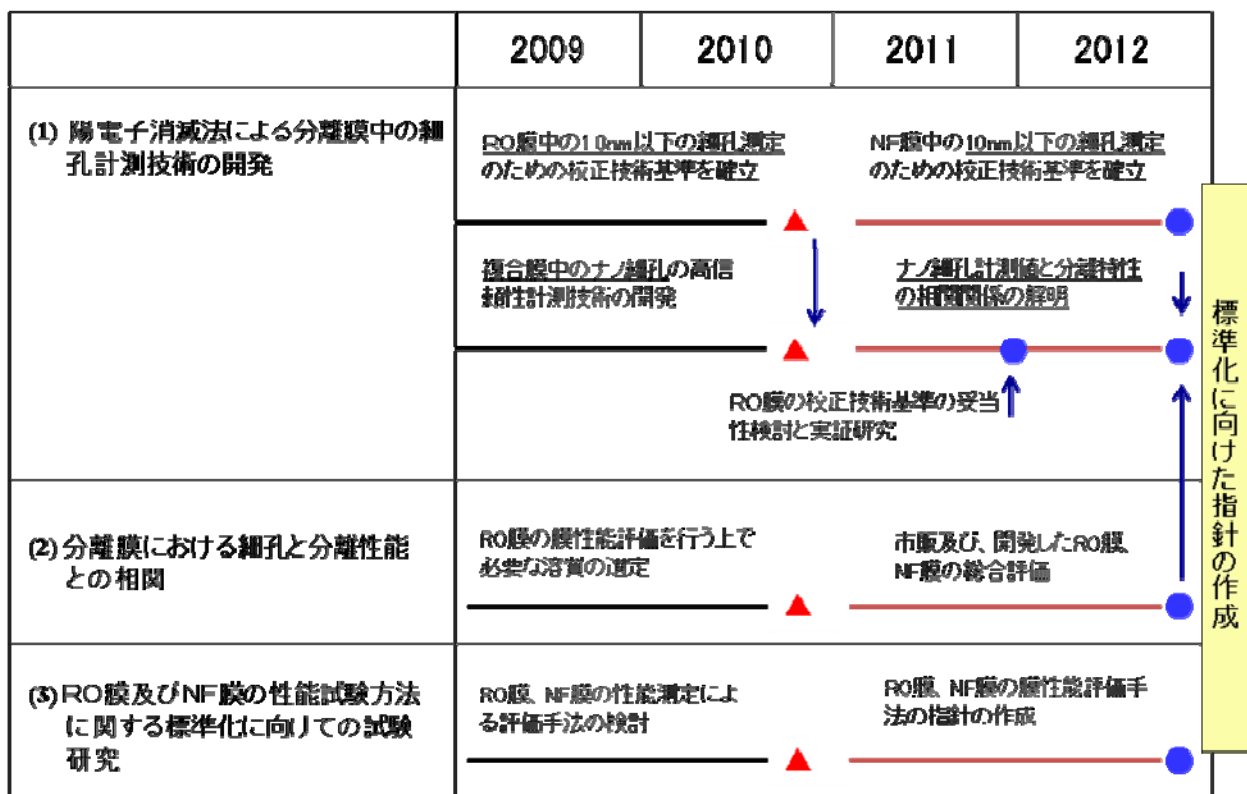


図 II. 2. 1. 3-1 4年間の研究開発スケジュール

2.1.4 担体添加型MBRシステムの開発

本事業では、MBRの処理動力を削減するため、特に主要な動力使用源である散気動力を削減することを目的とする。具体的には、酸素溶解効率を高めるため活性汚泥を低濃度化することを目指し、①活性汚泥が少なくなることによる生物反応速度の低下の改善と、②膜面の洗浄性を向上させる手段として、包括固定担体を添加したMBRシステムを開発する。また、構築した「担体添加型MBRシステム」を日本や海外の大規模下水処理場へ適用するため、従来のMBRに対する優位性を明確にすると共に、前処理技術や汚泥処理技術を含めた最適な下水処理全体システムを提案する。この目的を達成するため、以下の項目について研究開発を実施する。

研究開発項目(1)「担体添加型MBRシステムの開発」

研究開発項目(2)「高耐久性PVDF平膜の開発」

研究開発項目(3)「大規模下水処理場向けMBR適用システムの開発」

平成23年度に、低ファウリング膜及びモジュール化の開発を完了し、従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、散気動力を50%削減する。図Ⅱ.2.1.4-1に、本MBRシステムの開発全工程を示す。

(1)「担体添加型MBRシステムの開発」

- ① 酸素溶解効率の向上を目的に活性汚泥を低濃度化することにより、低下した膜分離性能および生物処理速度を補填、向上するために必要な包括固定化担体の添加条件等を明らかにするため以下の研究を行う。担体添加による膜分離条件の確立に関しては、小型ろ過実験装置、及びベンチスケール装置（処理規模 $3\text{m}^3/\text{日}$ ）を用いて実験的に検討する。本検討により、当該膜分離条件の構築の為の課題の抽出と解決を実施する。
- ② 汚泥濃度を下げることにより、生物処理速度が低下するが、反応槽の増大を抑えるために微生物を高濃度に保持した包括固定化担体を用いて処理速度を補填する。本検討は主として、ベンチスケール装置（処理規模 $3\text{m}^3/\text{日}$ ）を用い、担体添加による生物処理方法の維持向上について実験的に検討する。本検討においては、当該生物処理性能評価のために、処理水質（BOD、窒素等）の測定を実施する。
- ③ MBRでは排水中のウイルスが活性汚泥に吸着することにより膜の細孔径より小さいウイルスを除去することが可能であると考えられている。しかし、本研究では汚泥濃度を低下させるため、膜からのウイルス流出リスクが高くなる可能性がある。そこでウイルスの阻止に対する汚泥濃度の影響を評価する。
- ④ 本研究では、反応槽内および膜間流路内の汚泥と散気の気液混相流の最適化を目的に、膜モジュール構造の開発を行う。本検討では、膜モジュール構造内部の流路構造パラメーターである膜間流路気液二相流上昇部と、膜モジュール外部構造パラメーターである単相下降流部の面積等について評価する。本検討では、流体シミュ

レーション等を用いた最適化検討を実施する。

- ⑤ MBRの散気量について、生物処理散気と膜面洗浄散気の双方を削減する方法について、散気方法、散気構造、及び散気制御方法等について検討する。本構造検討においては、ろ過性能向上のための膜面洗浄散気能力の向上を目的に、流体シミュレーション等も用いて膜間流路の流速、膜面上のせん断応力の解析等を実施する。本解析により膜モジュール構造の最適化を検討し、膜面洗浄散気量の削減効果を評価する。
- ⑥ 平成22年度に製作したパイロットシステムを用いた実証試験を実施する。同時に、本実証試験データに基づいて担体添加型MBRの設計基準理論構築を行い、スケールアップ設計法についても構築を行う。
- ⑦ 本研究では、担体添加型MBRシステムを下水処理場へ適用した場合についてのフィージビリティスタディを実施し、導入効果とシステム構築検討を行う。
- ⑧ その他、下記(3)項の大規模下水処理への適用に必要な設計事項に関して、反応槽構造や付帯設備についても、省エネ化、高効率化を目的とした検討を、シミュレーションを活用して実施する。

(2)「高耐久性 PVDF 平膜の開発」

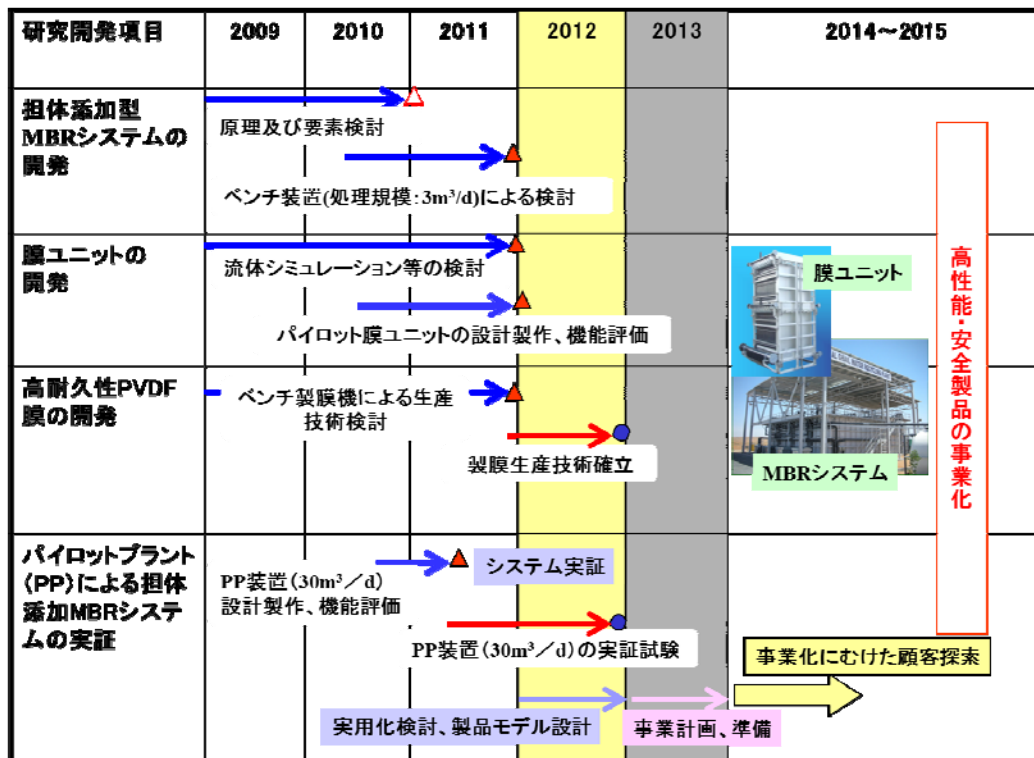
- ① 既存 PVDF 平膜や平成13年～17年にかけて実施した「ゼロエミッション対応型膜バイオリアクター」の開発で得られた「低ファウリング PVDF 平膜」など数種類の膜を用いて、本研究の低濃度汚泥+担体混合系でMBRの処理性能評価を行い、膜の課題を抽出する。
- ② また、膜素材の化学組成設計として PVDF と他のポリマーとのポリマーアロイの設計を行う。ポリマー選択においては、溶解度パラメーターなどの物性値を参考にしてポリマーアロイ形成性を検討し、マイクロ構造観察によって確認する。
- ③ 透水性と耐久性を両立するために、開孔剤の選択によって適切な流路形成を促しつつ、原液中のポリマー濃度を高めることで耐衝撃性を付与する検討を行う。
- ④ 得られた膜の耐汚れ性について、活性汚泥ろ過試験にて評価するとともに、膜表面の付着物を分析する。
- ⑤ 上記の知見を基に製膜技術検討を開始し、日立プラントテクノロジーが平成21年度に製作するA4サイズ程度のろ過膜による小型ろ過試験装置で $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ の運転が可能な膜を創出する。
- ⑥ スケールアップ機の実用化を事前に検討するため、ベンチ製膜機を用いて生産技術検討/試作を実施する。

(3)「大規模下水処理場向けMBR適用システムの開発」

- ① 平成21年度から22年度にかけてのフィージビリティスタディを、平成23年度

に継続実施するベンチスケール装置の処理データを用い、導入効果を定量精密化する。

- ② ベンチスケール装置、並びに平成23年度から開始するパイロットシステムの試験装置の処理データを用い、流入下水中の固形浮遊物が処理性能に及ぼす影響について評価し、本担体添加型MBRシステムの大規模下水処理向けの最適システムの構築を実施する。



▲・・・基本原理確認、 ●・・・基本技術確立

図Ⅱ.2.1.4-1 本MBRシステムの全体開発工程

2.1.5 省エネ型MBR技術の開発

本研究では省エネ型MBR技術の開発に向けて、3つの研究開発項目（1）膜素材・膜孔径の最適化、（2）膜洗浄手法の効率化、（3）水処理システム全体の効率化に取り組むことにより、1.2.5 で述べた中間目標及び最終目標を達成することを目指している。以下に各研究開発項目の計画内容を示す。また、開発MBRの処理フローを図II.2.1.5-1に示す。

(1)膜素材・膜孔径の最適化

本研究開発項目では膜評価手法の確立及び膜シートの実液評価を通じて膜ファウリングしにくい新膜シートを開発することにより膜ろ過流束（フラックス）の向上を図る。膜評価手法の確立ではまず膜素材・膜孔径の異なる各種膜シートについて膜孔径分布や透水性能等基本特性の調査を行うことにより基本特性の優れた膜シートの選定を行う。次にA4サイズ膜エレメントを用いた小型試験を実施し、膜の基本特性が膜ファウリングに与える影響について調査を行う。また、膜シートの実液評価では膜ろ過性能等に優れた膜シートについて実規模膜エレメントを試作し、下水パイロット試験装置等においてフラックス等性能確認を行う。また、上記とは別に下水パイロット試験装置において新型膜モジュールの適用性確認を行う。

(2)膜洗浄手法の効率化

本研究開発項目では散気システムの改良及び膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御システムの開発等を通じて膜洗浄空気量の削減を図る。散気システムの改良では低い膜洗浄空気量から高い膜洗浄空気量まで幅広い膜洗浄空気量範囲に対して均等に散気できる改良型散気装置の開発等を行う。また、膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御では下水パイロット試験装置において膜ろ過性能をモニタリングすることにより膜洗浄空気量を制御するロジックを設計・導入し、膜洗浄空気量削減効果を確認する。

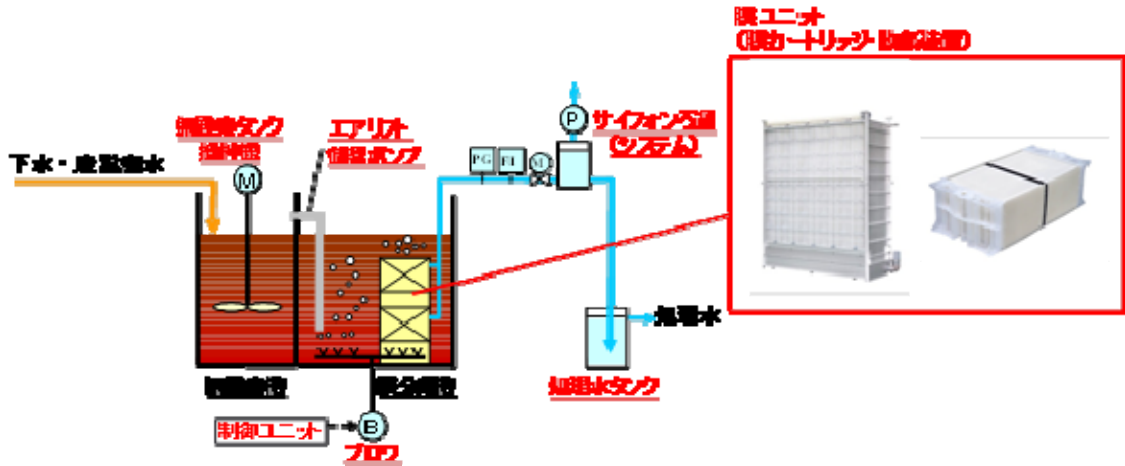
(3)水処理システム全体の効率化

本研究開発項目では水処理システム全体に着目し、膜分離槽内の汚泥性状の評価・制御及び付帯機器の省略・高効率化により膜ろ過流束（フラックス）の向上及び付帯機器の消費エネルギー削減を図る。膜分離槽内の汚泥性状の評価・制御においては膜ファウリングメカニズムの解明に取り組み、下水・産業廃水等を対象とする小型試験、施設調査、膜面付着物質の詳細分析等により膜ファウリング物質の生成を抑制するMBR運転条件について知見を蓄積する。また、付帯機器の省略・高効率化では下水パイロット試験装置においてMBRシステム全体の消費エネルギーの内11%を占める膜ろ過ポンプ、同5%を占める硝化液循環ポンプの省略等に取り組む。

以上の研究開発に関連する全体スケジュールを図Ⅱ.2.1.5-2に示す。

H21年度からH23年度までの3年間は、主に個別の研究開発項目に関する検討を行い、パイロット試験により検証して中間目標達成を目指した。

H24年度からH25年度までの2年間は、委託研究期間の個別研究開発項目の成果を基に実証試験を行い、最終目標達成を目指した。



図Ⅱ.2.1.5-1 開発MBRの処理フロー

研究開発項目	21年度	22年度	23年度	24年度	25年度
①膜素材・膜孔径の最適化	→ 小型試験装置Aを製作	→ 新膜シートの開発 膜構造等に関する検討 新型膜モジュールの適用可能性検討			
②膜洗浄手法の効率化	→ 小型試験装置B、 実規模試験装置を製作	→ 改良型散気装置の開発 異なる透過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御 新型膜モジュール用散気装置の適用可能性検討			
③水処理システム全体の効率化	→	→ 膜ファウリング物質の詳細分析 汚泥性状の詳細手法検討 膜ファウリング物質を抑制するMBR運転条件の検討	→		
④パイロット試験・実証試験	→ 既設で予備試験	→ パイロット試験装置 (1,100m ³ /日 × 4系列)を製作	→	→ パイロット試験装置を改造して 実証試験装置(400m ³ /日、1,100m ³ /日)を製作	→
⑤実証	→ 東京都市大学、神戸大学				

図Ⅱ.2.1.5-2 研究開発スケジュール

2.1.6 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

2.1.6.1 抽出法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

(1) 含浸抽出法によるめっき液長寿命化技術

アルミニウム合金に施す無電解ニッケルめっきは、通常、めっきの前処理に亜鉛置換処理を含む。めっき処理に伴って不要成分の亜鉛イオンがめっき液中に蓄積するため、通常のめっき液に比べて著しく短命である。従来、亜鉛蓄積により 0.7 ターンで廃棄していためっき液を、不要成分である亜鉛を含浸抽出法により選択的に除去することによって、めっき液を 5 倍 (3.5 ターン) 以上に長寿命化させる。

具体的には、含浸樹脂の作製方法として亜鉛抽出剤種や添加量を検討、めっき廃液の亜鉛イオンに選択的に吸着し、他の金属を吸着しない含浸樹脂を開発する。工業的な導入をシミュレーションするために、めっき槽に含浸樹脂装置を組込んで、連続めっき試験を行う。連続めっきによって得られためっき皮膜の性能評価を行う。

最終的にこれらの結果を基に他の抽出技術であるミキサーセトラー法やエマルションフロー法と比較検討し、含浸抽出法による技術的・経済的優位性を検討する。

(2) 新抽出装置による金属回収技術

本研究計画では、新規液液抽出装置“エマルションフロー装置”を用いて、無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを低コストで回収するための研究を行い、90%以上のニッケルを回収する。また、従来の液液抽出装置であるミキサーセトラーとの比較を行い、ミキサーセトラー装置に替えてエマルションフロー装置を用いることで 1/5 程度にまでコストダウンを図れることを明らかにするとともに、エマルションフロー装置のスケールアップを行う。具体的には、ベンチスケールのエマルションフロー装置 (1 日あたり 0.5 トン程度のめっき廃液を処理できる仕様のもの) を製作し、性能評価を行う。スケールアップに伴って生じる問題点を解決するための研究として、装置が大型になっても安定なエマルション化が可能なヘッド構造の工夫を行う予定である。また、めっき液に蓄積される亜鉛の抽出にもエマルションフロー装置が利用可能かどうかについても検討する予定である。なお、これらの研究は、日本カニゼン、日本原子力研究開発機構および産業技術総合研究所が緊密に連携しながら行う。

(3) 亜鉛およびニッケルの抽出分離回収

抽出剤として PC88A を用いたときの酸性溶液からの亜鉛の溶媒抽出挙動に及ぼす pH、抽出剤濃度、溶液組成、温度の影響を調べる。その上で PC88A による亜鉛抽出の量論関係を明らかにし、抽出平衡定数の対数を標準偏差 ± 0.2 以内の精度で求める。また抽出剤として PC88A を用いたときの酸性溶液からの亜鉛の含浸抽出挙動に及ぼす pH の影響を調べるとともに抽出等温線を解析し、抽出平衡定数の対数を標準偏差 ± 0.2 以内の精度で求める。さらにカラムを用いて、吸着-溶離を繰り返した耐久実験を行ない、吸着

された亜鉛量を測定する。抽出剤の溶出抑制策として、樹脂へのコーティングやポストカラム法等の適用性を検討する。

また抽出剤として LIX84I を用いた時のニッケルの溶媒抽出速度に及ぼす PC88A の加速機構の概略を解明する目的で、有機相－水相間の界面吸着種の検討、有機相内ニッケル錯体の生成平衡および定界面積セルによるニッケルの抽出速度測定を行う。これらの結果を総合し、PC88A 添加による抽出加速機構に関する大まかなスキームを提示する。

2.1.6.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

2.1.6.2.1 COD 成分の分解と促進酸化物沈殿複合処理

本研究では、これまで処理が困難であった無電解めっき液などの、COD 成分であるキレート剤を大量に含む重金属廃液や排水を、低スラッジ量で効率よく処理するための技術を開発する。このため、有機物の分解に効果があることが知られているフェントン酸化を中心に酸化分解について検討し、無電解めっき液中の COD 成分を効率的に分解除去する技術を開発する。また、触媒として使用した鉄や、無電解めっき液中の重金属を酸化物として沈殿させる技術を開発する。これらの技術を複合し、無電解めっき廃液やめっき廃液の処理液を加えた排水の COD 成分を効率よく分解除去するとともに、酸化処理液中の重金属を酸化物に変換し、含水率 60%以下で、汚泥量を半減する技術を開発する。これによって、廃液から排水までトータルに処理できる経済性、省エネルギー性に優れた総合処理システムの開発を目指す。

2.1.6.2.2 硫化物沈殿法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術

① アルカリ性領域で硫化水素ガスセンサー制御硫化物沈殿法が適用できるシステム

①-1 液中ろ過機構の改良、送液量一定化による硫化水素ガス検知の安定化

図 II.2.1.6.2-1 ように液中膜を 2 枚にし、一定時間ごとに弁を切り替え、一方が動いている時、他の膜は逆洗するような方法を取った。また、気化器の前に小型溜槽を設け、溜槽へ入るろ過液量の変動しても溜槽から気化器へ供給されるろ過液量が一定になるような工夫を行い、ガス検知が安定した。

①-2 ニッケル実廃水の実証処理試験

市場から入手した無電解ニッケルめっき廃液を上記処理システムで処理を行い、処理後のニッケル濃度を測定した。

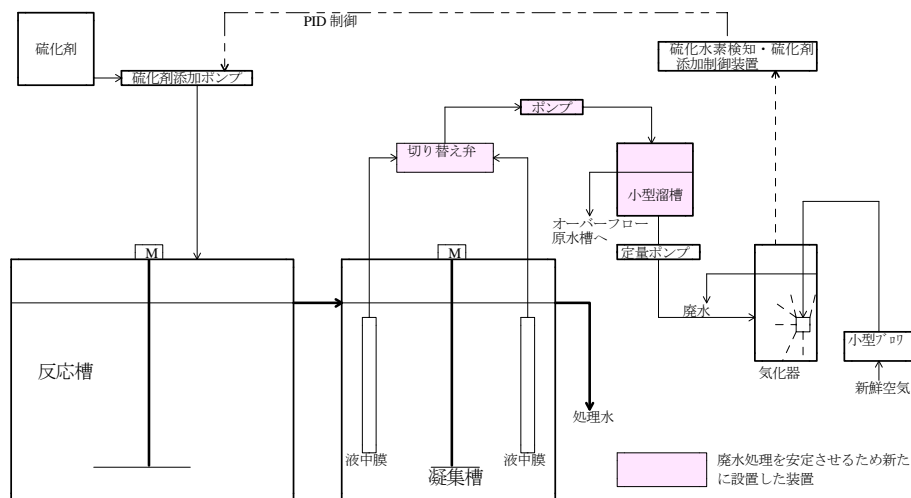


図 II.2.1.6.2-1 処理フローシート

② 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減

a) 基礎試験

種々の金属水酸化物汚泥を入手し、それらを分析しその組成を求める。図 II.2.1.6.2-2 のフローに従って、まず汚泥を解砕後塩酸で溶解し、高濃度金属溶解液（金属濃度 1～2%程度）を得て、一段目は水酸化ナトリウム添加で pH 2 に上げ、ガスセンサー硫化物法で銅を硫化銅として回収する。固液分離後のろ過液を二段目は pH を中性付近まで上げ、鉄と亜鉛などを沈澱除去する。そのろ過液を三段目で pH 7～8 の間で硫化物法を行い、硫化ニッケル汚泥を得て、前記の方法で酸化する。酸化された硫酸ニッケル汚泥を溶かし、電解液を図 II.2.1.6.2-3 のようなフローで電解析出実験を行う。電解時に生成する硫酸は苛性ソーダを添加し、pH を調整する。このとき生成される硫酸ソーダは晶析法で除去する（23年度テーマ）。すべての工程で処理前後の水質分析、薬品添加量および沈殿物重量を測定し、全工程でのマテリアルバランスを算出する。

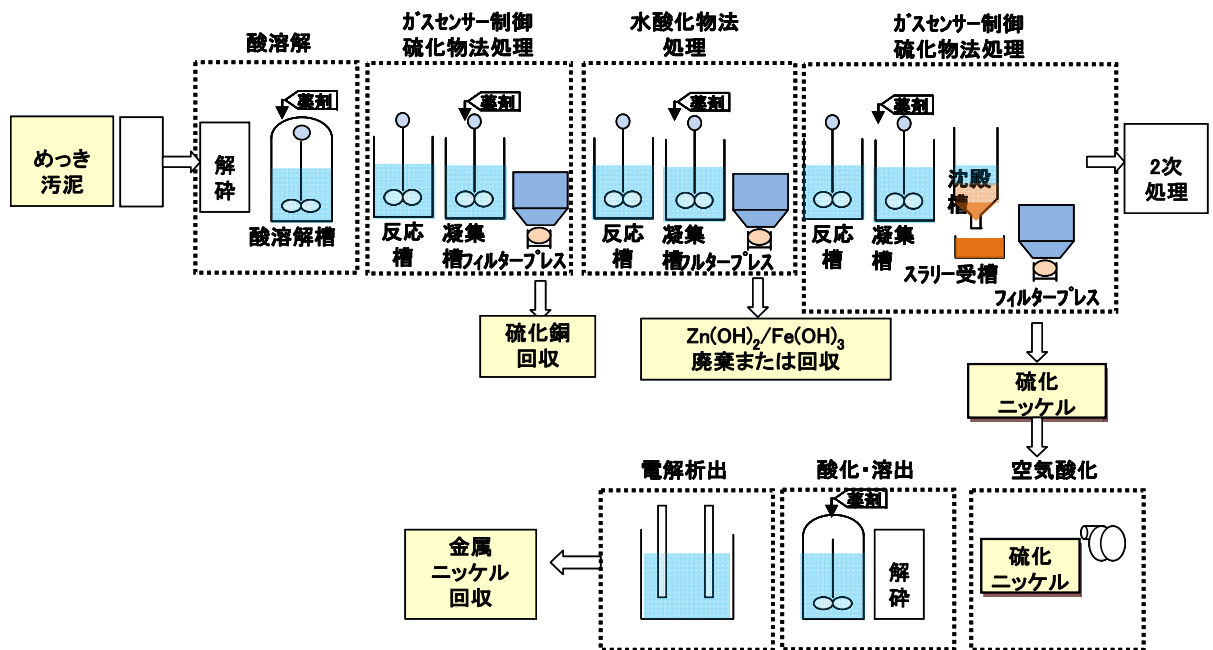


図 II.2.1.6.2-2 金属水酸化物汚泥よりのフローシート

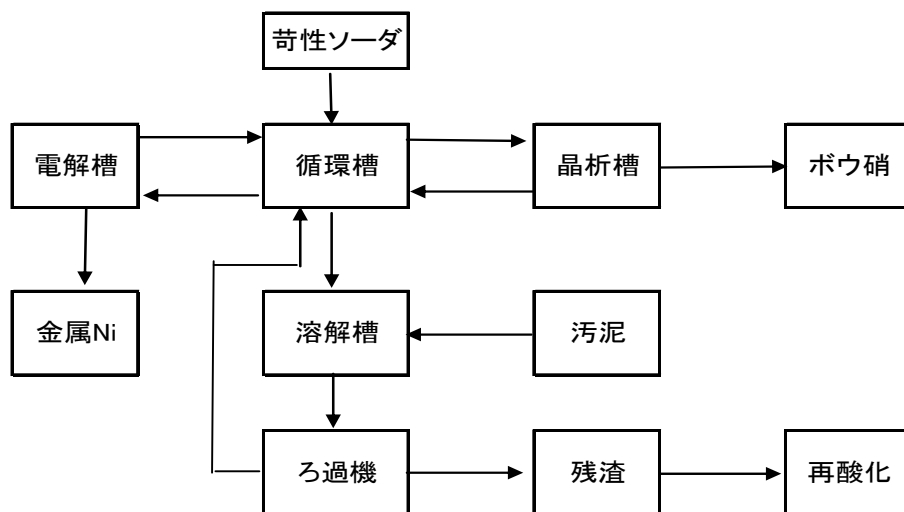


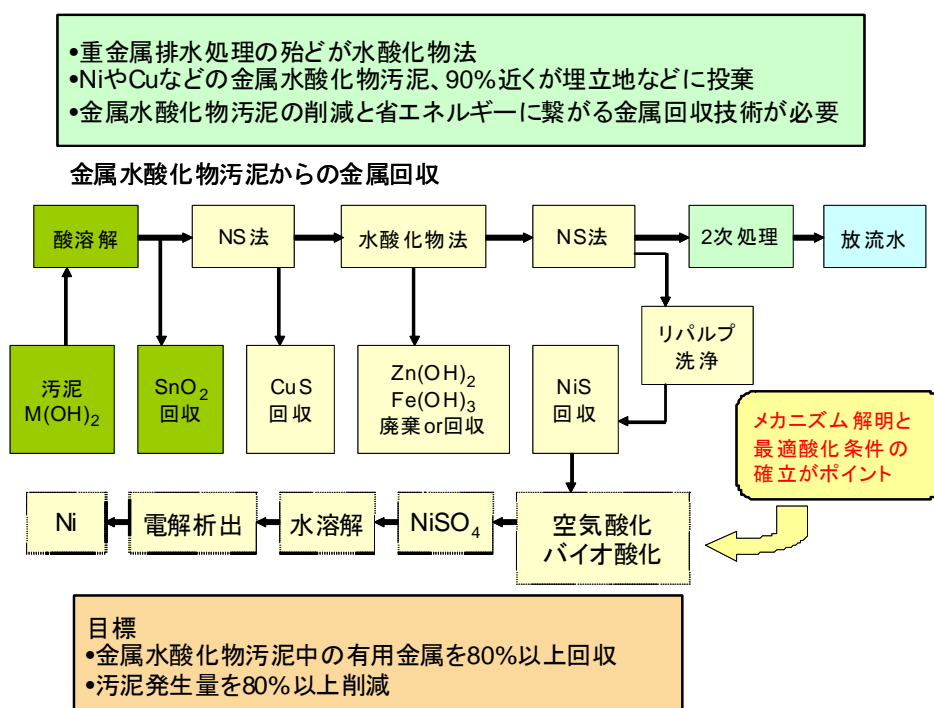
図 II.2.1.6.2-3 電解析出処理関係フロー図

電解析出によるニッケル金属の回収に関しては、ビーカースケールの電解装置で金属ニッケルを電解析出する際の最適電解条件を検討した。NiSO₄を用いて模擬電解液を作成し、① 電極間距離、② 電解 pH、③ 電解液 Ni 濃度 ④ 電解温度の最適条件を調べた。

b) 実証試験

実証試験は基礎試験で得られた知見に基づき、図Ⅱ.2.1.6.2-4のような処理フローで取り組んだ。汚泥の解砕は図Ⅱ.2.1.6.2-5のような解砕機を用いて解砕条件を求めた。金属水酸化物汚泥の酸溶解は塩酸と硫酸それぞれ汚泥溶解実験を行い、酸の溶解特性、最適 pH などを検討した。フロー図の一段目から三段目までは、図Ⅱ.2.1.6.2-6のように実際にNS法が行われている工場現場設備を利用し実施した。

リパルプ洗浄は図Ⅱ.2.1.6.2-7のように、新たに現場に設置したリパルプ洗浄槽を用いて主に行い、反応後の硫化ニッケルスラリー中の亜リン酸、次亜リン酸、有機酸などをリパルプ回数毎の上澄み水を分析し、リパルプ効果を確認する。また、回収される脱水汚泥のニッケル含有率の上昇も確認する。



図Ⅱ.2.1.6.2-4 水酸化物汚泥より有用金属回収、汚泥削減の実証処理フロー



図Ⅱ.2.1.6.2-5 解砕機による金属水酸化物汚泥の解砕実験

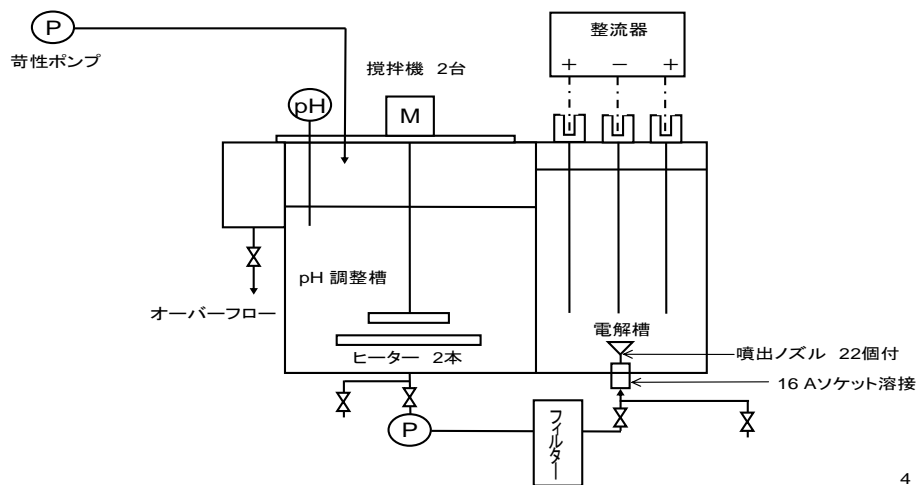


図Ⅱ.2.1.6.2-6 実施現場（左図：反応槽、右図：脱水機・制御盤）



図Ⅱ.2.1.6.2-7 リパルプ洗浄槽（右中央：リパルプ洗浄槽、右手前：同装置配電盤）

図Ⅱ.2.1.6.2-8 に電解実験処理フローを示す。電解析出実験の中規模電解槽と工業規模モジュールの電解槽を図Ⅱ.2.1.6.2-9 に示す。はじめ、硫酸ニッケルなどの工業薬品で模擬電解液を作成して電解実験を行い、後述する硫化ニッケルを空気酸化して作成した硫酸ニッケル汚泥を水で溶解して得られた硫酸ニッケル液（実電解液）に対しても電解実験を行った。



4

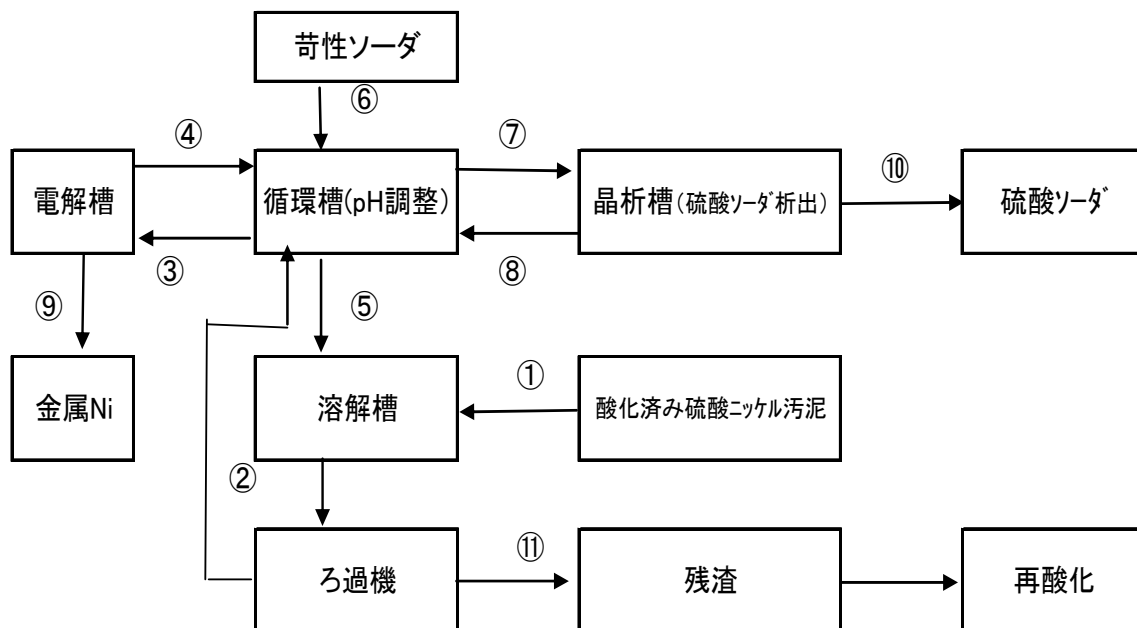
図 II .2.1.6.2-8 電解実験処理フロー



図 II .2.1.6.2-9 電解実験処理装置 (左図：中規模装置 右図：工業規模モジュール)

晶析法による電解槽中の硫酸ソーダの除去

硫酸ニッケルが電解析出されると金属ニッケルが陰極（ステンレス）に析出するとその当量だけの硫酸が生成する。pH3 以下に下がると水素が発生し、電力効率が落ちる。それ故、苛性ソーダを添加して pH を 3 以上になるようにするため、どうしても硫酸ソーダ濃度が上昇する。電解析出を円滑にするために図 III.2.6.2.2-14 に示すように、温度による硫酸ソーダの溶解度の差を利用した晶析法で硫酸ソーダを取り除く。図 II.2.1.6.2-11 は実験の時の写真である。



図Ⅱ.2.1.6.2-10 晶析法による電解液中の硫酸ソーダ除去フロー図



図Ⅱ.2.1.6.2-11 晶析法による電解液中の硫酸ソーダ除去実験（中央下：チラー、右中央：遠心分離器、右：析出槽、中央上：電解槽）

晶析法による電解前の電解液からの不純物除去

実証実験で実際の実電解液のニッケル析出実験はなかなか上手く行かなかった。リパルプ洗浄技術などで大幅に不純物が除去できているのに、良好な金属ニッケルが生成されない。先導研究や基礎研究での電解液を活性炭吸着実験では気づかなかったこ

とではあるが、硫酸ソーダ除去と同様に硫酸ニッケル溶液を、チラーなどを使って晶析すると、不純物のリン化合物や有機汚濁物などが除去できて電界析出が上手くいき、純度の高い金属ニッケルが得られた。

③硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムの解明と最適酸化条件を求める研究

a) 基礎試験

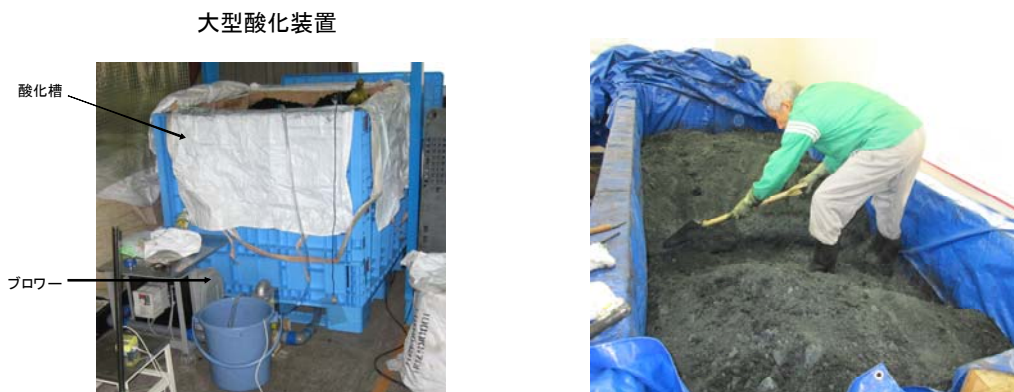
脱水直後の硫化汚泥は2週間程度自然に発熱する。その後、長期間放置すると大部分が酸化し硫酸ニッケルとなる。それを水や弱酸に溶かすと高濃度（ニッケル濃度約5%）の硫酸ニッケル溶液となり、電解析出で金属ニッケルを得ることが、先導研究で明らかにされた。短期間に効率よく酸化させるために、硫化ニッケルの酸化メカニズムと酸化最適条件を求める。図Ⅱ.2.1.6.2-12（左）のようなシャーレや小型酸化促進器（同図右）、恒温槽を用いて、汚泥温度、含水率、汚泥 pH、硫黄酸化菌群数、栄養源（P,N）など変化させ実験を行った。さらに酸化を促進する要因を調べるため、硫化ニッケル汚泥の X 線回折、硫酸イオンの測定も行い、併せて、工場現場での実態調査をおこない。実験結果との比較も行った。



図Ⅱ.2.1.6.2-12 恒温槽内シャーレ（左）、および酸化促進器（右）による硫化ニッケル汚泥の酸化実験

b) 実証試験

基礎試験で得られた知見に基づき、図Ⅱ.2.1.6.2-13 のような大きな空気酸化槽を工場現場や実験室に作り、規模を拡大して硫化ニッケル汚泥の空気酸化を大規模に行っても十分に行えるかを確認する。



図Ⅱ.2.1.6.2-13 硫化ニッケル汚泥の空気酸化実証実験

2.1.6.3 有害元素吸着除去技術開発

2.1.6.3.1 新規ほう素吸着プロセスの開発

新規ほう素吸着プロセスの開発については、新規ほう素吸着剤を用いてめっき廃液中のほう素を除去回収するシステムを構築するための技術開発を行う。ほう素飽和吸着量が従来材料の3倍となる新規吸着剤を合成する技術を確立し、そのほう素吸着特性（吸着量・選択性・再生方法）および耐久性を検討することにより、めっき廃液中のほう素を高効率で除去回収する新規吸着プロセスの設計指針を得る。また、合成した吸着剤のハンドリング性向上のための製造技術、実用化のための量産化技術に関しても検討を行う。以上の基本技術に基づき、委託研究終了後の助成研究により行う試作機的设计に必要なエンジニアリングデータの取得を通じ、本プロセスの実用化に資する。平成21年度は、ほう素吸着剤の母材となる無機酸化物の選択およびその高比表面積化、およびほう素吸着サイトを担う有機官能基との複合化を行い、バッチ法でそのほう素吸着特性を評価する。またそのハンドリング性向上のために吸着剤の造粒についても検討を開始する。平成22年度は、平成21年度に開発した新規吸着剤について、カラム流通試験による吸着剤の破過特性の検討を行うとともに、吸着データ処理解析装置により吸着剤のバッチおよび流通式での吸着特性を解析する。吸着剤の合成については、量産化のための製造方法の検討を開始するとともに、吸着性能の向上のため、母材の高比表面積化、有機官能基の導入法の最適化等について、吸着剤処理装置を使用するなどして継続して検討を行う。平成23年度には、平成22年度までに開発した新規ほう素吸着剤について、バッチ法・流通法による吸着特性の検討を継続するとともに、選択性・耐久性に関する検討を行う。ほう素の吸着特性に与える他元素の影響や吸着／再生の繰り返し

試験を行うことにより、実プロセスでの吸着剤の耐久性を評価し、吸着剤の合成にフィードバックする。平成23年度末までに、吸着剤 1L 当たり 15g 以上のほう素飽和吸着量を持ち、かつハンドリング性にすぐれた粒径サブミリオーダー以上の新規ほう素吸着剤の合成手法を確立する。24年度は、ほう素吸着装置を設計発注し、試運転・改良を経た後、25年度に設計変更・再試験・検証を行う。

平成23年度末までの委託事業において高いほう素吸着能を持つ吸着剤の合成方法は確立できていたが、開発した剤は水中での体積が3倍程度に膨潤し、市販剤よりも大きく、湿潤体積当たりのほう素吸着量は低いため、平成24年度以降の計画を変更し、膨潤を抑制するための改良を合成条件の最適化により検討することとした。

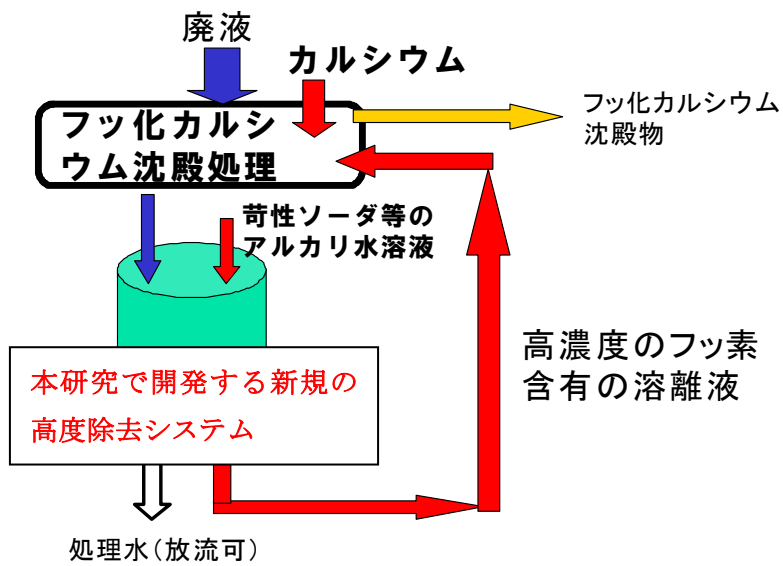
また実用化に際し、吸着塔に充填して使用するためには目詰まりを起さない粒子径を持つことや、吸着剤粒子の強度が十分であることも必要な条件であり、吸着性能を維持したまま、これらの課題を解決することも技術課題としてあげられる。また、実証試験として、実排水での吸着性能の確認および剤の繰り返し使用における耐久性の評価も必要である。従って、平成24年度以降の計画におけるほう素吸着剤の改良指針を次の3点とした。

- ①膨潤の抑制：合成条件の変更
- ②耐久性：繰り返し特性
- ③実用性：カラム式通水試験

2.1.6.3.2 ミカン搾汁残渣を用いたフッ素の除去プロセスの研究開発

現在様々な排水中のフッ素は石灰等のカルシウムを添加してフッ化カルシウムの沈殿として除去されている。しかしこの方法では排出液中のフッ素濃度は10数 mg/L 程度までしか低下せず、我が国の排出基準値である 8 mg/L の値をクリアすることができない。このためさらなる高度分離・除去が必要とされるが、その1つとしてアルミニウム化合物の添加によるアルミ共沈法が採用されている。しかしこの方法では含水量の大きな水酸化アルミニウムの汚泥が大量に発生し、脱水と乾燥に多大のエネルギーを要している。

本研究においては汚泥フリーのフッ素除去技術の開発を行う。すなわちミカンの搾汁残渣を水酸化カルシウム等を用いてケン化処理することによって調製される吸着剤にジルコニウム(III) やアルミニウム(III) 等の多価の金属陽イオンを吸着・担持させ、これによりカルシウム処理後の排水に含まれる10数 mg/L 程度の希薄濃度のフッ化物イオンを吸着・除去し、排出基準値の 8 mg/L 以下、さらには環境基準値の 0.8 mg/L 以下に低減させる技術を開発する。(図Ⅱ.2.1.6.3.2-1 参照)



図Ⅱ. 2. 1. 6. 3. 2-1 フッ素の分離・除去における本研究開発の位置づけ

		2009	2010	2011	2012	2013
抽出	めっき液 長寿命化	抽出挙動	被膜	経済性	実用化検討	●
	新抽出装置による 金属回収	正逆抽出挙動、相分離性、加速機構				
沈殿	COD成分分解と 促進酸化物沈殿 複合処理	COD成分の分解除去、汚泥削減			中間目標達成	●
	汚泥削減・ 有用金属回収	硫化Ni酸化	汚泥からの金属分離			
吸着	ほう素吸着剤	吸着剤	ハイドロキソ性		●	
	ミカン搾汁残渣を 用いたフッ素除去	吸着剤	吸着装置		●	
						最終目標達成

図Ⅱ. 2. 1. 6. 3. 2-2 研究開発のスケジュール

本研究ではフッ素除去の従来技術であるカルシウム沈殿法、アルミニウム共沈法、イオン交換樹脂法における問題点を解決し、新フッ素排出基準値 8mg/L、環境基準値 0.8mg/L 未満を確実に安定的に処理することが可能なフッ素吸着剤、フッ素除去プラント、フッ素除去運転ソフトを開発することを目的に、まず産業廃棄物有効利用の観点からミカン搾汁残渣利用吸着剤について検討した。しかし、ミカン搾汁残渣利用の場合、有機物腐敗による臭気発生及びミカン搾汁残渣入手困難等の問題から、並行して強酸性イオン交換樹脂、強酸性イオン交換樹脂＋磁性体凝集剤利用吸着剤の調製法及び吸着性能を研究検討する。

性能を比較検討するため、3種類の原料で製造した吸着剤をまずカラム・ビーカー試験で評価し、次に予備実験プラントにて性能を確認し、最後にパイロットプラントで評価した。予備実験プラントでは吸着剤の添加率、攪拌時間、通過線速度、処理水最適 pH、再活性化汚泥洗浄汚泥の最適 pH 値、再活性化汚泥返送率の数値を確定した。パイロットプラントでは確定した仕様に基づいて三井金属レアメタル工場に設置し、開発フッ素吸着剤の性能、パイロットプラントの操作性、処理性能及び汚泥処理プロセスのエネルギー削減率の検討研究を行う。

2.1.7 難分解性化学物質分解

2.1.7.1 促進酸化処理による実排水中ジオキサンの分解除去に関する研究開発

(1)実排水による分解特性調査

実工場排水を用いて現地及び社内にてAOP処理を実施し、ジオキサンの分解特性を把握する。ジオキサン 0.5mg/L 以下まで処理可能な条件を明らかにし、排水に適したAOP処理方法、処理プロセスを検討する。

(2)組合せの検討

生物処理、AOP処理の組合せにより、ジオキサン、BOD、CODの水質も満足させる。本試験の結果から、低コスト（省エネ）型のプロセスを検討する。

生物処理についての最適条件を把握する。また、AOP処理を回分で行い、生物処理と同様にジオキサン分解効率を上昇させる。最適条件を確立した後、現地試験において生物処理とAOP処理の組み合わせによる連続処理で運転の安定性を確認する。

2.1.7.2 難分解性物質分解技術システム化に関する研究開発

(1)ジオキサン排出抑制

工場における節水および廃水処理への負荷低減等を図る水使用合理化を検討するため、水量、水質の基礎データを収集する。収集した基礎データに基づいて、水使用の合理化方法およびジオキサン排出抑制策を調査検討する。

(2)最適システム研究

処理コストや処理水の再利用の観点から、最適な処理システムの検討を行う。工場廃水の発生状況や濃度等のケースによって、各種の前処理、AOP処理、生物処理の組み合わせが考えられるので、処理システムの構築に必要な因子を検討し、また共同開発者による処理実験結果を取り入れてシステム化研究を行う。

2.1.7.3 ジオキサンの分解特性に関する研究開発

(1)実態および周辺情報調査

ジオキサンに関するこれまでの文献を収集する。収集した情報に基づいて、水環境中へのジオキサンの排出状況、実廃水やモデル廃水中でのジオキサンの各種処理法の分解効果を解析する。また、副生成物として排出が危惧される業種（繊維染色事業所）での実態調査を行い、同業種からの排出状況を明らかにする。さらに、ジオキサン以外の要監視項目物質として農薬類に対するAOP法の分解効果を明らかにする。

(2)分解過程の解明

ジオキサン分解に対する各種処理法の可能性および分解過程を把握する。また、AO

P処理の分解効果を検証するため、各種の操作条件や共存物質の影響を把握する。さらに、AOP処理後の生物処理特性を把握する。これらを通して、AOP処理によるジオキサンの分解過程に関する総合評価を行う。

以上の研究開発に関するスケジュールを表Ⅱ.2.1.7-1に示す。

表Ⅱ.2.1.7-1 研究開発スケジュール

年度 研究開発項目	2009 年度	2010 年度	2011 年度	2012 年度	2013 年度
1. 実排水中ジオキサン分解特性の研究開発 (住友精密)	→				
1-1. 実排水による分解特性調査(回分)	→				
1-2. 連続処理試験装置設計	→				
1-3. 実排水による促進酸化連続試験評価		→	→		
1-4. 組み合わせ処理の検討			→	→	
1-5. 実排水による総合試験評価(実証試験)				→	→
2. 分解技術システム化の研究開発(造水)	→				
2-1. ジオキサン排出抑制	→	→			
2-2. 最適システム研究				→	→
2-3. 他物質への適用研究				→	→
3. ジオキサン分解特性の研究開発(産総研)	→				
3-1. 実態、周辺情報調査	→				
3-2. 分解過程の研究		→	→		
3-3. 要監視項目物質(難分解性有機物質)での検討				→	→

2.1.8 新機能生物利用技術

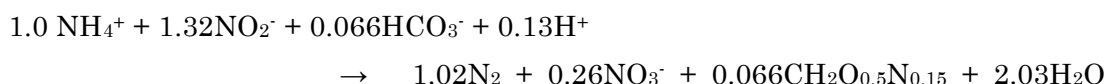
2.1.8.1 概要

(1) 従来技術の課題

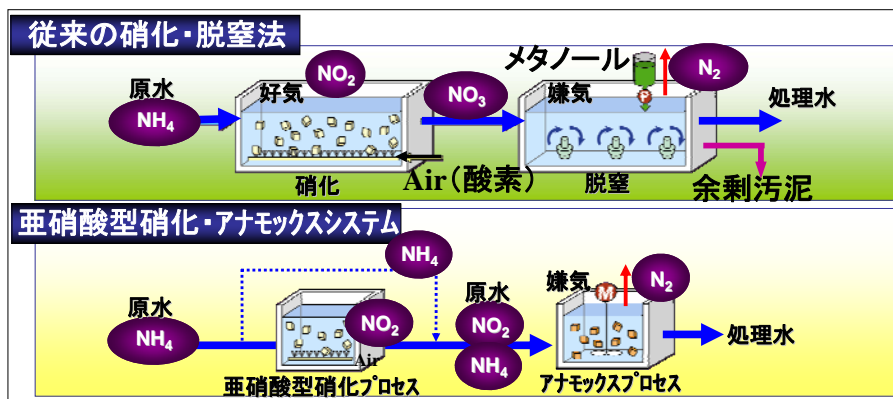
窒素による環境汚染により、アオコ・赤潮の発生や、有毒藻類の発生など重大な環境問題を引き起こしている。廃水中の窒素除去技術の開発は、健全な水環境保全および水資源の循環という観点から、重要な位置付けにある。廃水中の窒素除去方法としては、生物学的硝化・脱窒法が有効であるとされており、各種工場廃水や下水の処理など、幅広く用いられている。この硝化・脱窒法は有用であると考えられるが、特に窒素濃度が高い廃水において、硝化に多大な曝気動力を要することや、脱窒に要するメタノール等の薬注費の増大、メタノール添加に伴う余剰汚泥の処分費、さらに処理速度が遅いため、大きな設置スペースが必要など、多くの課題が残されている。そこで、曝気動力および汚泥処分量を削減し、かつ処理効率の高い省エネルギー・省スペース型の廃水処理技術の開発が望まれている。

(2) 新機能微生物の効果

本研究項目では、近年発見された“嫌気性アンモニア酸化（anaerobic ammonium oxidation: アナモックス）反応”を活用することにより、これらの課題を解決する廃水処理システムを開発する。アナモックス反応は次式に示す実験式が報告されており、Planctomycetesに属する新機能微生物（以下、アナモックス菌）により行われる。



廃水中の窒素は主にアンモニアとして存在することから、この反応を用いた廃水処理システムを開発するには、まず約半量のアンモニアを亜硝酸に酸化し、アンモニアと亜硝酸の混合液を生成させる亜硝酸型硝化プロセスが必要である。そして、生成した亜硝酸とアンモニアをアナモックス反応により脱窒するアナモックスプロセスが必要となる。本プロジェクトではこれらの2つの単位プロセスを平行して開発する（図Ⅲ.2.1.8-1）。



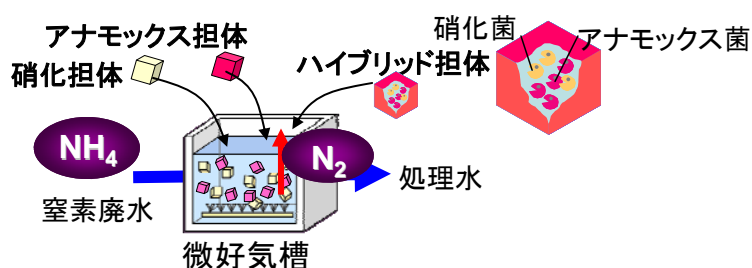
図Ⅲ.2.1.8-1 従来法と開発システム

このアナモックス菌を用いた窒素除去技術のメリットとしては、約半量のアンモニアは直接、窒素ガスへと変換されるため、約半量のアンモニアは硝化する必要がなくなる。また、残り半量のアンモニア酸化においても、従来必要とされた亜硝酸から硝酸への酸化分の酸素量を削減できる。これらのことから、新機能微生物であるアナモックス菌を用いた窒素除去プロセスを開発できれば、曝気動力に関わるエネルギーを50%以上削減することが可能となる。

(3)本項目での開発コンセプト

本項目では、①高速処理②低水温対応③高機能化の3点の開発コンセプトを有している。①と②をあわせたものが、メインテーマであり、③については、その高度化という位置づけである。

- ①高速処理：従来の窒素廃水処理装置は、処理速度が低いため、大型な処理装置が必要であり、設置スペースが大きい。特に産業廃水の処理施設では、設置スペースの少ない、より処理速度の高いシステム開発が必要である。そこで、本項目では、従来の10倍以上の処理効率を得ることを目標とし、反応槽容積を従来法の1/10以下とすることを目標とした。
- ②低水温対応：さらに、産業廃水処理では、冬季に水温が低下することから、低水温下での処理が求められる。アナモックス反応は中水温（水温30℃程度）での検討が主であり、低水温（15～20℃）での検討例は極めて少ない。そこで、世界初の産業廃水処理にむけた、低水温対応型のアナモックスシステムを開発する。
- ③高機能化：アナモックス菌を用いた廃水処理システムをより国際競争力の高い技術に仕上げるには、硝化工程と脱窒工程を1槽で行う、簡易で効率的なアナモックスシステムを開発する必要がある、このシステム開発の基礎検討を行う（図Ⅲ.2.1.8-2）。



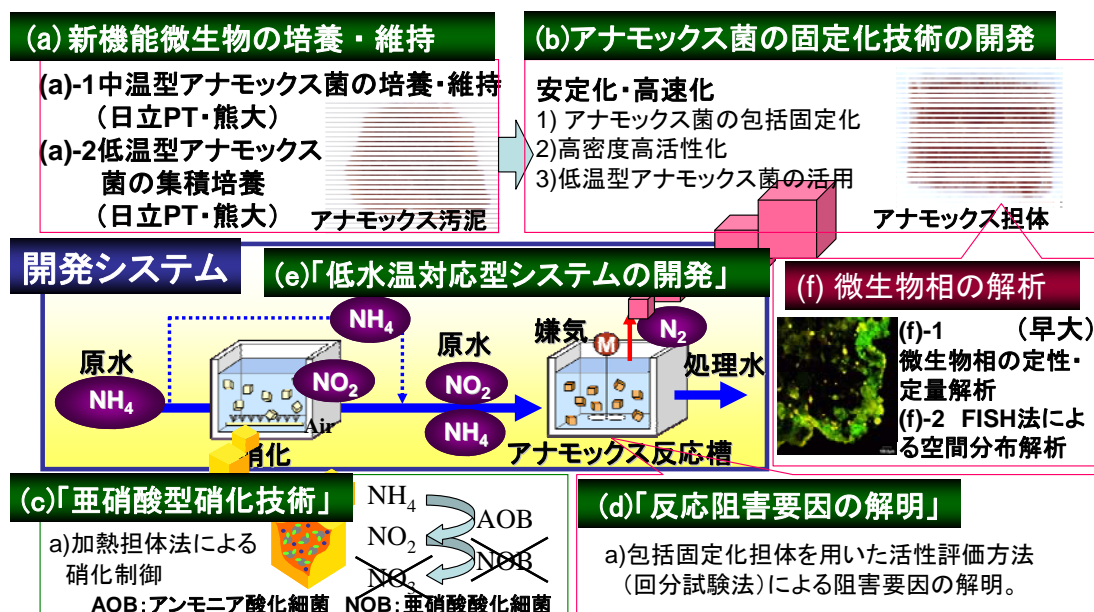
図Ⅲ.2.1.8-2 1槽式アナモックスシステム例

2.1.8.2 本項目の内容

中間目標である『従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、窒素除去において曝気エネルギー等使用エネルギーを50%削減する。』に対し、新機能微生物であるア

ナモックス菌を利用した窒素廃水処理システムを開発することで、目標を達成可能である。このシステム開発を行うために、以下の研究開発項目を設定し、研究開発を行う。

図Ⅲ.2.1.8-3に開発システムおよび付随する研究開発項目を記載する。各研究開発項目の内容については、次のとおりである。



図Ⅲ.2.1.8-3 開発システムと研究開発項目の関係

(a)-1 「新機能微生物(アナモックス菌)の培養・維持」

新機能微生物であるアナモックス菌が確認されたのは1999年であり、近年発見された新しい微生物群である。その培養自体が難しいとされているが、日立PTおよび熊本大学では、培養技術を確立しており、中温(約30℃)で活性が高い中温型アナモックス菌の集積培養に成功している。本研究項目では、そのアナモックス菌を培養し、廃水処理に活用するため、その培養および維持を研究開発項目としている。また、廃水処理に適用するにあたり、大量に培養する技術が必要である。この可能性を示すために、培養目標値として、連続的に培養ができることが立証できる数値「1日に1g以上のアナモックス菌の培養」を目標値とした。

(a)-2 「低温型アナモックス菌の集積培養」

低水に対応するアナモックスシステムを開発するには、低水温条件下で活性の高いアナモックス菌を利用することが有効と考えられる。今まで、廃水処理へ適用検討されているのは、中温(約30℃)で活性が高い中温型アナモックス菌である。環境水中には、低水温に高い活性を有するアナモックス菌の存在することが報告されているが、その集積培養に成功した例は、世界的にも極めて少ない。また、わが国においても調査が十分

行われておらず、未知の新しいアナモックス菌が培養できる可能性がある。そこで、低水でも高い活性を有する低温型アナモックス菌の集積培養を目的とし、窒素汚染のある底泥などから集積培養を行った。本項目では、「低水温で活性を有する新種アナモックス菌の集積培養に成功する」ことを目標とし、誰も成し得ていない課題に挑戦する。高い技術課題ではあるが、低温型アナモックス菌が存在している報告があり、独自の培養技術があることから、対応は可能である。

(b) 「アナモックス菌の固定化技術の開発」

アナモックス菌の増殖速度はきわめて遅く、倍加時間（1細胞が2細胞に分裂する時間）が、最大で2～3日、通常1日程度と報告されている。大腸菌の倍加時間は30分程度であることから、アナモックス菌の増殖速度はきわめて遅い。一方、処理速度が高い廃水処理装置を開発するには、廃水を多量に流す必要があり、流速が早くなり、菌が流出してしまう可能性が高い。そのため、アナモックス菌を反応槽内に維持する固定化方法の開発が必要である。そこで、高分子ゲルの中にアナモックス菌を固定化する方法を開発する。

(c) 「亜硝酸型硝化技術」

窒素廃水の多くはアンモニア性窒素として排出される。アナモックス菌はアンモニアと亜硝酸を利用して窒素ガスへと変換するため、アンモニアの半量を亜硝酸に酸化する前処理プロセスが必要である。これが亜硝酸型硝化技術である。従来技術では、アンモニアは亜硝酸を経由して硝酸まで酸化されてしまうことから、亜硝酸から硝酸に酸化される反応を抑制することが重要である。この抑制方法として、加熱処理による殺菌方法を考案しており、この方法を活用した亜硝酸型硝化プロセスの開発および処理性能の検証を行う。本項目では、アンモニアを亜硝酸に安定して酸化することを目標とする。

(d) 「反応阻害要因の解明」

各種産業排水に新機能微生物であるアナモックス菌を活用するには、廃水中の各種化学物質の影響評価が不可欠である。特に、重金属類などは微生物への不安定要因と成りうるが、その知見は極めて少ない。そこで、アナモックス反応への不安定化要因の明確化を目的とし、Cu、Co、Mo、Niなどの重金属類が及ぼすアナモックス活性への影響評価を行い、阻害を受けない濃度条件を明確化する。

(e) 「低水温対応型アナモックスシステムの開発」

産業排水の処理においては、冬季に水温が低水温（15～20℃）となることから、低水温に条件で窒素廃水の処理ができるシステム開発が必要である。しかしながら、アナモックス菌は通常、中温型のアナモックス菌であり、水温30℃程度での処理が主である。

そこで、低水温（15～20℃）でアナモックス反応を活用したシステム開発を行うことを目標とする。

また、従来の廃水処理装置では、処理速度が低く、大型の処理装置が必要であったことから、省スペース型の窒素廃水処理システムの開発が望まれている。そこで、窒素除去システムとして処理速度が従来法の 10 倍以上とすることを目標としてシステム開発を行う。

(f)-1 「16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析」

新機能微生物を利用したシステム開発では、大分して硝化菌、アナモックス菌、脱窒菌といった様々な微生物を活用してシステム開発を行う。また、アナモックス菌の中にも異なる特性を有する菌が多数存在する。これらの微生物群を認識し、どのような細菌がどのプロセスに存在しているか認識することは、必須の技術である。特に、研究開発項目(a)-2にて、低水温下でも活性を維持する新しいアナモックス菌の培養を行うことから、その解析は重要である。そこで、16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性解析を行う。

(f)-2 「FISH法に基づく微生物相の空間分布解析」

硝化菌やアナモックス菌などが、担体などにどのように生息しているのか？その空間分布を確認することは、処理システムの効率化において、重要な研究開発項目である。特に、後述の(g)においては、硝化菌とアナモックス菌という異なる微生物を同一の反応槽に維持するため、これらの菌がどのように生息しているか把握する必要がある。そこで、FISH 法におよび特定の微生物の遺伝子を染色することで、ことなる微生物群を染め分けることにより、可視化することにより、特定微生物相を可視化する。

(g)-1 「担体利用型1槽型アナモックスシステムの検討」

アナモックス菌を利用した廃水処理システムでは、先に記載したとおり、アンモニアを亜硝酸に酸化する前処理プロセスが必要であり、その後段にアナモックスプロセスを組み合わせたシステムが基本である。特に、産業排水の処理においては、よりシンプルで、扱いやすい装置が望まれる。アナモックス菌を用いた廃水処理システムを、より国際競争力の高い技術に仕上げるには、これらの硝化プロセスとアナモックスプロセスを1槽で行う、簡易で効率的なアナモックスシステムを開発することが有効であると考えられる。そこで、硝化担体とアナモックス担体を同一槽で利用する1槽型アナモックスシステムの開発を目的とし、高水温条件下におけるその基本性能の明確化を目標とした。

(g)-2 「生物膜型1槽型アナモックスシステムの検討」

研究開発項目(g)-1と同様に、産業排水処理に向けた、よりシンプルで、扱いやすい

装置開発として、アナモックス菌と硝化菌を同一槽内で維持し、1槽で処理を行う、簡易で効率的なアナモックスシステムを開発する。さらに、より簡易にシステム開発ができるように、担体などを利用せず生物膜を利用したシステム開発を行う。本研究開発項目においては、高水温条件下におけるその基本性能の明確化を目標として、検討を行う。さらに、高い処理効率を得るため、脱窒速度 $1.25\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$ 以上を目標とした。なお、当初予定よりも研究成果が得られた為、当初の目標値である脱窒速度 $1.0\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$ を 25% 高い値に上方修正した。

【研究開発項目と目標値および設定根拠】

上記に記載した研究開発項目ごとの目標値および設定根拠を以下のようにまとめる。

研究開発項目:(a)-1「新機能微生物(アナモックス菌)の培養・維持」

目標値 : アナモックス菌(中温菌)の培養量として、1日 1g 以上できることを立証。

設定根拠 : 新機能微生物であるアナモックス菌を確実に培養できること検証する必要がある。1日に 1g 以上もの菌体を培養できれば、確実に培養できることが立証できる。

研究開発項目:(a)-2「低温型アナモックス菌の集積培養」

目標値 : 低水温で活性を有する新種アナモックス菌の集積培養に成功する。

設定根拠 : 既知のアナモックス菌は主に中温菌である。産業排水処理では、低水温での処理が必要となる。至適水温が 30°C 以下の新種アナモックス菌を得ることが必要。

研究開発項目:(b)「アナモックス菌の固定化技術の開発」

目標値 : アナモックス菌の固定化技術の明確化。

設定根拠 : アナモックス菌は増殖速度が極めて遅いことから、増殖する前に、反応槽から流出する可能性が高い。そのため、槽内に固定化・維持する方法が必須。

研究開発項目:(c)「亜硝酸型硝化技術」

目標値 : 亜硝酸型硝化性能の安定維持。

設定根拠 : アナモックス菌は、アンモニアと亜硝酸を利用した窒素除去反応である。通常の硝化反応では、アンモニアは亜硝酸を経由して硝酸まで酸化される。そのため、亜硝酸で停止させ、安定維持する技術が必要。

研究開発項目:(d)「反応阻害要因の解明」

目標値 : アナモックス反応への不安定化要因の明確化。

設定根拠 : 産業排水中には、重金属類等が含まれる可能性があるが、その影響評価をした報告例は無く、不安定化要因を明確にすることが必須な課題である。

研究開発項目:(e)「低水温対応型アナモックスシステムの開発」

目標値 : 低水温 (15~20℃) での安定処理性能。

窒素除去システムとして処理速度が従来法の 10 倍以上。

設定根拠: 産業排水処理では、冬季に水温が 15~20℃まで低下する場合があります、性能検証が必要。省スペース化を図り、開発システムの適用性を高めるため、独自の高い処理速度の目標値を設定。

研究開発項目:(f)-1「16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析」

目標値 : 16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析

設定根拠: 培養した微生物 ((a)-2) が、世界初の新種の菌である可能性があり、それを遺伝子解析で立証する必要がある。

研究開発項目:(f)-2「FISH法に基づく微生物相の空間分布解析」

目標値 : 微生物の可視化

設定根拠: 機能の異なる菌を利用するため、生息状況を確認し、改善案等を検討し、さらに効率化を図る必要がある、微生物を染色し、可視化する技術が必要である。

研究開発項目:(g)-1「担体利用型1槽型アナモックスシステムの検討」

目標値 : 基本性能の明確化

設定根拠: より簡易なシステムを開発することで、国際競争力のある新しいシステムについて基礎検討する。従来、硝化担体とアナモックス担体を活用する 2 槽が必要であったが、これを 1 槽内で行うシステムについて基本性能を確認する。

研究開発項目:(g)-2「生物膜型1槽型アナモックスシステムの検討」

目標値 : 基本性能の明確化

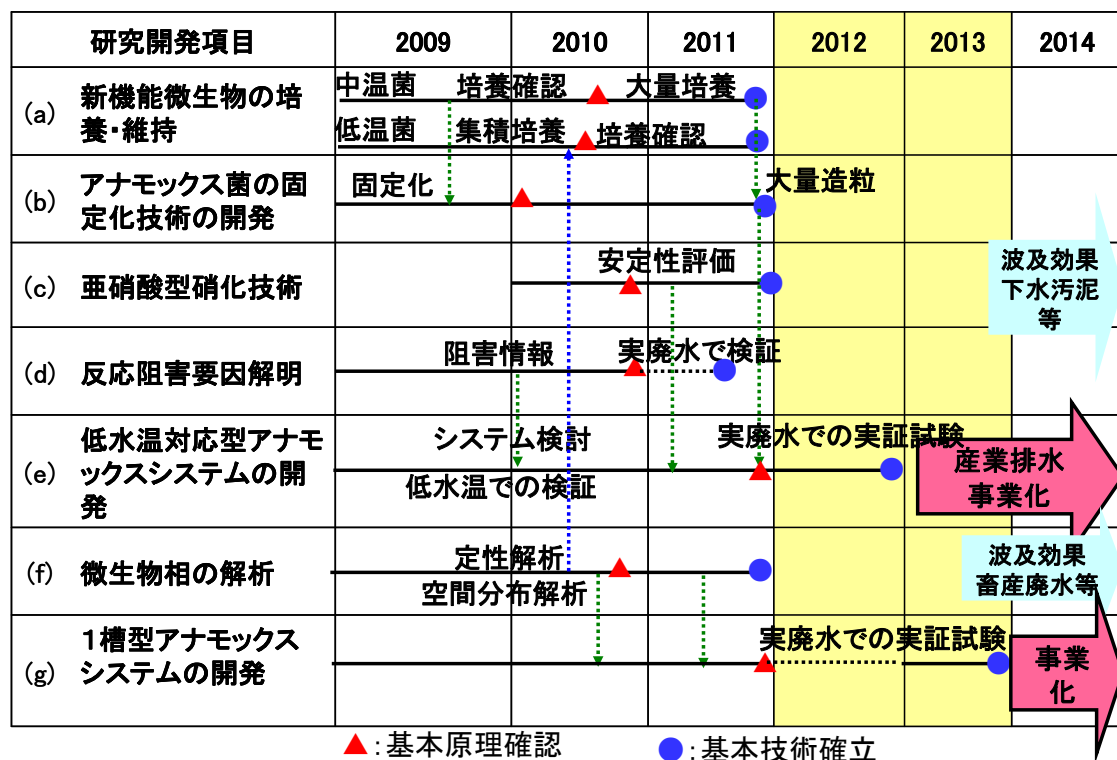
脱窒速度 1.25kg/m³/d 以上 (高水温条件)

設定根拠: より簡易にシステム開発ができるように、担体などを利用せず生物膜を利用したシステム開発を行う。本研究開発項目においては、生物膜を利用したシステム開発を前提とし、基本性能を確認する。従来法よりも高い脱窒速度を目標値に設定。なお、当初予定よりも研究成果が得られた為、当初の目標値である脱窒速度 1.0kg/m³/d を 25%高い値に上方修正した。

2.1.8.3 研究工程

各研究項目の工程を図Ⅲ. 2. 1. 8-4 に示す。研究開発項目(a)の培養技術については、2010 年度までに基礎検討を終えており、実用化に向けた大量培養を検討し、2011 年度末までに、基本技術の確立を完了する。また、研究開発項目(b)担体の製造や、(c)の前

処理技術を検討した後、基本性能を 2011 年度までに完了し、実証試験を行うことで 2012 年度に本システムの開発を終了し、2013 年度に事業化を図る。また研究開発項目 (g) については、2013 年度末までに実証試験を終了し 2014 年度に事業化を図る予定である。



図Ⅲ.2.1.8-4 研究開発スケジュール

2.1.9 開発予算

表Ⅱ.2.1.9-1 開発予算（単位：百万円）

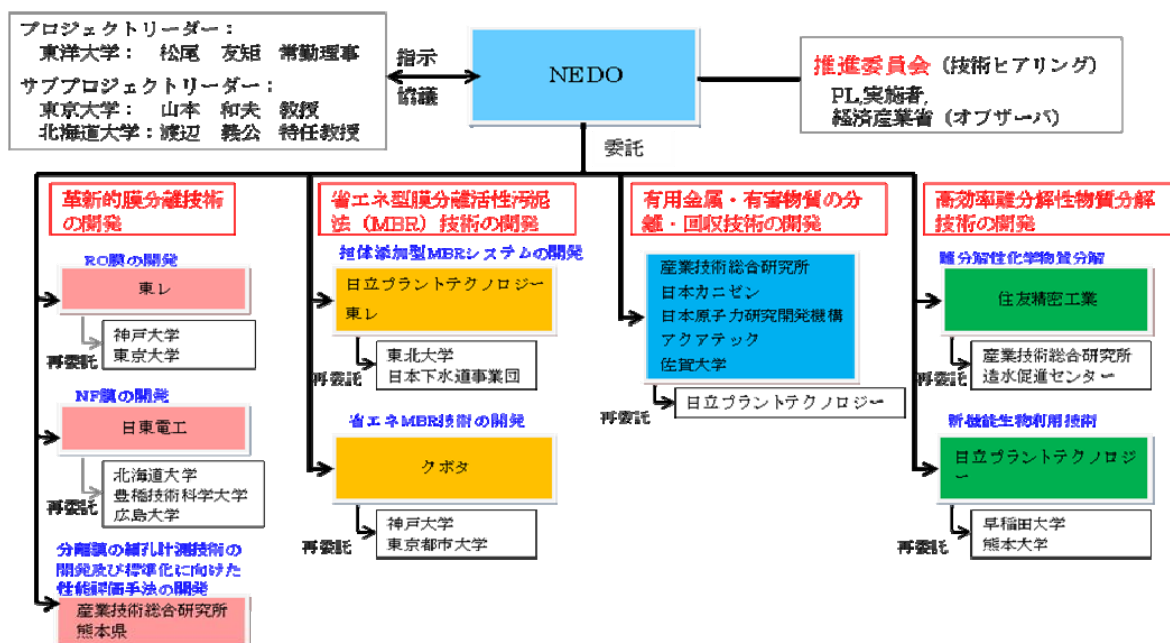
	2009	2010	2011	2012	2013	合計
革新的膜分離技術の開発	150	202	116	199	—	667
(1) RO膜の開発	75	108	34	30	—	—
(2) NF膜の開発	49	50	33	29	—	—
(3) 分離膜の細孔計測技術の開発及び 標準化に向けた性能評価手法の開発	26	44	49	140	—	—
省エネ型膜分離技術の開発	79	248	175	78	21	601
(4) 担体添加型MBRシステムの開発	36	141	95	59	—	—
(5) 省エネ型MBR技術の開発	43	107	80	19	21	—
(6)有用金属・有害物質の分離・回収技術 の開発	70	107	115	66	61	419
高効率難分解性物質分解技術の開発	76	143	125	57	47	448
(7) 難分解性化学物質分解	38	54	38	15	15	—
(8) 新機能生物利用技術	38	89	87	42	32	—
合計	375	700	531	400	129	2135

(注) NEDO 費用含まず。

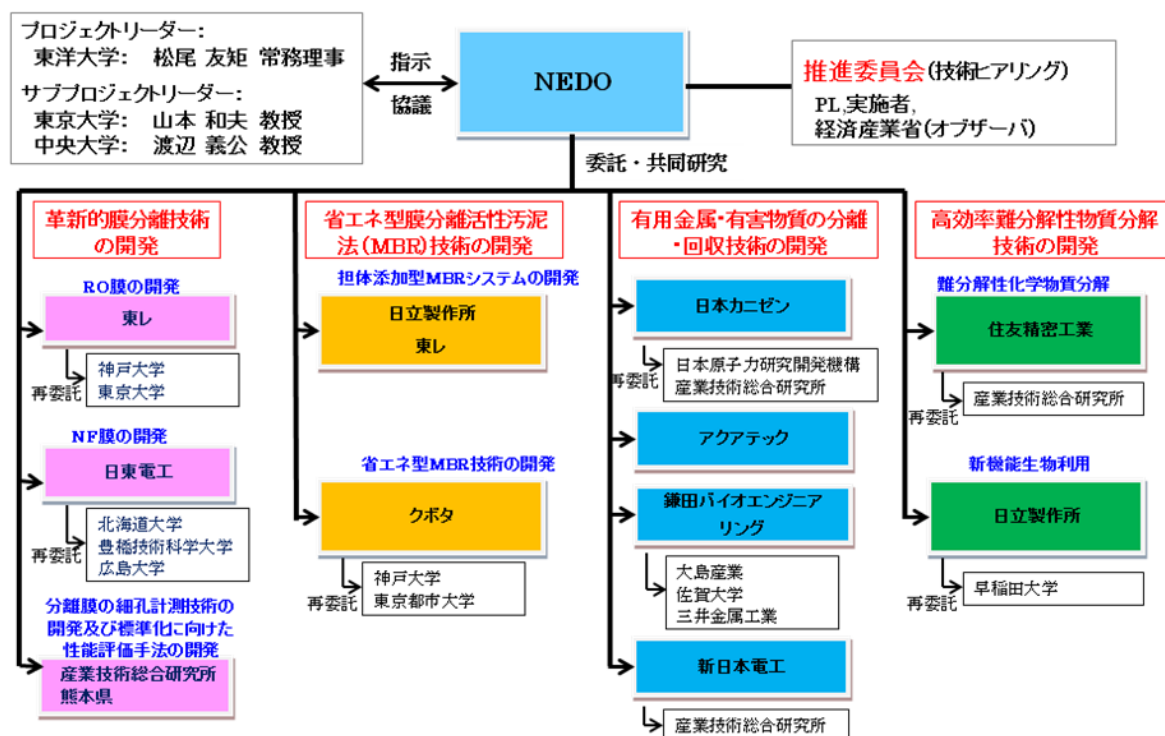
(1)、(2)の 2011,2012 年度、及び(4)～(8)の 2012,2013 年度は、上記以外に自己負担有り(負担率 33.3%)。

2.2 研究開発の実施体制

本研究開発の中間評価時の実施体制を図Ⅱ.2.2-1に、事業終了時点の実施体制を図Ⅱ.2.2-2に示す。



図Ⅱ.2.2-1 中間評価時のプロジェクト実施体制図



図Ⅱ.2.2-2 事業終了時のプロジェクト実施体制図

2.3 研究開発の運営管理

(1) 定例進捗報告

2ヶ月毎に、進捗報告を NEDO に提出してもらって、開発進捗および成果の確認を行うとともに、加速財源などによる開発加速検討等に利用した。

(2) 個別テーマ定例打ち合わせ

1～2ヶ月に1回程度、事業実施者(委託先・再委託先)が会する定例検討会等で進捗を報告し合い、成果や問題点の共有化、対処方針等を検討した。

研究開発項目「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」については、開発テーマが多岐にわたっているため、チームリーダーの産業技術総合研究所東北センターの原田晃センター長の下 NEDO 担当者も出席して、各課題の進捗確認、方向性や今後の経過卯についての審議を行った。なお、経済産業省からもオブザーバーとして経済産業環境局環境指導室からも参加いただいた。

(3) 個別テーマ委員会

研究開発項目「分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発」および、「難分解性化学物質分解」については、特にその方向性をステアリングするため、外部専門家による委員会を年2～4回実施した。本委員会には、NEDO 担当者も出席し、進捗確認・研究開発の方向性指導を実施した。

表Ⅱ.2.3-1 「分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発」の外部委員

委員等区分	氏名	所属・役職
委員長	松本 幹治	横浜国立大学教授
委員	都留 稔了	広島大学教授
委員	中根 堯	三菱化学(株)イオン交換樹脂研究所 技術アドバイザー
委員	田村 真紀夫	T. TECH. OFFICE

表Ⅱ.2.3-2 「難分解性化学物質分解」の外部委員

委員等区分	氏名	所属・役職
委員長	杉光 英俊	前徳山大学学長
委員	浦瀬 太郎	東京工科大学教授
委員	高原 博文	日本オゾン協会事務局長
委員	永田 晃司	化成品工業協会会員

(4) 技術ヒアリング

本事業の推進委員会として下記3点の指導をすることを目的に、NEDO 環境部が事務局で、年に2回、PL、Sub-PL の技術ヒアリングを実施、事業全体の運営の効率的、効果的

推進を図った。本技術委員会では毎回すべての研究開発項目について各30分～1時間を掛けてプレゼン及び質疑を実施して研究開発業務のステアリングを実施した。なお、オブザーバーとして、経済産業省 経済産業環境局の環境指導室および、研究開発課、経済産業政策局地域経済産業グループの産業施設課にも参画いただいた。

- ①全体認識の統一とプロジェクトの方向性の指導
- ②個々のテーマの事業の方向性指導、進捗確認
- ③成果の確認とその進捗状況に応じた開発加速・減速方針指導

技術ヒアリングで指摘事項の反映項目の一例を以下に示す。

- ①省エネMBR開発目標の向上（30%以上削減→内部目標 42.5%削減）
- ②難分解性化学物質分解における、適用ケース検討の深掘り
- ③新機能生物利用における実排水処理実験加速（2011年度上期実施）

3. 情勢変化への対応

3.1 加速予算等による開発加速

(1) 加速予算による開発加速(2010年度)

研究開発項目「担体添加型MBRシステムの開発」については、当初計画を上回る成果が得られたため、開発加速として下記装置を加速的に投入した。これにより本研究開発項目については、事業終了時期を当初の2013年度末から2012年度末に1年間前倒した。

表Ⅱ.3.1-1 加速予算による開発加速(2010年度)

件名	金額 (百万円)	目的	成果
省エネ型 MBR パイロット システム	41	開発の加速 (小型膜ろ過試験により膜面洗浄散気量の削減、膜ろ過速度の向上効果を確認できたため、当初2011年度実施予定であったパイロットシステムの設計政策を前倒しする)	パイロットシステムの設計・製作を完了した。(フィールド設置・運転については2011年度以降実施した。)



図Ⅱ.3.1-1 省エネ型MBRパイロットシステムの外観

(2) 当初予算活用による開発加速(2010年度)

研究開発項目「難分解性化学物質分解」については、現場実証試験システムでの実験により、1,4-ジオキサンの生物分解の可能性が見出されたが、処理条件最適化や、適用範囲検討を加速するため、当初予算を活用して下記設備の加速的に投入した。

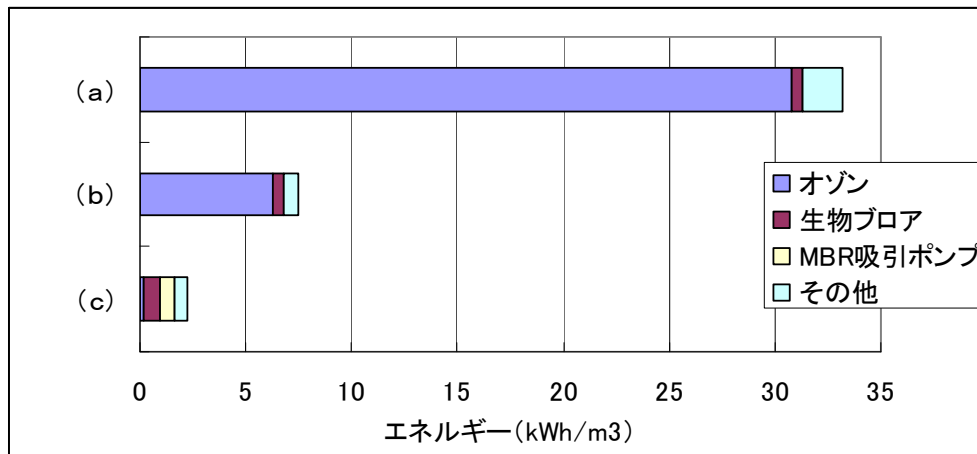
表Ⅱ.3.1-2 当初予算活用による開発加速(2010年度)

件名	金額 (百万円)	目的	成果
ジオキサン 生物処理検証 システム	6.5	開発の加速 (ジオキサン分解のための動作条件 最適化検討。)	生物処理の最適条件を 確認した。(温度依存 性、汚泥濃度依存性、 栄養剤依存性など。詳 細は個別成果結果参 照。引き続き条件最適 化検討を継続中。)

3.2 実施計画目標値の見直し

(1) 難分解性化学物質分解の目標値向上

上記の通り、研究開発項目「難分解性化学物質分解」において、現場実証試験システムでの実験によりジオキサンの生物分解の可能性が見出された。また、本研究計画時、従来処理についてはオゾン処理または活性炭吸着法を考えていたが、オゾン処理は定量的な知見がないために吸着性能が悪い活性炭吸着法とした。本研究のはじめに、オゾン処理によるジオキサン低減試験を実施し定量的に把握できたため、従来処理を活性炭吸着からオゾン+生物処理に変更した。現場実証実験データに基づき新しい処理方法を検討・消費エネルギー量を試算した結果、当初計画目標値に対して大幅に低減できる可能性が見出され、試験の結果、オゾン+生物処理(a)をAOP+生物処理(b)にすることにより77%削減、MBR+AOP処理(c)にすることで93%の削減が可能であった。このため最終目標は、従来方式であるオゾン+生物処理(a)に対しプロセス全体として50%以上削減であったが、中間目標達成後、従来方式をAOP+生物処理(b)に変更し、プロセス全体として50%削減と変更することで、新最終目標は、オゾン+生物処理(a)に対し、MBR+AOP処理(c)90%削減とした。



【事業開始時】

	処理方式	内容
(a)	従来方式	オゾン処理＋生物処理
(b)	当初計画方式	AOP処理＋生物処理※ ※後処理（易分解性化学物質分解）
(c)	新規提案方式	MBR（ジオキサン分解菌）＋AOP処理

【最終目標時】(プロセス全体として)

	処理方式	内容
(a)		
(b)	当初計画方式→従来方式	AOP処理＋生物処理
(c)	新規提案方式	MBR（ジオキサン分解菌）＋AOP処理

試算対象廃液モデル	中間報告時	最終目標時
水量	200m³/d	200m³/d
1,4-ジオキサン濃度	300mg/L	500mg/L
COD,BOD濃度	200mg/L	200mg/L
水温	25℃	20℃

図Ⅱ.3.2-1 難分解性化学物質分解の消費エネルギーの比較

4. 中間評価結果への対応

4.1 革新的膜分離技術の開発に係る自主中間評価結果への対応

(1) 革新的膜分離技術の開発に係る自主中間評価委員会

研究開発項目「革新的膜分離技術の開発」については、2008年度経済産業省直轄で事業が開始され、2009年度よりNEDOに事業が移管されたもので、2010年度に事業開始後3年目となるため、他の研究開発項目に先行して、2010年度にNEDO環境部事務局にて別途中間評価を実施した。

表Ⅲ.4.1-1に委員会の次第を、表Ⅲ.4.1-2に評価委員を示す。

この自主中間評価委員会は、評価委員の選定基準や、評価項目、評価点の採点方法など、評価部で実施する中間評価分科会に準じた形で実施した。

表Ⅲ.4.1-1 革新的膜分離技術の開発に係る自主中間評価委員会

日時：平成23年2月2日（水）9:30～12:30
場所：NEDO 川崎 2303 会議室
委員会次第
1. 開会（委員会の設置、資料の確認）
2. 評価の方法、評価報告書の構成などについて
3. プロジェクトの概要説明
4. プロジェクトの詳細説明
5. まとめ、講評
6. 今後の予定
7. 閉会

表Ⅲ.4.1-2 革新的膜分離技術の開発に係る自主中間評価委員会

	氏名	所属		役職
分科会長	村上 孝雄	日本下水道事業団	技術開発研修担当	理事
分科会 委員	上田 充	東京工業大学	大学院理工学研究科	教授
	浦瀬 太郎	東京工科大学	応用生物学部応用生物学科 大学院 バイオニクス専攻	教授
	長岡 裕	東京都市大学	工学部都市工学科	教授
	松岡 基嗣	日本政策投資銀行	企業金融第1部	課長

(2) 評価結果

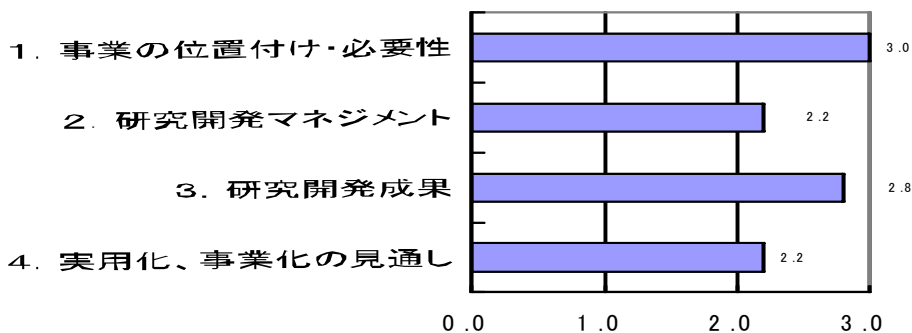
評価結果は、評価報告書に記載の通りであるが、以下に概要を記載する。

事業（「革新的膜分離技術の開発」）の位置付け、必要性については妥当である。研究開発成果についても、3つの個別テーマとも中間目標を達成しており、研究開発及びそのマネジメントも適正であるとの評価を得た。

一方、膜の開発においては成果の適用先やシステムの検討を深めること、膜の細孔計測技術に関する国際標準化については、国際標準化へのシナリオを検討するようにとの指摘があった。

表Ⅱ.4.1-3 評価結果抜粋－総論

＜総論＞	
我が国の逆浸透（RO）膜、ナノろ過（NF）膜を用いた水処理技術は、世界最先端にあり、新しい素材の膜やそれを的確に評価する技術を開発することは、我が国の優位性を今後も持続するために極めて重要である。しかし、このような開発を、民間企業の自主的な開発努力のみでは資金的、時間的に大きな制約があることから、このような NEDO 事業として取り組むという意義は非常に大きい。	
本プロジェクトは3つの個別テーマからなるが、いずれも中間目標を達成しており、研究開発及びそのマネジメントも適正である。	
しかし、開発された膜の適用場所についての検討がやや不足している。開発した膜の特性を生かすアプリケーション先があまりない、という事態にならないよう、適用先やシステムについても、膜の開発と平行して検討していくことが望ましい。	
膜の細孔計測技術に関する国際標準化の検討では、スケジュール的にやや難しく、各国との調整などを含めて、国際標準化へのシナリオを検討していただきたい。	



図Ⅱ.4.1-1 「革新的膜分離技術開発」全体の評価点（平均点）

表Ⅱ.4.1-4 判定基準

1. 事業の位置付け・必要性		2. 研究開発マネジメント	
・非常に重要	→3	・非常によい	→3
・重要	→2	・よい	→2
・概ね妥当	→1	・概ね適切	→1
・妥当性がない、又は失われた	→0	・適切とはいえない	→0
3. 研究開発成果		4. 実用化、事業化の見通し	
・非常によい	→3	・明確	→3
・よい	→2	・妥当	→2
・概ね妥当	→1	・概ね妥当であるが、課題あり	→1
・妥当とはいえない	→0	・見通しが不明	→0

(3) 自主中間評価委員会評価結果の反映

評価コメントでの指摘事項については、下記の通り、一部既に反映済み(③)、ならび対応を計画(①、②、③)しており、今後の事業に反映してゆく予定である。

表Ⅱ.4.1-5 指摘事項と対応

項番	指摘事項	対応
①	開発した適用先やシステムについても、膜の開発と平行して検討していくことが望ましい。	これまでもRO膜の開発技術の表流水処理へ適用可能性等において検討しており、引き続き技術ヒアリング等でフォローしてゆく。
②	膜の細孔計測技術に関する国際標準化の検討では、各国との調整などを含めて、国際標準化へのシナリオを検討していただきたい。	産業技術総合研究所の下に設置する外部委員による委員会において集中的に検討してゆく。
③	膜の評価手法については、国際標準化に向けて、戦略や標準化のストーリー、膜の評価の向上に寄与する道筋等を明確にすべく、検討していただきたい。	膜の評価手法については、細孔径に関連する部分に限定して研究を継続し、標準化対象は細孔計測技術に絞りこむ。 ⇒体制変更については、平成23年度実施方針に反映済み。

4.2 「省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発」、「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」、「高効率難分解性物質分解技術の開発」に係る中間評価結果への対応

(1) 「省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発」、「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」、「高効率難分解性物質分解技術の開発」に係る中間評価委員会

研究開発項目「省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発」、「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」、「高効率難分解性物質分解技術の開発」の中間評価については、2011年度に実施した。

表Ⅱ.4.2-1に委員会の次第を、表Ⅱ.4.2-2に評価委員を示す。

表Ⅱ.4.2-1 「省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発」、「有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発」、「高効率難分解性物質分解技術の開発」に係る中間評価委員会

日時：平成23年7月12日（火）10:30～17:00

場所：三田NNビル 地下1階 多目的ホール

委員会次第

1. 開会、分科会の設置、資料の確認
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法
4. 評価報告書の構成について
5. プロジェクトの概要説明
6. プロジェクトの詳細説明
7. 全体を通しての質疑
8. まとめ・講評
9. 今後の予定、その他、閉会

表Ⅱ.4.2-2 中間評価分科会委員名簿

	氏名	所属	役職
分科会長	指宿 堯嗣	社団法人 産業環境管理協会	常務理事
分科会長代理	津野 洋	京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 環境システム工学講座 水環境工学分野	教授
分科会委員	楠田 哲也	北九州市立大学 国際環境工学部 エネルギー循環化学科	教授
	澤田 繁樹	株式会社 ウェルシイ 中央研究所	副所長
	鈴木 穰	独立行政法人土木研究所 材料資源研究グループ	グループ長
	内藤 康行	株式会社 チャイナ・ウォーター・リサーチ	代表取締役
	藤木 修	日本水工設計株式会社 東京支社	副支社長
元(財)下水道新技術推進機構 下水道新技術研究所		所長	

(2) 評価結果

評価結果は、評価報告書に記載の通りであるが、以下に概要を記載する。

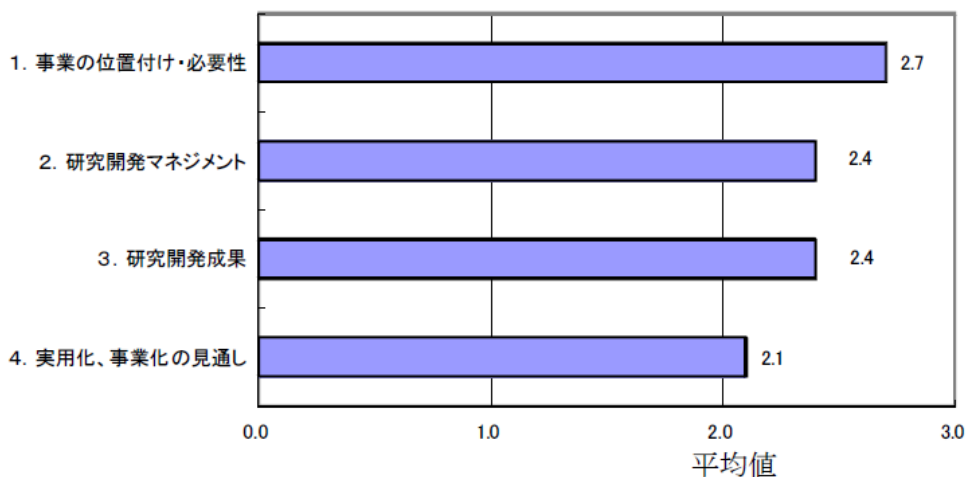
<総論>

低コストで省エネルギー性に優れた水循環システムを開発し、国際的にビジネス展開するという本プロジェクトの位置付けは、我が国環境産業の強化・成長にとって非常に重要であり、意義深いと判断される。一方、開発する要素技術と実証システムには民間企業にとってリスクの高いものが含まれており、NEDO が関与する必要性も理解できる。要素技術だけでなくシステム／プロセスとして研究開発の目標を設定していることも妥当である。

プロジェクト開始以降2年余の時点で設定された中間目標を大部分のテーマではほぼ達成しており、プロジェクトとして順調に進んでいる。また、最終目標の達成の可能性も示されていると判断され、実用化を目指した成果が期待される。NEDO、PL、SPL による研究開発のマネジメントは、基礎的、基盤的な面だけでなく、システム化、実用化面も考慮しており、適切と判断される。

今後、国際的競争下での技術開発であることをより認識し、重点化・加速すべき研究開発課題の抽出および目標設定の精査を行い、実用化に向けて尽力されることを期待する。

図Ⅱ.4.2-1 に中間評価時の全体評価を、図Ⅱ.4.2-2～6 に個別テーマの評価を示す。



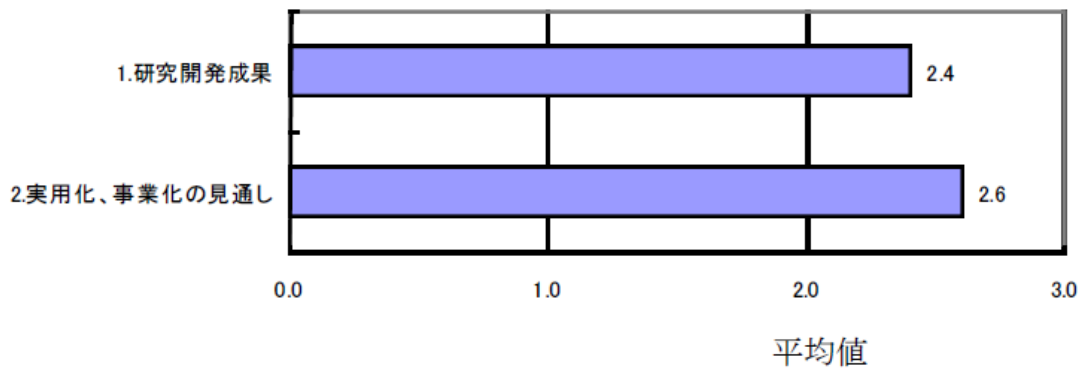
評価項目	平均値	素点 (注)						
		B	A	A	A	A	B	A
1. 事業の位置付け・必要性について	2.7	B	A	A	A	A	B	A
2. 研究開発マネジメントについて	2.4	A	A	A	B	B	B	B
3. 研究開発成果について	2.4	A	B	B	B	A	B	A
4. 実用化、事業化の見通しについて	2.1	B	B	B	B	A	B	B

(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

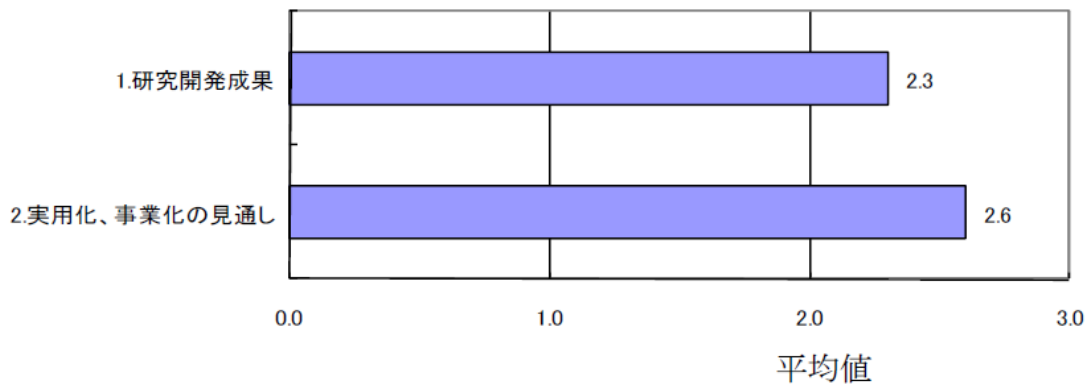
〈判定基準〉

1. 事業の位置付け・必要性について	3. 研究開発成果について
・非常に重要 →A	・非常によい →A
・重要 →B	・よい →B
・概ね妥当 →C	・概ね妥当 →C
・妥当性がない又は失われた →D	・妥当とはいえない →D
2. 研究開発マネジメントについて	4. 実用化、事業化の見通しについて
・非常によい →A	・明確 →A
・よい →B	・妥当 →B
・概ね適切 →C	・概ね妥当であるが、課題あり →C
・適切とはいえない →D	・見通しが不明 →D

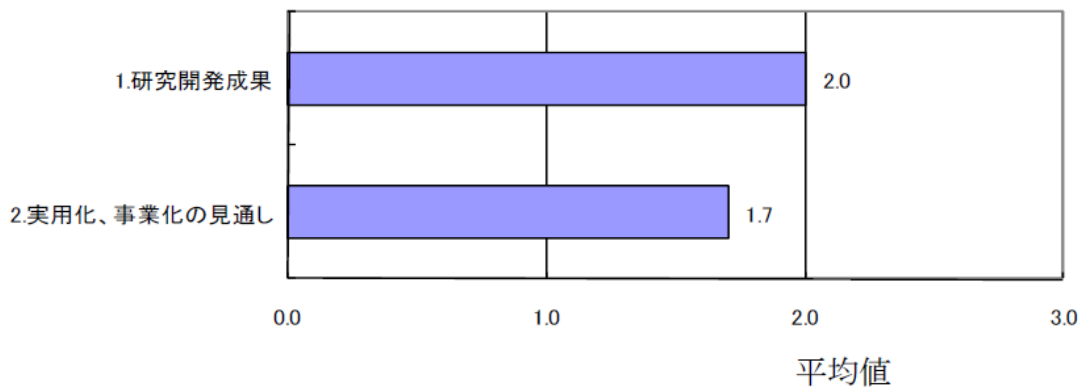
図Ⅱ.4.2-1 全体評価



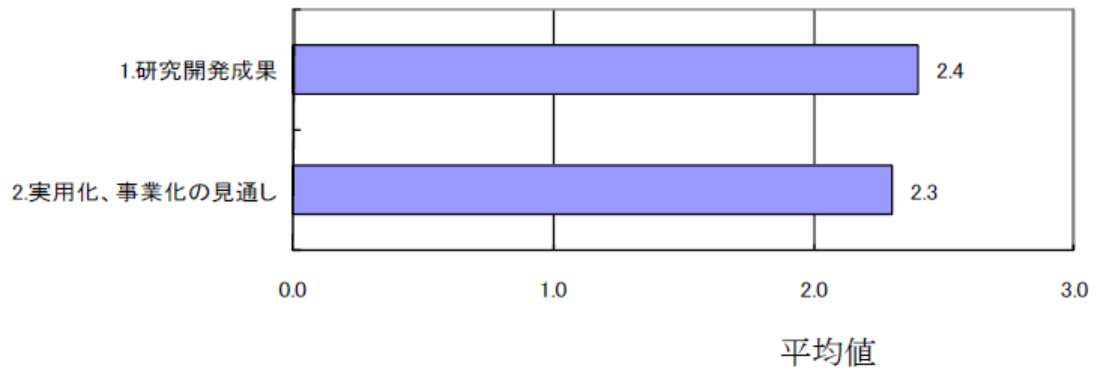
図Ⅱ.4.2-2 省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発 担体添加型 MBR システムの開発



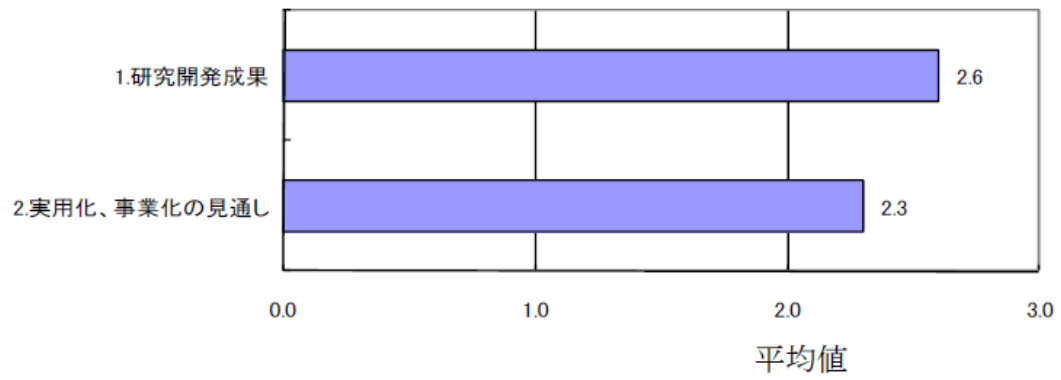
図Ⅱ.4.2-3 省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発 省エネ型 MBR 技術の開発



図Ⅱ.4.2-4 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発



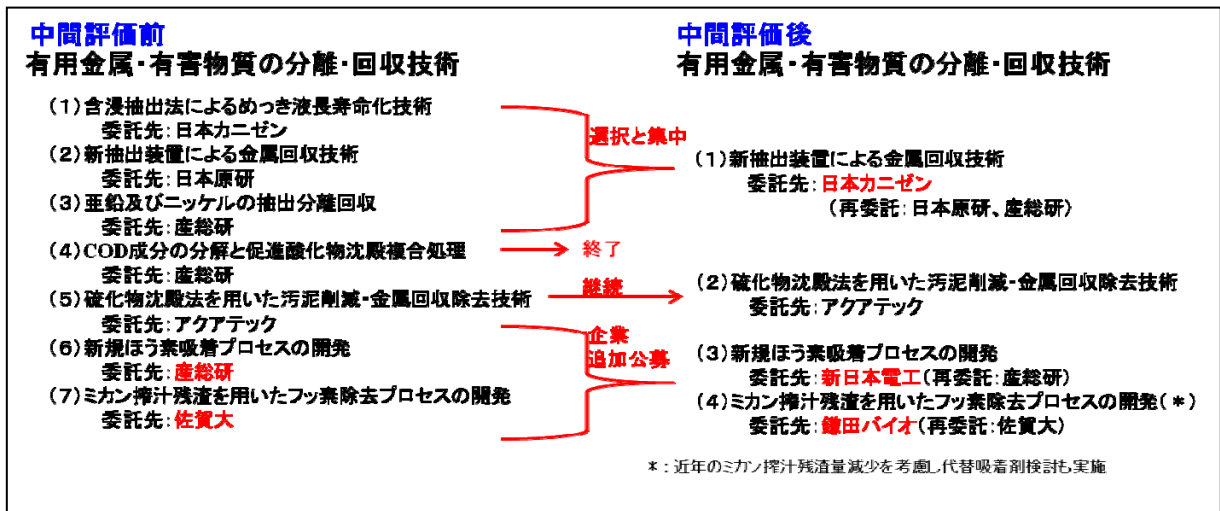
図Ⅱ.4.2-5 高効率難物質分解技術の開発 難分解性化学物質分解



図Ⅱ.4.2-6 高効率難物質分解技術の開発 新機能生物利用

(3) 中間評価委員会評価結果の反映

中間評価における評価結果を反映し、選択と集中及び実用化・事業化を考慮した体制変更を実施した。図Ⅱ.4.2-7に体制変更内容を示す。



図Ⅱ.4.2-7 体制変更内容

5. 評価に関する事項

本事業を「省水型・環境調和型水循環プロジェクト」として開始するにあたり、事前評価を内部評価により実施した。また、NEDOのホームページから、NEDOPOST2においてパブリックコメントの募集を行い、12件の有効投稿があった。

① 評価の実施時期

事前評価	平成20年度	
自主中間評価	平成22年度	(革新的膜分離技術の開発)
中間評価	平成23年度	(省エネ型活性汚泥法(MBR)技術の開発、 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発、 高効率難分解性物質分解技術の開発)

② 評価手法

事前評価	内部評価、パブリックコメント
自主中間評価	外部評価
中間評価	外部評価

③評価事務局

事前評価 環境技術開発部

自主中間評価 評価部

中間評価 評価部

④評価項目・基準

標準の評価項目・評価基準

Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果

平成22年度までの中間目標と最終目標、目標に対する成果、目標の達成度を表Ⅲ.1-1に示す。

表Ⅲ.1-1 全体成果のまとめ

目 標	研究開発成果	達成度
(1)RO膜の開発 ①新素材を用いた膜形成が可能な分離膜形成技術を確立 ②モジュール化技術を確立 ③従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体として50%以上削減	① a) 有機無機ハイブリッド膜により従来膜（ポリアミド、CA）を大幅に上回る耐塩素性を達成した。 b) 生産プロセスへ適用可能な処方確立し、エレメントサイズの大面積化に成功した。 c) 液晶分子によるナノチャンネルを有する新たな膜形成に成功し、従来膜と1価・2価選択分離性が逆転した特異な性質を見出した。 ②有機無機ハイブリッド膜につき、従来のポリアミドRO膜のモジュール技術を適用して1m幅のエレメントを試作し、予測通りの性能を発揮することを確認した。 ③塩素添加プロセスを可能とすることで、前処理工程の簡略化と高透水性にもとづく試算運転エネルギーで消費エネルギーを50%以上削減した。	①達成 ②達成 ③達成
(2)NF膜の開発 ①新素材を用いた膜形成（A4判）が可能な分離膜形成技術およびモジュール化技術を確立	① 限外濾過支持膜へのポリアミドNF膜の製膜法改良より、透過水量が従来の2倍以上の膜を開発、実生産ラインでの製造とモジュール化を行い、システムでの省エネ50%を確認。	①達成
(3)分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発 ①陽電子消滅法によるナノ細孔の高信頼性計測技術の開発 ②0.5nmから1.0nmのナノ細孔評価のための低速陽電子消滅法の校正技術基準の確立 ③市販のRO膜、NF膜の性能測定による評価手法の検討	①低速陽電子寿命測定のためのバックグラウンド補正用基準試料の開発を行うとともに、分離活性層中の細孔解析のための測定条件を最適化することにより、世界で初めて陽電子寿命の相対値で10%以下、かつ、照射エネルギーで0.2keV以下の精度での計測技術を達成した。 ②RO膜分離機能層の0.5nmから1.0nmのナノ細孔評価のための低速陽電子消滅法の校正技術基準を確立し、マニュアル化。 ③市販のRO膜及びNF膜の膜性能を各種測定条件での測定を行い、RO膜による評価手法を確立した。	①達成 ②達成 ③達成

<p>④RO膜の膜性能評価を行う上で必要な溶質の選定</p> <p>⑤0.5nm から 10nm のナノ細孔評価のための低速陽電子消滅法の校正技術基準の確立</p> <p>⑥陽電子消滅法によるナノ細孔計測値と分離特性の相関関係の解明</p> <p>⑦RO膜、NF膜の膜性能評価手法の指針の作成</p> <p>⑧当該プロジェクトで開発したRO膜、NF膜の総合評価</p>	<p>また、NF膜の新規の評価方法として、蛍光物質の利用を検討した。</p> <p>④RO膜の評価物質としては、今まで用いられているNaCl、2-プロパノールの他に、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素を追加した。</p> <p>⑤高分子系複合膜の0.5nm から 10nm の細孔評価のための陽電子消滅法の校正技術基準を確立し、マニュアル化した。</p> <p>⑥市販高分子系複合膜の細孔サイズ及び溶質分離性能を比較し、相関があることを明らかにした。陽電子消滅法による細孔構造が分離特性を制御していることを世界で始めて実験的に示した。</p> <p>⑦市販RO膜の膜評価方法（膜の透過流束、溶質による阻止率、耐塩素性評価等）に関して、測定方法に関するマニュアル化を行った。</p> <p>⑧小型陽電子ビーム細孔測定装置及び膜評価用マニュアルを整備し、ユーザーのためのRO膜、NF膜評価共同利用設備を構築した。</p>	<p>④達成</p> <p>⑤達成</p> <p>⑥達成</p> <p>⑦達成</p> <p>⑧達成</p>
<p>(4)担体添加型MBRシステムの開発</p> <p>①散気動力を50%削減 (生物処理及び膜面洗浄の全散気量を50%削減)</p> <p>②膜モジュール構造の最適化完了</p> <p>③低ファウリング高耐久性PVDF膜の開発を完了</p> <p>④システム動力を30%削減</p> <p>⑤低ファウリング高耐久性PVDF膜の開発を完了</p>	<p>①従来技術に対し、生物処理散気量を65%、膜面洗浄散気量を75%、循環ポンプ動力を85%以上削減し、全体で50%以上削減可能な評価結果を得た。</p> <p>②流体解析等を用いた膜モジュール構造最適化を略完了した。本最適化により散気量が30%程度削減可能な見通しを得た。</p> <p>③高濃度高開孔率PVDF膜で、a) 従来膜以上の耐久性と汚泥ろ過性を有する膜の作製に成功、b) 耐汚れ性試験の結果から、高耐久性膜は1.0m/d以上の運転が可能であることがわかった。</p> <p>④処理規模30m³/日のパイロットシステムを用いた実証試験において、担体、直行型散気管、間欠散気運転の組合せにより膜面洗浄散気量を65%削減可能なことを確認した。これにより、中間評価時点で確認した生物処理散気量の削減効果、並びに気泡ポンプを循環ポンプに適用することを組合せ、システム動力を30%以上削減出来る評価結果を得た。</p> <p>⑤パイロットシステムを用いた実証試験において、担体衝突による膜の耐久性試験を実施し、試験中阻止性能を維持することを確認した。</p>	<p>①達成</p> <p>②達成</p> <p>③達成</p> <p>④達成</p> <p>⑤達成</p>

<p>(5)省エネ型MBR技術の開発</p> <p>①下水向け設計膜ろ過流束（フラックス）の1.0m³/m²/dへの向上</p> <p>②膜洗浄空気量の従来比 50%削減</p> <p>③MBRシステム全体の消費エネルギーを従来比 30%以上削減</p>	<p>①新膜シート1種類について実規模膜エレメントを試作し、下水パイロット試験装置において運転フラックス1.0m³/m²/dにて安定運転が可能であることを確認した。</p> <p>②膜ろ過性能をモニタリングすることで膜洗浄空気量を約20%削減できることを確認した。上記とは別に新型膜モジュール向け散気装置の適用可能性を検討し、膜洗浄空気量を35%削減できる可能性があることを確認した（2012年2月）。 下水パイロット試験装置において評価を継続し、両者の組合せ等により膜洗浄空気量を50%以上の削減を確認。</p> <p>③下水実証試験装置における運転結果に基づき、処理規模4,200m³/dの下水処理場における消費エネルギーを試算した結果、MBRシステム全体の消費エネルギーを43%削減できることを確認した。</p>	<p>①達成</p> <p>②達成</p> <p>③達成</p>
<p>(6)有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発</p> <p>—含浸抽出法—</p> <p>①無電解ニッケルめっき液の寿命を従来の5倍に長寿命化できる含浸樹脂を開発</p> <p>②アルミニウムに施す下地めっきに含浸抽出法を用いることで、めっき液を長寿命化して、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体として80%削減する。</p> <p>—新抽出法を用いためっき廃液のリサイクル技術—</p> <p>①新規抽出法“エマルションフロー法”を用いることで、従来装置が抱えている問題点を解決</p>	<p>①含浸樹脂の作製方法を最適化した後、めっき廃液に適用し、亜鉛だけを選択的に吸着除去できることを確認した後、連続めっき試験を行い、5倍の長寿命化を達成できることを確認した。含浸樹脂からの抽出剤溶出の問題があり、2011年度に対応策を検討し、実現性を確認する予定。 その後、前記課題を解決するために、5種の対応策を検討した。その結果、抽出剤種を変更することにより、亜鉛吸着能力が低下することなく、安定した性能を発揮できることがわかった。</p> <p>②経済性について含浸抽出法と従来方（ミキサーセトラー）、エマルションフロ法を比較した結果、工業的にはエマルションフロ法が優れていることがわかった。そこで、めっき廃液のリサイクル技術のエマルションフロー実証試験機において亜鉛除去率を測定した結果、90%以上となり、めっき液の長寿命化に本法が適用できることを立証した。従って、5倍の長寿命化により廃液量が1/5となり汚泥処理エネルギー80%削減できた。</p> <p>①同じ大きさの装置で比較して、エマルションフローの処理速度はミキサーセトラーの3倍であり、装置サイズを3分の1にできること、ミキサーセトラーとは異なり、排水に油分の混入はないこと、初期コストをミキサーセトラーの5分の1にできることな</p>	<p>①達成</p> <p>②達成</p> <p>①達成</p>

<p>②エマルションフロー法によってめっき廃液中に含まれる有価金属を回収するためにベンチスケールのエマルションフロー装置（1日あたり0.5トン程度のめっき廃液を処理できる仕様のもの）を製作し、性能評価を行う。ニッケル抽出率90%以上、ミキサーセトラーとのコスト比較で5分の1程度を目標値とし、汚泥処理・処分のエネルギーをプロセス全体として80%削減する。</p>	<p>どがわかった。また、装置のスケールアップに向けてヘッド構造の改良を行い、実スケール（ラボスケールの20倍）の容器でも、良好なエマルションを発生させられることがわかった。</p> <p>②全自動エマルションフロー抽出装置を開発した。本実証試験機において、50%希釈の使用済み液の場合に24時間稼動にて0.85t/day、Ni抽出率約90%を達成した。ここで得られたニッケルを原料とした補給液を製造し、実ライン投入し、工業製品として遜色ない品質であることを実証した。6ヶ月間連続稼動し固定費を含まないランニングコストを集計し、工場内リサイクルにおいて経済的に成り立つことを確認した。更に、本法は、ミキサーセトラー法と比較し、設置床面積、溶媒使用量を70%以上、ランニングコストは28%削減できた。従って、ニッケルがリサイクル出来ることによるエネルギー削減効果と総合的な効果により汚泥処理エネルギー80%削減できた。</p>	<p>②達成</p>
<p>－COD分解と沈殿処理－</p> <p>①COD成分を効率よく分解除去。酸化処理液中の重金属を含む水率60%以下の酸化物に変換し、汚泥量を半減。</p>	<p>①無電解銅めっき廃液のCOD成分をフェントン酸化で分解除去し、処理液中の金属を酸化物に変換する技術を確認した。さらに、ホルムアルデヒドを廃液中の銅で酸化すること、ならびに酒石酸を沈殿分離することにより過酸化水素使用量の削減に成功した。また、銅の一部を酸化銅だけでなくさらに汚泥発生量が少ない金属銅として回収することを可能にした。</p>	<p>①達成</p>
<p>－硫化物沈殿法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術－</p> <p>①アルカリ性領域で硫化水素ガスセンサー制御硫化物沈殿法が適用できるシステム構築。</p> <p>②金属水酸化物汚泥から有用金属を80%以上回収し、汚泥発生量およびエネルギー消費量を80%以上削減できるシステムを開発する。</p> <p>併せて</p> <ul style="list-style-type: none"> ・硫化ニッケル汚泥の空気酸化のメカニズム解明 ・空気酸化最適条件 ・酸化後の硫酸ニッケル溶 	<p>①液中のろ過機構の改良、送液量一定化による硫化水素検知の安定化（連続8時間以上運転）により実証。 ニッケル実廃液による実証試験とシステムの課題抽出より実証。</p> <p>②4社の汚泥中、鉄成分が多かった1社を除いて汚泥削減率は80%以上達成、有用金属の回収率は4社とも80%以上達成、純度（分離された汚泥中の銅、ニッケルの全金属に占める割合）は、1社は83.2%、他は90%以上で目標達成。 酸化メカニズムは汚泥中の硫化ニッケルが汚泥水分の溶存酸素と反応し、発熱し、一週間程度の間には亜硫酸ニッケルを通じて硫酸ニッケルへの変化することが判明。 硫化ニッケル汚泥に加湿空気を送り含水率を20～</p>	<p>①達成</p> <p>②達成</p>

<p>液の電解析出最適条件を求める。</p> <p>③工業規模のリパルプ洗浄設備を現場に設置しその効果を確認、大部分の不純物を取り除いた硫化ニッケル生成</p> <p>④大規模に硫化ニッケル汚泥の空気酸化実証試験を行い工業化の目処を立てる。</p> <p>⑤工業規模で電解析出実証試験を行い、金属ニッケルを得る。</p> <p>⑥総合的にみて金属水酸化汚泥から有用金属の 80%を回収し、汚泥発生量およびエネルギー消費量を 80%削減できるシステム実現。</p> <p>－ほう素吸着剤－</p> <p>①ほう素除去に関し、従来材料の 3 倍（15g-ほう素/L-吸着剤）以上吸着できる吸着剤の合成手法を確立し、汚泥の発生しないシステムを開発</p> <p>②開発・改良した吸着剤を用いた実証試験器を設計・製作し、ほう素吸着・回収・再利用システムへの適用を検証</p> <p>－フッ素除去－</p> <p>①ミカン搾汁残渣にジルコニウムを担持することで排水基準環境基準を満足する吸着剤の調製方法の開発</p>	<p>40%に維持すると 1 ヶ月ほどで約 80%以上のニッケルが水に溶けやすい硫酸ニッケルとなる。空気酸化の 3 条件は①汚泥中の水分濃度、②空気、③適度の汚泥攪拌であるが重要なのは水分濃度の調整で、他の要因は二次的である。</p> <p>電極材質、電極間距離、電流密度、電解温度、ホウ酸、サッカリンなどの添加濃度、電力効率など解明された。</p> <p>③工業規模のリパルプ洗浄で大幅に不純物が除かれ、回収ニッケル含有率が向上した。これまでニッケル汚泥の流通を阻害していたリンの除去により、硫化ニッケル汚泥のままでも市場に流通できるようになった。</p> <p>④空気酸化の規模を拡大しても基礎試験と類似した結果が得られ工業化の目処が立った。</p> <p>⑤リパルプ洗浄法の採用と電解前の硫酸ニッケル溶液を晶析する方法により不純物が除去でき、広範囲な汚泥・廃液から電解析出によって 99%以上の純度の金属ニッケルが得られることに確信が持てた。工業化の目処は立った。</p> <p>⑥工業規模で左記の目標を達成できる目処が立った。</p> <p>①ポリアリルアミンにグルコースを導入した化合物を合成し、従来材料の 3 倍以上のほう素吸着量（25g-ほう素/L-吸着剤）を有する吸着剤を開発した。</p> <p>②吸着量の評価基準を、これまでの乾燥体積あたりから湿潤体積あたりへと変更した上で合成方法を改良し、湿潤体積あたりのほう素吸着量が従来材料の 1.9 倍を達成し、実用的にも使用可能であることを確認した。汚泥処理エネルギーを 80%削減する課題については、吸着量 3 倍の吸着剤使用により計算上 80%以上削減が達成されるが未実施。</p> <p>①目的としたフッ化物に関して、新排水基準（8mg/L）・環境基準（0.8mg/L）をクリアーすることが実験レベルでは実際のメッキ廃液を使用して達成した。</p>	<p>③達成</p> <p>④達成</p> <p>⑤達成</p> <p>⑥達成</p> <p>①達成</p> <p>②未達成（50%）</p> <p>①達成</p>
---	---	--

<p>②フッ素除去に関し、新排水基準 (8mg/L)・環境基準 (0.8mg/L) を満足する吸着剤の合成方法を確立し、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体で 80%以上削減できるシステムの開発。</p>	<p>②研究開発システムの特徴である吸着ろ過塔逆洗浄汚泥を分離濃縮すること、再活性化返送汚泥吸着剤として再利用できること、また、フッ素吸着剤の初期注入率及び吸着剤再注入回数減少により、汚泥処理、処分エネルギーをプロセス全体で 80%以上削減できるシステムを開発した。</p>	<p>②達成</p>
<p>(7)難分解性化学物質分解</p> <p>①ジオキサン 0.5mg/L 以下が可能な処理プロセスの確立</p> <p>②省エネ 50%の確立</p> <p>③プロセス全体として、MBR (ジオキサン分解菌) + AOP が AOP + 生物処理に対しての省エネ 50%の確立</p>	<p>①実排水中のジオキサンをAOP処理により 0.5mg/L 以下まで分解できることを確認。ジオキサン濃度に対応した最適な処理プロセスを提案した。</p> <p>②AOP + 生物処理 及び MBR (ジオキサン分解菌) + AOP の提案プロセスは、従来のオゾン + 生物処理のエネルギーを 50 及び 93%削減できると試算された。</p> <p>③処理性能を維持・向上しつつ、排水に含まれるジオキサンの分解に要するエネルギーをプロセス全体*で MBR (ジオキサン分解菌) + AOP 処理は、従来のオゾン + 生物処理に対し 90%以上削減できた (AOP + 生物処理に対しては 60%以上削減できた。当初のオゾン + 生物処理に比べると 90%以上削減できた。)</p> <p>※プロセス全体 ...当該技術を適用する反応系への、流入から流出までを指す。曝気動力や循環動力、保温、汚泥処理に係るエネルギー等も含む。</p>	<p>①達成</p> <p>②達成</p> <p>③達成</p>
<p>(8)新機能生物利用技術</p> <p>①従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、窒素除去において曝気エネルギー等使用エネルギーを 50%削減</p> <p>②15~20℃での処理が安定で、処理速度が従来法の 10 倍以上の低水温対応アナモックスシステムを開発</p> <p>③担体利用型 1 槽型アナモックスシステムの基本性能の明確化</p> <p>④従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、排水に含まれる窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として 50%以上削減する。</p> <p>⑤15~20℃での処理が安定で、処理速度が従来法の 10 倍以上の低水温対応アナモックスシ</p>	<p>①低水温で処理できるアナモックス菌の利用により、硝化工程でのアンモニアの酸化が半量となり、硝化工程の曝気エネルギーが 50%削減できる見通しを得た。今後、実験による確認と詳細な動力計算を実施。</p> <p>②水温 20℃で 1.0kg-N/m³/d 以上、水温 15℃で 0.7 kg-N/m³/d 以上の従来法の 10 倍以上の処理速度を安定して得た。</p> <p>③硝化担体とアナモックス担体を同一好気槽内で活用する試験を行い、その基本性能 (最大脱窒速度 1.4kg-N/m³/d) を明らかにした。</p> <p>④実証試験の結果を基に、窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として評価した結果、従来法に比べ使用エネルギーを 56%削減できる見込みを得た。(目標達成)</p> <p>⑤実証試験の結果を基に、窒素処理速度の評価を行った結果、従来法より 10 倍以上の処理速度が得られ、設置面積を 94%削減できる見通しを得た。(目標達</p>	<p>①達成</p> <p>②達成</p> <p>③達成</p> <p>④達成</p> <p>⑤達成</p>

<p>システムを開発</p> <p>⑥担体利用型1槽型アナモックスシステムの基本性能の明確化。窒素処理速度 1.0kg-N/m³/d 以上。</p>	<p>成)</p> <p>⑥10m³ 規模の実証試験装置を運転し、安定した窒素処理性能が得られること明示した。平均脱窒速度 1.1 kg-N/m³/d を得、目標を達成した。</p>	<p>⑥達成</p>
---	---	------------

2. 研究開発項目毎の成果

1) 革新的膜分離技術の開発

2.1 RO膜の開発

2.1.1 成果概要

新素材RO膜として探索を進めている有機無機ハイブリッド膜、精密なサブナノ空孔を有する液晶を利用した膜（液晶膜）、ナノ多孔粒子／高分子複合膜、熱誘起相分離法による膜、交互吸着膜の5テーマから有望な膜の選定を行うとともに、最も有望な有機無機ハイブリッド膜有機無機ハイブリッド膜については、以下の点について調査および課題抽出を行い、さらに課題解決に向けたアプローチを明確化した。具体的には以下の内容について報告する。

- 1) 耐塩素性評価
- 2) 大型製膜に向けた基礎検討および課題抽出
- 3) 均一な薄膜化による膜性能向上
- 4) 小型モジュール試作
- 5) 長期連続運転評価
- 6) 連続運転時の安定性向上
- 7) RO膜プロセスの省エネ化

重合条件の精査により緻密かつ高透水性の有機無機ハイブリッド膜を形成させることで、金属イオン存在下での耐塩素性評価においてポリアミドおよび酢酸セルロース膜と比較し、極めて高い耐塩素性を確認した。生産適応性評価として、大型製膜に向けた基礎検討ならびに技術部署との連携による装置製膜プロセスの検証を行い、製膜時間の短縮などの課題に対する方針を立てることができた他、マニュアルでのA4サイズ製膜に成功し、試作膜製膜機による大型製膜の達成可能性を高めることができた。現状の膜性能の更なる向上を企図した薄膜化について、重合度、重合率の向上が重要因子であることを明らかにし、犠牲層形成による薄膜化基礎データ獲得や重合成分の溶解性に着目した新たな重合系設計の方針を得た。小型モジュール製作に必要なさらなる製膜スケールアップにつき、高精度UV照射製膜ユニットを備えた自動製膜装置により各製膜工程を精査し、手動製膜と同等の性能を有する大面積膜を作製した。得られた大面積膜により、従来と同様のモジュール化技術を基礎として50cmサイズモジュールを試作した。長期連続運転評価として、重金属存在下での塩素常時接触運転試験を実施した結果、試作モジュールはポリアミド膜や酢酸セルロース膜などの従来素材膜に比べて格段に高い耐塩素性を示した。この結果より、有機無機ハイブリッド膜の導入で塩素常時接触でのRO膜プロセスを可能とし、前処理工程を大幅に簡略化することで消費エネルギーを50%以上削減するプロセスが期待できる。さらに、膜の洗浄強化や架橋強化により連続運転時の安定性を向上させ、より高度な実用

性の獲得にも取り組んだ。以下、各項について詳述する。

2.1.2 有望テーマの絞り込み

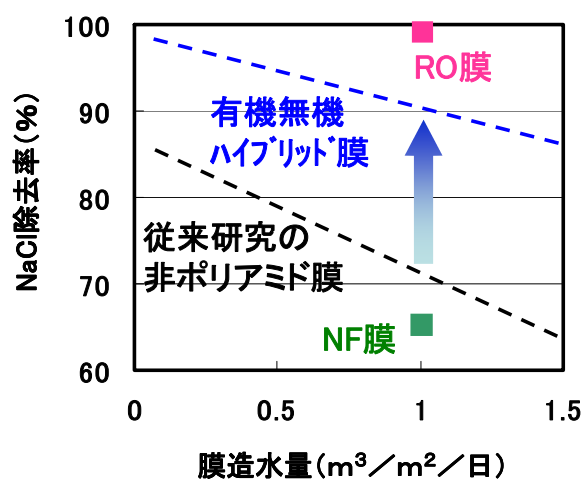
(1) 有機無機ハイブリッド膜

界面重縮合法で作製される架橋芳香族ポリアミド膜は、薄膜化が容易であり、高性能であるため逆浸透膜の主流となっている。しかしながら近年の①省エネ化を図るため飛躍的な造水量の向上、②適用条件を広げるため膜の耐塩素性化、といった課題に対し現行膜素材では限界がある。そのため透水性と耐塩素性を向上させた新素材による高性能RO膜が求められている。

本研究では、その膜素材として耐塩素性に優れたシロキサンを選択し、親水性ビニルモノマーと共重合させる、有機無機ハイブリッドRO膜を設計することとした。ハイブリッド膜は平成20年度までにROとNFの境界とされる、造水量 $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、NaCl除去率90%の性能を達成しRO性能の発現に成功しているが、膜厚が厚く透水性の向上が課題であることが明らかとなっている。また、素材は耐塩素性に優れているが、RO膜性能を維持するレベルで耐塩素性を有しているかは未確認であった。

平成21年度は、ハイブリッド膜の耐塩素性を確認するとともに、製膜手法の研究開発によって、より精密な孔径および膜厚の制御技術を確認することとした。具体的な検討項目は次のとおりである。

- ①ハイブリッド膜の耐塩素性確認
- ②支持膜改質による膜機能層の緻密化
- ③支持膜の緻密化による浸透性制御



図Ⅲ. 2. 1-1 有機無機ハイブリッド膜と従来膜との性能比較

①ハイブリッド膜の耐塩素性確認

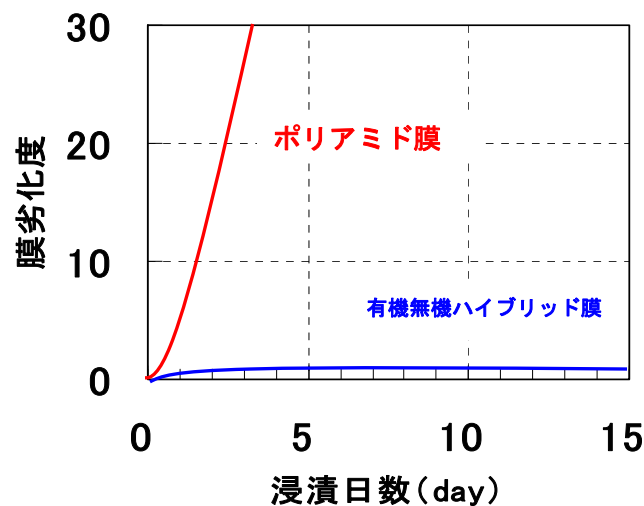
耐薬品性に優れる素材からなるハイブリッド膜は、現在市販されているポリアミド逆浸透膜と比較して耐塩素性に優れると考えられる。ここではハイブリッド膜が耐薬品性に優れることを確認するとともに、ポリアミド逆浸透膜との比較を行った。

耐塩素性を測定するサンプルは、シランカップリング剤に親水性ビニルモノマーAを共重合させたものと親水性ビニルモノマーBを共重合させたものの2種類を作製した。作製した膜は100ppm、pH 7.0の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬し、数日ごとに膜性能を測定することで耐塩素性を評価した。

評価膜

- 1) ハイブリッド膜1：シランカップリング剤／親水性ビニルモノマーA共重合膜
- 2) ハイブリッド膜2：シランカップリング剤／親水性ビニルモノマーB共重合膜
- 3) ポリアミド膜

14日目までの耐塩素性評価結果を図Ⅲ. 2. 1-2に示す。ポリアミド膜はNaCl除去率がほぼ0まで劣化し、造水量も $15\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ となるなど大きく性能変化している。一方ハイブリッド膜は初期にNaCl除去率が若干低下しているものの、その後の性能は非常に安定しており、高度な耐塩素性を持つことが示された。



図Ⅲ. 2. 1-2 次亜塩素酸浸漬による性能安定性評価結果

②支持膜改質による膜機能層の緻密化

現在ハイブリッド膜の支持体として疎水性の多孔質ポリスルホン (PS) 支持膜を用いている。しかしながら、支持膜をより親水化すればモノマー溶液が支持膜に濡れやすくなるため、膜欠点を低減することができると考えられる。そこで、PS支持膜表面にRIE

(Reactive Ion Etching) 処理を行って表面を改質し、支持膜の表面構造がハイブリッド膜の性能に与える影響を検討した。

PS支持膜に対し、RIE処理による親水性化（大、小）、疎水性化（大、小）を行った。これらの支持膜を用いて作製したハイブリッド膜の透水性は、RIE処理の、親水化大 > 親水化小 > 疎水化小 > 疎水化大の順に高くなっており、これは支持膜の親水性と一致するものであった。逆に塩除去率は支持膜の親水性が高いものほど低かった。

RIE処理の種類や程度によって、得られるハイブリッド膜の性能が大きく異なっており、支持膜を改質することによる飛躍的な性能向上の可能性が示唆された。

③支持膜の緻密化による浸透性制御

表面を緻密化させた支持膜を用いることで、モノマー溶液の浸透を抑制し、薄膜化させることを検討した。表面を緻密化させた支持膜は、以下3種類の方法で作製した。

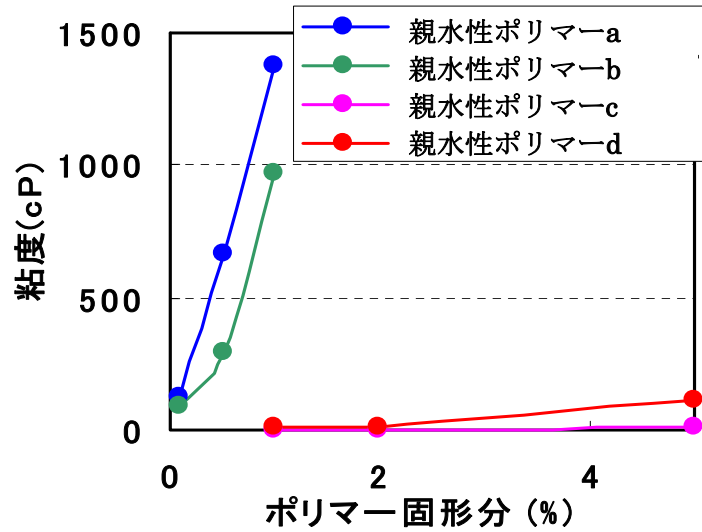
- a. PSの固形分濃度を上げることで膜全体を緻密化
- b. 親水性ポリマーとしてPSと相溶性の高いポリビニルピロリドン（PVP）を添加
- c. 上記a. とb. の併用

表面を緻密化させた支持膜を用いた場合には、通常のPS支持膜と比較して低透水性のハイブリッド膜が得られた。通常より緻密化した支持膜を用いているにも関わらず、ハイブリッド膜の分離機能層は通常と同等の物ができているために、支持膜が緻密化して透水性が低下した分だけハイブリッド膜の透水性も低下したと考えられる。すなわち緻密化が十分ではなく、通常と同等にモノマー溶液が浸透したと推測される。

そこで、モノマー溶液の支持膜への浸透をさらに抑制するため、支持膜表面に親水性ポリマーのコーティングを試みた。親水性ポリマーを支持膜上にフィルム状にすることで、ハイブリッド膜製膜時にはモノマーの浸透を抑制することができ、製膜後には水洗浄で洗い流し除去するものとした。

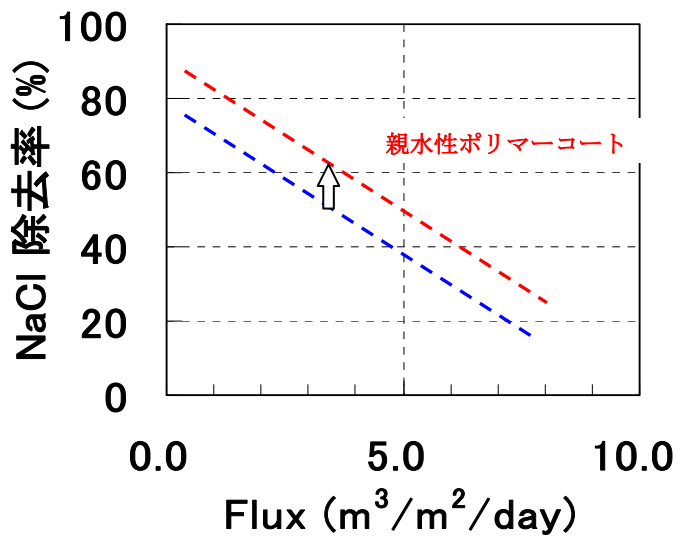
コーティングする親水性ポリマーは親水性ポリマーa～dの4種類を候補とした。各種親水性ポリマー水溶液の粘度を図Ⅲ.2.1-3に示す。親水性ポリマーもコーティング時に支持膜内部へ浸透すると考えられ、浸透時には洗浄での除去が困難になることから粘度は高い方が好ましい。

図Ⅲ.2.1-3より、親水性ポリマーaとbはcとdより高粘度であることが分かる。少量のポリマーを表面付近に均一に塗布できる点から、aまたはbが好ましいと考えている。親水性ポリマーaは濃度に応じてコーティングの厚さが異なり、親水性ポリマーbは濃度が高いため厚く覆われている。



図Ⅲ. 2. 1-3 親水性ポリマーの濃度と粘度の関係

以上の結果より、溶液の粘度、除去性、低濃度でコーティング可能である点から親水性モノマー a を第一候補とした。実際に親水性ポリマー a をコーティングしたPS支持膜を用いてハイブリッド膜を製膜した結果を図Ⅲ. 2. 1-4に示す。この結果、ポテンシャル向上が見られ、有望な性能向上手法であることが示された。



図Ⅲ. 2. 1-4 親水性ビニルモノマー a コーティング膜の膜性能

以上の結果より、本テーマは優れた耐塩素性および性能向上への可能性を併せ持つことが示されたため、最有力候補として優先的に注力していくこととした。

(2)精密なサブナノ空孔を有する液晶を利用した水処理分離膜の研究開発

本研究では、液晶のナノ相分離秩序構造形成を活用し、均一かつ精密に組織化された空孔を有する水処理分離膜の開発を目指している。本研究は東レと東京大学との共同研究により実施しており、東京大学は液晶化合物の設計、合成を、東レは薄膜形成研究をそれぞれ担当している。平成21年度は、in situ 薄膜形成技術の確立および性能向上・組成絞り込みにより、RO膜としての可能性を見極める方針で研究を進めた。この結果、a) イオンチャンネルを有するナノ構造液晶を光重合により薄膜状に固定化することができた。b) イオン性液晶を開発し、これを支持膜上へ塗布したのち、光重合により薄膜材料とした。c) 均一な薄膜形成に成功し、造水量 $1.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、NaCl 除去率 49%とNF膜並の性能を得た。

平成22年度は、分子設計による孔径制御、膜形成の精度向上による薄膜化でさらなる性能向上を目指し、有機無機ハイブリッド膜のバックアップ技術として開発を進めることとした。

(3)ナノ多孔粒子／高分子複合水処理分離膜の研究開発

本研究では、熱誘起相分離によって高分子中にサブミクロンオーダーの細孔ネットワークを形成させ、ナノ多孔無機粒子を細孔ネットワーク中に分散させた有機無機ハイブリッド水処理分離膜の開発を行った。平成21年度は、製膜装置を用いた薄膜化技術の確立および性能向上・組成絞り込みを進めた。この結果、a) ゼオライト混合系でも強度が得られるポリマー系を絞り込み、膜形成に成功した。b) 造水量 $0.4\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、 MgSO_4 除去率 70%程度のRO膜性能発現を確認した。c) さらなる性能向上に向け、薄膜構造内に分散し、かつ流路中に存在するために必要なゼオライト含有率ならびに粒径に関する設計指針を得た。

平成22年度は、得られた設計指針に基づいて薄膜形成技術を確立し、有機無機ハイブリッド膜のバックアップ技術として開発を進めた。

(4)熱誘起相分離法による水処理分離膜の研究開発

本研究では、熱誘起相分離法による均一かつ緻密な孔構造を形成し、シャープな分画性を有した耐塩素性に優れる水処理分離膜の開発を行った。本研究は東レと神戸大学の共同研究で実施した。平成21年度は、セルロース系ポリマーを用いた熱誘起相分離法により、ミクロンオーダーへの薄膜化を実施して透水性を評価し、NF膜としての実現可能性を見極めることを目的として研究を進めた。この結果、a) 高濃度 CDA での緻密な膜形成に成功し、PEG2000 除去率 80%を達成した。b)

PVDF/PVP系を試験し、特異な多層形成が認められる興味深い知見を見出した。

本テーマは、NF膜としての可能性を見出しているが、開発には一層のブレークスルーが必要であり、優先テーマへの注力のため平成22年度は継続しないこととした。

(5) 交互吸着法(Layer-by-Layer Method)による水処理分離膜の研究開発

本研究では、交互吸着法で反対荷電を有するポリマー溶液に浸漬させることにより、それぞれのポリマーが一分子層ずつ静電相互作用で吸着し積層された水処理分離膜の開発を行っている。本研究は東レと神戸大学の共同研究で実施している。平成21年度は、耐塩素性向上ならびに孔径制御による性能向上をねらうことを中心に研究を進めた。

通常、交互吸着膜はポリカチオンとポリアニオンのイオン相互作用によって構造を維持しているため、イオン強度の高い水溶液中ではイオン相互作用が弱まることで構造変化し、大きな透水性の増大と除去率の低下が起こる。そこで架橋剤によってポリマー層間を共有結合で架橋し、ポリマー分子同士の解離の抑制を試みた。この結果、高イオン強度水溶液中ならびに塩素水溶液中においても性能が維持されており、大きな安定性が得られることを見出した(表Ⅲ.2.1-1)。このように、交互吸着膜において、耐塩素性水処理膜としての可能性を確認することができた。

一方、本テーマは、均一な膜形成、薄膜化などの残課題があり、優先テーマへの注力のため平成22年度は継続しないこととした。

表Ⅲ.2.1-1 架橋による交互吸着膜の安定化

架橋	初期性能		5 mol/L 食塩水浸漬後		500 mg/L 塩素水浸漬後	
	造水量 (m ³ /m ² /日)	NaCl 除去率 (%)	造水量 (m ³ /m ² /日)	NaCl 除去率 (%)	造水量 (m ³ /m ² /日)	NaCl 除去率 (%)
なし	0.36	57	3.06	23	2.21	10
あり	0.25	39	0.28	38	0.29	35

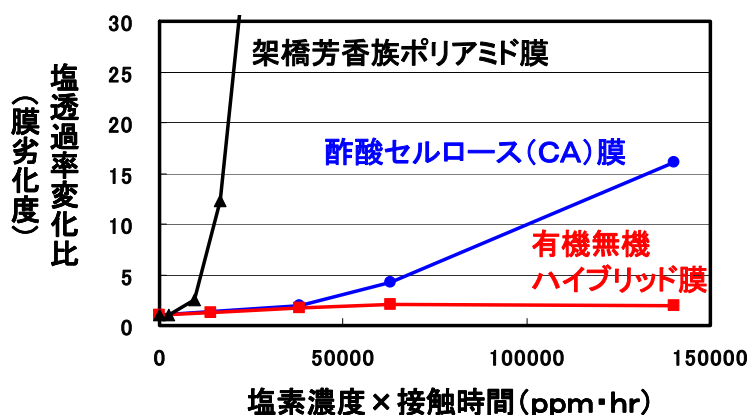
2.1.3 有機無機ハイブリッド膜の生産適応へ向けた課題と対応

2.1.3.1 耐塩素性評価

前節において、有機無機ハイブリッド膜がポリアミド膜に比べ耐塩素性に優れることを示した。ここでは、有機無機ハイブリッド膜と耐塩素性に優れることで知られる酢酸セルロース膜との比較実験を行った。

有機無機ハイブリッド膜および酢酸セルロース膜を所定の濃度、pH の塩素水溶液に浸漬し、所定の時間ごとに膜性能を測定することで耐塩素性を評価した。

耐塩素性を確認するため、現行の架橋芳香族ポリアミド膜、酢酸セルロース (CA) 膜と合わせて耐塩素性試験を行った。その結果、架橋芳香族ポリアミド膜、さらには CA 膜と比較しても、ハイブリッド膜は耐塩素性の面で優れることが明らかになった (図Ⅲ. 2. 1-5)。

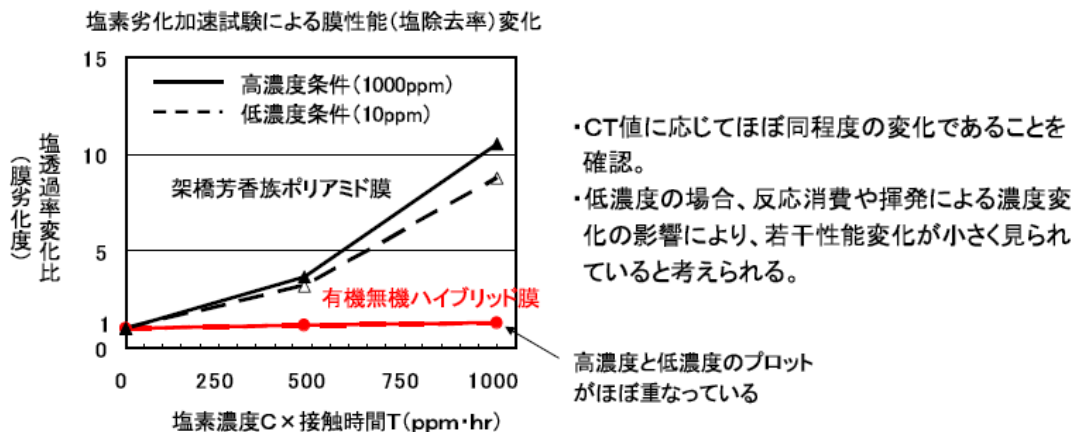


図Ⅲ. 2. 1-5 塩素曝露量と脱塩率変化比の関係

耐塩素性評価において、塩素濃度と浸漬時間の積 (CT 値) を塩素曝露量として定義し、塩素劣化試験条件の強度の指標としている。しかし、高濃度短時間の浸漬と低濃度長時間の浸漬とで、塩素劣化の速度が異なる可能性がある。そこで本稿では、2水準の塩素濃度 (10, 1000ppm) について、CT 値を揃えた条件での比較を行った (表Ⅲ. 2. 1-2)。その結果、CT 条件差による劣化速度に大きな差はなかった。低濃度 (10ppm) の場合、高濃度 (1000ppm) と比べて塩素劣化の度合いがわずかに小さかったが (図Ⅲ. 2. 1-6)、これは低濃度に調製した塩素溶液では、塩素の揮発や膜成分との反応による活性種の消費で徐々に塩素濃度が低下し、実質の曝露量が小さくなったためではないかと考えている。

表Ⅲ. 2. 1-2 塩素濃度を変化させた浸漬条件

塩素条件	塩素濃度C (ppm)	接触時間T (hr)	CT値 (ppm·hr)
低濃度	10	48	480
		100	1000
高濃度	1000	0.48	480
		1	1000



図Ⅲ. 2. 1-6 耐塩素性評価における CT 条件差の確認

2.1.3.2 生産適応性評価(膜の大型化技術最適化)

生産適応性評価にあたり、生産機による膜形成工程の精査および従来ポリアミド膜製膜工程との互換性を検討した。従来ポリアミド膜形成工程は、支持膜上にアミン溶液を塗布する工程、酸クロライド溶液を塗布する工程、熱処理工程からなる。アミン塗布に続く酸クロライド溶液の塗布工程において、界面重合が進行することで機能層が形成される。これに対して、有機・無機ハイブリッド膜の膜形成工程は、支持膜上にモノマー溶液を塗布する工程、UV 照射工程、熱縮合工程からなる。このうち、モノマー溶液塗布後の UV 照射によってラジカル重合が進行し、続く熱縮合工程においてシロキサン結合が形成され機能層ができる。

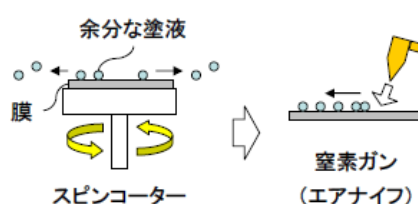
支持膜上にモノマー溶液を塗布する工程、および熱縮合工程は、従来ポリアミド膜形成工程におけるアミン塗布工程、および熱処理工程と同様の装置設計を適応することができるため、完全互換が可能である。UV 照射工程に関しては、ポリアミド製膜における酸クロライド溶液の塗布工程において用いる塗布用装置を UV 照射ユニットに換装可能とすることにより、従来製膜工程と互換性のある工程を設計することができた。今後、この設計にもとづく試作膜製膜機により検証を進める。

生産適応性の観点から、各工程のラボ製膜と装置製膜での相違点を精査し、課題抽出を行った。モノマー溶液の塗布工程はラボ製膜においては、滴下による塗布とその後にフィルムを被せるフィルムサポート塗布工程を採用している。一方、製膜機ではコーターを用いる。塗布方法の違いによる懸念点としては、均一性、および支持膜への浸透性の違いが膜性能に影響を与える可能性が挙げられる。また、支持膜上に塗布した余剰モノマー溶液の排除(液切り)については、ラボではスピncerを用いているが、製膜機でこの方法をとることは現実的ではなく、エアナイフを用いる。この変更によって、液切りのムラが発生する可能性がある。これら懸念点については、試作膜製膜機により検討する。UV 照射工程については、現在は照射エリアが狭いことから、超高压水

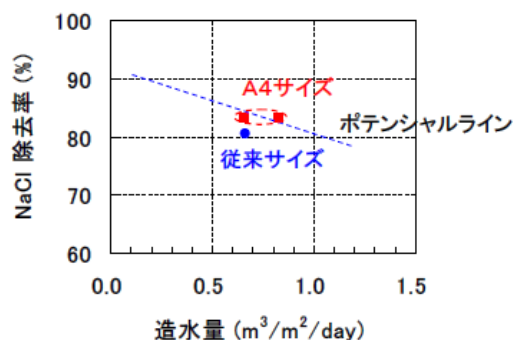
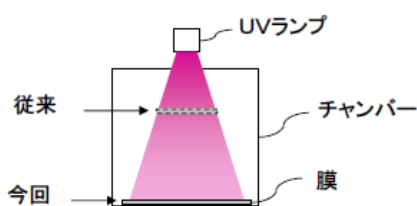
銀ランプを用いているが、照射領域が広がる製膜機では、高圧水銀ランプを使用することになる。ここで課題として挙がるのが、現在の条件では照射時間が長い点である。照射時間が長い場合、①連続製膜時の UV 照射ラインの延長、②製膜速度の低速化などの対応が必要となる。

上記課題に対する対策と並行して、大型製膜機に近い条件による A 4 サイズ製膜を行った。得られた膜について、塩除去性能評価を行った結果、グラフのとおり、A 4 サイズ製膜においても従来サイズと同様の膜性能を有する膜が得られることが分かった(図Ⅲ. 2. 1-7)。

- ・ フィルムサポートによる面状塗布 + 窒素ガンによる液切り(エアナイフ様とする)
- ・ ラボ標準条件の照度、照射時間(20 mW/cm²、10分)でUV照射

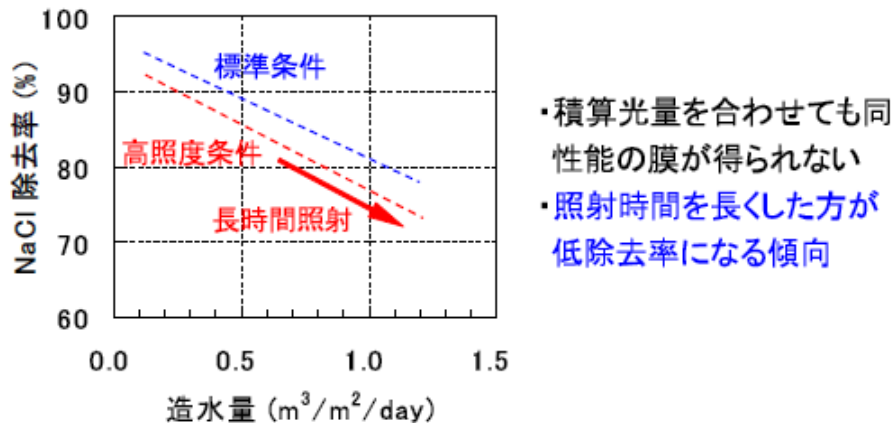


高面積への照射方法



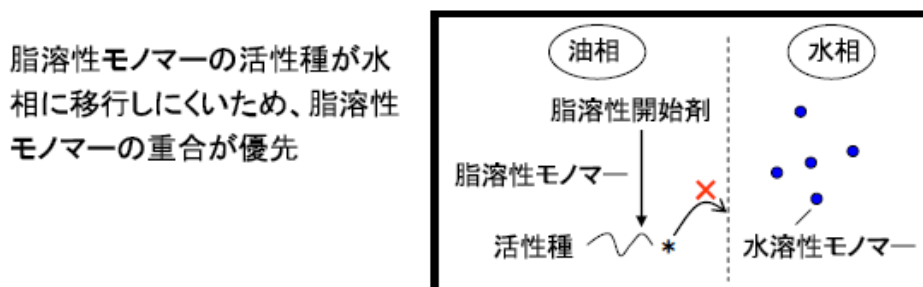
図Ⅲ. 2. 1-7 生産適用を考慮した A 4 サイズ製膜

次に、UV 照射工程における照射時間短縮に関する検討について述べる。UV 硬化においては、通常、照度と照射時間の積で表される積算光量を照射条件として設定する。そこで、照射時間を短くするために照度を向上させ、積算光量を維持して製膜を行った(図Ⅲ. 2. 1-8)。この結果、予想に反して高照度条件ではポテンシャルが低下するとともに、積算光量を増加させると高造水量、低除去率化する傾向が見られた。

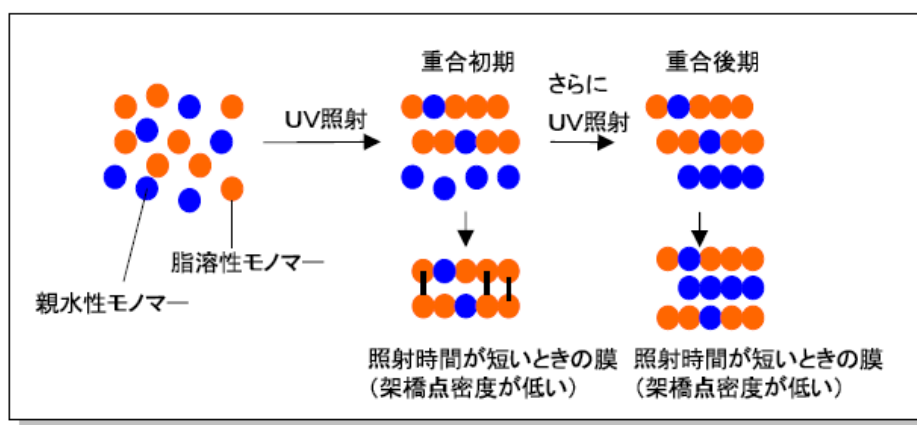


図Ⅲ. 2. 1-8 高照度条件における低ポテンシャル化傾向

この原因について、以下の通り推定している。現在の条件の場合、溶媒が油水混合系であり、水溶性の高い親水性ビニルモノマーが水相に局在している。これに対し、脂溶性の開始剤から生成する活性種が水相へ移行しにくいいため、脂溶性モノマーの重合が優先していると予想される（図Ⅲ. 2. 1-9）。高照度条件となるほどこの現象が顕著になり、図Ⅲ. 2. 1-10 に示すようなポリマー形成となることが考えられる。すなわち、重合初期には脂溶性モノマー比率の高いポリマーが形成され、反対に重合後期になってから脂溶性モノマー濃度の減少に伴い親水性モノマーの重合が優先していく。これらの状態において加熱工程で縮合させた場合、照射時間が短いと孔形成が不均一で透過に関与できる孔が数少なく、かつ除去性能の低い大孔径となるため、低造水量、低除去率の膜となる。一方、重合時間が長いと、生成した親水性モノマーによるポリマーが縮合による架橋の妨げとなって縮合密度が低下し、非常に大きな孔が形成されるため、高造水量、低除去率になる、と説明できる。この現象は重合モデル実験によっても傾向が示されたことから、信憑性が高いと考えている。



図Ⅲ. 2. 1-9 脂溶性モノマーと水溶性モノマーの重合速度格差のイメージ



図Ⅲ. 2. 1-10 高照度条件における重合イメージ

以上のように大型化技術最適化における生産機適応性評価において、生産機プロセス構想と技術部署のヒアリングにもとづき、UV 照射工程および加熱工程の時間短縮などの課題を抽出した。さらにモデル実験等を用いた検討から UV 重合の基礎データを得ることで、UV 照射時間短縮に向けた方針を得たほか、マニュアルによる大型製膜の前倒し検証実験において、A 4 サイズの製膜に成功した。

2.1.3.3 膜性能向上

(1)有機無機ハイブリッド膜

前節の通り、油水混合溶媒中において、モノマーがそれぞれの溶解性に応じて油相もしくは水相に局在することで、重合速度に大きな差が生じていることが示唆された。現在用いている親水性ビニルモノマーAは極性が高く、水への分配係数が高いため重合速度が低く、重合率が上がりにくい傾向にある。重合時に親水性ビニルモノマーAが残留すると、欠点発生の原因となる他、UV 照射による重合時に重合初期と終期の生成ポリマーの組成が変化し、均一な膜形成の妨げとなると考えられる。そこで以下のアプローチにより重合の均一性を高めることを試みた。

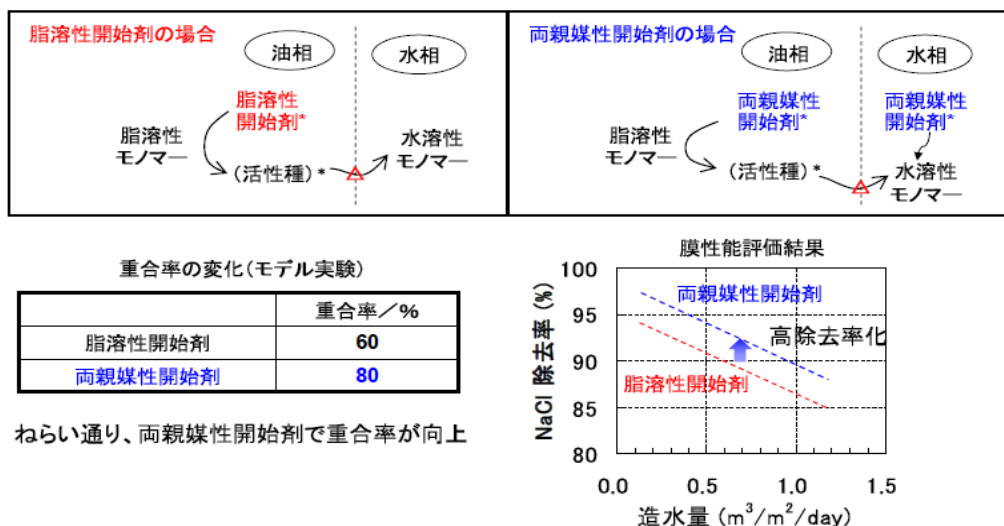
①開始剤を両親媒性に変更

②親水性ビニルモノマーAを脂溶性に構造変換

①のアプローチについて述べる。現在使用している開始剤は脂溶性が高いため、油水混合溶媒のように微視的に2相に分かれた溶媒系においては、前述の通り、親水性ビニルモノマーAが活性化されにくく、重合率が上がらなくなる。そこで、両親媒性開始剤を用いることで、油/水の両相に活性種を発生させ、親水性ビニルモノマーAの局在化する水相においても重合を促進することにより、モノマー残留による欠点発生の低下を試みた。

モデル実験を行った結果、従来開始剤を用いた系に比べて親水性ビニルモノマーAの重合率は60%から80%に向上した。また、実際に膜形成して膜性能を比較したところ、

同程度の造水量でも高除去率化することを確認した。重合系における溶質成分の分配が重合において重要な因子であることを明らかにすることができ、得られた知見を用いて、膜性能を向上させることに成功した（図Ⅲ. 2. 1-11）。

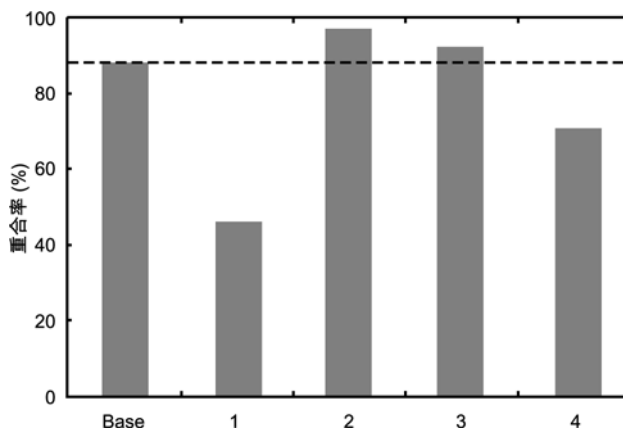


図Ⅲ. 2. 1-11 両親媒性開始剤の使用による親水性ビニルモノマーA重合促進

次に、②のアプローチについて述べる。親水性ビニルモノマーAは水以外の溶媒に難溶である。そこで、化学構造変換により有機溶媒に可溶性両親媒性ビニルモノマー群を設計・合成した。いずれの化合物も有機溶媒に対する溶解性が向上していることを確認した。

モデル実験により、これらの化合物の重合率を親水性ビニルモノマーAと比較した。NMR測定から求めた重合率を図Ⅲ. 2. 1-12に示す。化合物2, 3において重合率が、親水性ビニルモノマーA（図中“Base”）と比べて向上することを確認した。化合物1, 4で重合率の低下が見られるが、これらは構造変換に伴う立体障害増大等の影響と推測している。

このように性能向上に対して重要な因子と考えられる重合の促進について、モノマーの溶解性を調節することが有効であることを見出し、新たな研究方針を得ることができた。今後さらに効果の高い構造変換を探索し、最適な構造の情報を獲得していく。



図Ⅲ. 2. 1-12 ビニルモノマーと重合率

(2)液晶膜

平成21年度に開発した手法で作製した複合膜につき、膜構造ならびに溶質除去特性の解析を進めた結果につき報告する。

ア)膜構造解析

赤外吸収スペクトル測定およびSEMによる断面構造観察を行った結果、液晶薄膜がポリスルホン支持膜上に隙間無く均一に接着されていることが確認された。緻密部位の厚みから約300 nmの厚さの液晶薄膜が形成されているものと見積もられた。

次に陽電子消滅寿命測定法(PALS)による孔径分析を行った。測定で得られた陽電子消滅寿命曲線について非線形最小二乗プログラムPOSITRONFITを用いた解析を行って平均空孔径を求めた結果、0.60 nmの値となった。今回のPALS分析結果から、液晶薄膜は従来のポリアミドRO膜と同程度の細孔径を有していることが明らかとなった。

液晶複合膜における液晶の構造を確認するために、小角X線散乱法によるXRD分析を行った。分析サンプルは、複合膜から抽出した液晶薄膜をシリコンウェハ上に複層(6層)形成させて作製した。分析の結果、複層サンプルにおいてのみ小角領域に微弱なピークが観察されたが、明確なパターンは得られなかった。薄膜形状を維持して分析することが課題であり、さらに分析を進める。

イ)溶質除去特性

本研究の液晶複合膜に用いている液晶モノマーは、製膜時の温度によって薄膜のナノ構造が異なり、それによって膜性能も変化することが予想される。そこで、液晶モノマーがナノ構造液晶相となる温度および等方相となる温度でそれぞれ製膜を行い、ナノ構造の差による溶質除去特性の違いについて評価した結果を表Ⅲ. 2. 1-3に示す。イオン除去率は陰イオン種によって大きく異なり、1価陰イオンの除去率が高く、2価である硫酸イオンの除去率が低い。この特性は従来のポリアミド複合膜とは反対の選択性であり、非常に特異的なものである。除去率とイオン径とに明確な相関が見られないことから、この特異性は立体障害細孔モデルでは説明できず、細孔部位を形成する液晶分子のアンモニウム基と透過する陰イオンとの相互作用が大きく影響していると推察される。

表Ⅲ. 2. 1-3 Cub_{bi}液晶膜の陰イオン除去性能

陰イオン	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
除去率 [%]	59	83	81	33
イオン半径 [nm]*	0.181	0.195	0.264	0.290
水和半径 [nm]*	0.332	0.330	0.335	0.379

カチオン : Na⁺, 原水濃度 : 10 mM, 運転圧力 : 0.75MPa, pH 6.5, 25°C, 濃縮水流量 : 3.5 L/min

*Ref: Nightingale, Jr. E.R., J. Phys. Chem., 63, 1381-1387 (1959).

硫酸イオンを選択的に透過する本分離膜は、多価イオンの効率的な分離が可能であることから、水処理分野においてはスケール発生防止や有価物回収などの用途への適用が期待される。例えば、リン酸を含有する下排水から、スケール発生の原因となる硫酸イオンを透過し、効率的にリン酸を濃縮するプロセスへの適用可能性が見込まれる。

本技術の実用化へ向けた課題は、さらなる選択分離性の向上、大面積化へ対応した製膜処方 の確立、液晶化合物の合成コスト低減である。選択分離性の向上については、膜構造解析や計算化学手法を活用してより詳細に溶質透過機構を解明し、選択比の高い細孔内部構造を設計することが重要である。大面積化については、コーター技術の適用や支持体の設計による液晶化合物の均一塗布技術の開発が求められる。また、液晶化合物のコスト低減では、合成工程の短縮・効率化および合成容易な類似化合物の開発が必要である。

(3) ナノ多孔粒子／高分子複合膜

さらなる性能向上へ向け、膜面積増大による透水量増加が期待できる中空糸膜にて研究を進めた。

中空糸膜は、所定量の高分子、ナノ多孔粒子、溶媒を攪拌し、脱泡した後、二重管状の口金から溶液を押し出し、相分離を誘起するために冷却槽に浸漬させた後、巻取機により巻き取りを行って作製した。

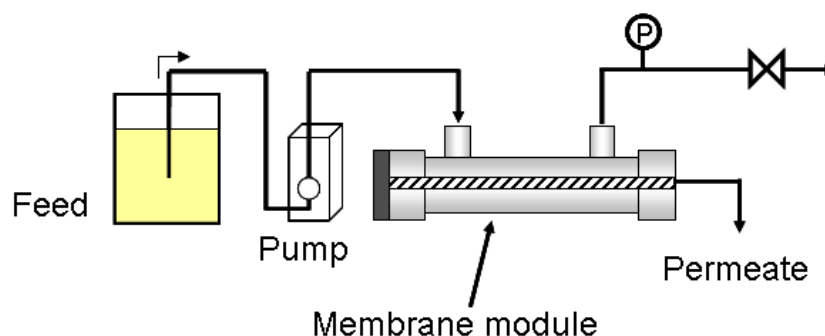
得られた中空糸膜につき、以下の通り構造確認を進めた。

中空糸膜の表面を SEM で確認したところ、いずれの添加量においても、中空糸膜の内表面、外表面、断面にナノ多孔粒子が確認された。添加量が低い場合にはナノ多孔粒子はほぼ単一粒子で分散していたが、添加量が多い場合には凝集している様子が確認された。

SEM で観察した粒子がナノ多孔粒子であることを確認するため、膜断面における EDS 測定を行った。EDS により外表面の線分析を行った結果、粒子部分ではナノ多孔粒子由来の原子を多く観測したことから、これがナノ多孔粒子であることを確認した。

さらに熱重量測定 (TGA) による解析からナノ多孔粒子含有量を求めた。これより、仕込み量とほぼ同じ重量のナノ多孔粒子が膜中に含有されていることがわかり、製膜過程でナノ多孔粒子が膜中から抜け出さないことが確認された。

このように作製された中空糸膜は、シエルに入れて、その両端をエポキシ系接着剤で封じてモジュール化し、膜性能評価実験へ供した。透水量及び阻止率の測定に用いた透過実験装置の概略を図 III. 2. 1-13 に示す。



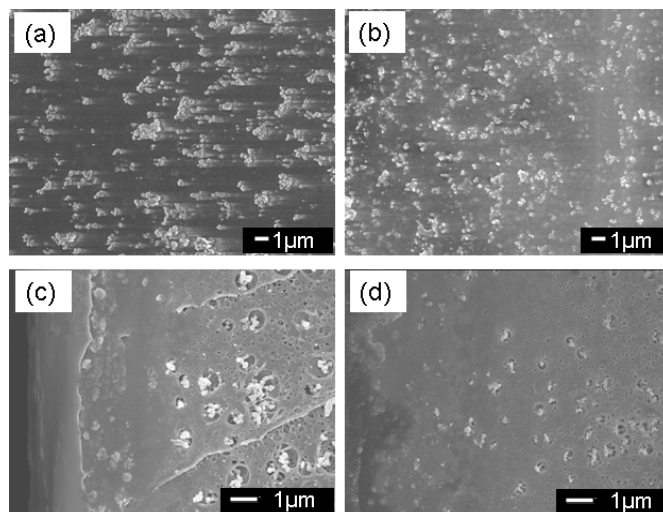
図Ⅲ. 2. 1-13 透過実験装置の概略図

ナノ多孔粒子を添加して作製した中空糸膜の透水量は、添加量を増加するほど大きく、無添加の場合と比較して最大で14倍とNF膜レベルの透水量が得られた。一方で添加量が多くなってくると阻止率低下の傾向が見られた。ナノ多孔粒子含有量が少ない場合には、ほぼ粒子が均一に分布しており、空隙が少なかったものと考えられる。それに対して含有量が多い場合には、SEMによる観察結果からもわかるように凝集体が多く形成された。この凝集構造の間隙が大きな孔となり、分離性能が低下したと考えられる。

ここで、ナノ多孔粒子の代わりに非多孔性ナノ粒子を用いた場合について述べる。二種類の非多孔性ナノ粒子を添加剤として用いて作製した膜のSEMを確認したところ、高濃度で添加した系においても均一性が高いことが確認された。非多孔性ナノ粒子を添加した膜においても、非多孔性ナノ粒子を添加するほど膜の透水性が大きくなることを確認したが、透水量増加の効果はナノ多孔粒子の場合の3分の1程度であった。このようにナノ多孔粒子を使用することにより明らかに性能向上の効果が高いことを確認した。

以上の通り、ナノ多孔粒子/高分子複合膜を作製してその膜性能評価を行い、大きな透水量増加の効果を得られることを確認したが、NF膜としてはより一層の阻止性能向上が必要である。

一方、本複合膜はナノ微粒子の添加により高透水性および親水性を有するため、RO膜の新たな支持膜としての適用を試みた。機能層となる有機無機ハイブリッド素材とナノ微粒子とが均一かつ強く相互作用するように、ナノ微粒子が均一分散して支持膜外表面に多く露出した支持膜の作製を目指した。当初、CAポリマーへナノ微粒子としてシリカゲルを分散させて支持膜としたところ、シリカゲルの凝集が生じた(図Ⅲ. 2. 1-14(a)および(c))。そこでシリカゲルにポリマー親和性処理を施すことで、狙い通りの形態を有する支持膜を得た(図Ⅲ. 2. 1-14(b)および(d))。この支持膜を用いて有機無機ハイブリッド膜を機能層として形成させたところ、ナノ微粒子膜と有機無機ハイブリッド素材との親和性により膜性能の安定化効果が見られた。従来支持膜を用いた有機無機ハイブリッド膜を超える性能は得られなかったものの、安定性向上のための支持膜改質手法について新たな知見を得ることができた。



図Ⅲ.2.1-14 SEM 画像;緻密外表面 (a) CA 20%-silica 1%; (b) CA 20%-silane IV modified silica 1%; 外表面近傍 (c) CA 20%-silica 1%; (d) CA 20%-silane IV modified silica 1%;

2.1.3.4 小型モジュール試作

これまで、ラボスケールでの手動製膜による実験を行ってきたが、製膜のスケールアップを図るために、高精度UV照射製膜ユニットを備えた自動製膜装置を用いて大型製膜処方確立を図った。生産適応性の観点から、塗布、液切りの各製膜工程について手動製膜と自動製膜での相違点を精査することで大型製膜のための課題を抽出し、均一塗布および液切り強化等の対応を進めた結果、自動製膜装置においても手動製膜と同等の性能を達成した。

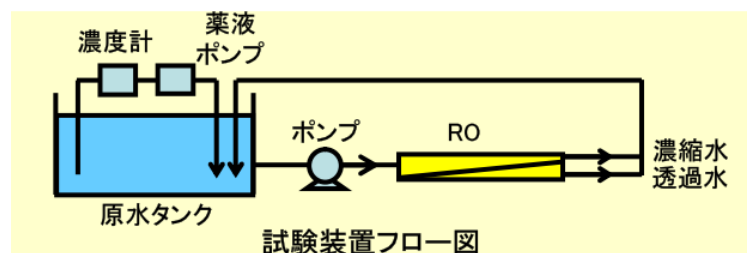
さらに、得られた膜を用いて実証試験に必要な小型モジュールの試作を行った。従来のポリアミド素材膜と同様のモジュール化技術を基礎としたが、膜素材の化学組成が異なるために接着成形工程については新たに技術確立を進め、図Ⅲ.2.1-15に示す50cmサイズのモジュールを試作した。得られたモジュールは膜面積に応じた透水量および膜性能通りの塩除去性能を示し、従来通りの性能を発揮することを確認した。



図Ⅲ. 2. 1-15 小型試作モジュールの外観

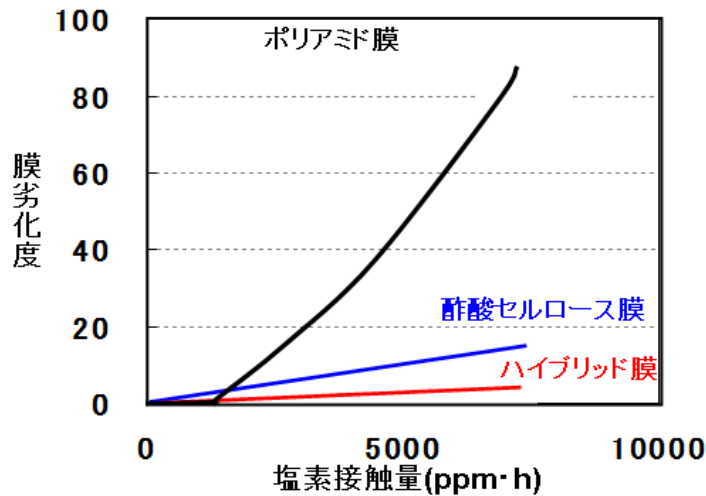
2.1.3.5 長期連続運転評価

これまで膜の耐久性試験としてはラボスケールでの浸漬法による耐塩素性評価試験を実施してきたが、モジュールにおいてはより実使用条件に近い加圧下での耐塩素性を実証するために、塩素を常時添加する薬注機能を備えた連続運転評価装置を製作した(図Ⅲ. 2. 1-16)。



図Ⅲ. 2. 1-16 連続運転評価装置の構成

実証試験の準備として、有機無機ハイブリッド膜の長期連続運転における耐塩素性の評価を行った。評価原水には次亜塩素酸ナトリウム 10ppm, 塩化銅(I) 1ppm, pH 7.0 となるように、常時モニタリングし、薬液ポンプを用いて調整しながら塩除去性能の評価を行った。評価結果を図Ⅲ. 2. 1-17 に示す。本試験により、有機無機ハイブリッド膜は連続運転時でも塩素による劣化が小さく、ポリアミド膜や酢酸セルロース膜などの従来素材膜に比べて格段に高い耐塩素性を示すことが明らかとなった。この結果から、有機無機ハイブリッド膜を導入した水処理プロセスでは、塩素の常時添加による前処理工程の簡略化とそれに伴う消費エネルギーの低減が期待される。



図Ⅲ. 2. 1-17 金属イオン存在下における連続運転での耐塩素性比較

2.1.3.6 連続運転時の安定性向上

前節の通り、有機無機ハイブリッド膜は優れた耐塩素性を示しているが、継時的な性能変化もわずかながら起きており、改善の余地がある。そこでさらなる安定性の向上を目指して、膜の性能変化原因の分析を行った。膜を構成するポリマーが塩素によって化学的には変化しないことは各種スペクトル測定によって確認しているため、性能変化は低分子量成分などが膜から脱離することの影響が大きいと考えられた。塩素接触時の膜からの微量溶出物を抽出して $^1\text{H-NMR}$ および FT-IR スペクトル測定を行った結果、溶出成分が膜を構成する親水性の低分子量成分であることが示唆された。製膜過程において生成した低分子量成分の一部は分離機能層内部に残存しているために、分離機能層表面や支持膜内にある場合に比べて除去が困難である。そこで、製膜の洗浄工程における洗浄浴の温度や添加剤について、①洗浄強化による残存低分子量成分の除去、②架橋強化による低分子量成分の生成抑制、を試みた。

まず、洗浄強化による残存低分子量成分の除去について、下記の4種の洗浄槽にそれぞれ有機無機ハイブリッド膜を浸漬し、洗浄時間および塩の添加量を変え、連続運転における耐塩素性試験を行い、その効果を検証した。

洗浄層の組成

- A. 洗浄なし
- B. 室温水
- C. 熱水
- D. 熱水 (塩含有)

その結果、洗浄槽を高温化することで膜の劣化度が低減されることが分かった。有機無機ハイブリッド膜は3次元の無機架橋構造を有しており、ガラス転移点は存在しないか、ないしは洗浄槽の熱水温度以上にあると考えられる。しかしながら、実使用条件である含水状態ではガラス転移点が有意に低下し、洗浄槽の熱水温度程度でも分子鎖の運動性が上がり、内部の低分子量成分が溶出しやすくなったと考えることができる。このように、洗浄槽の温度を高めることは連続運転における耐塩素性の向上のために有用な方法であることが分かった。

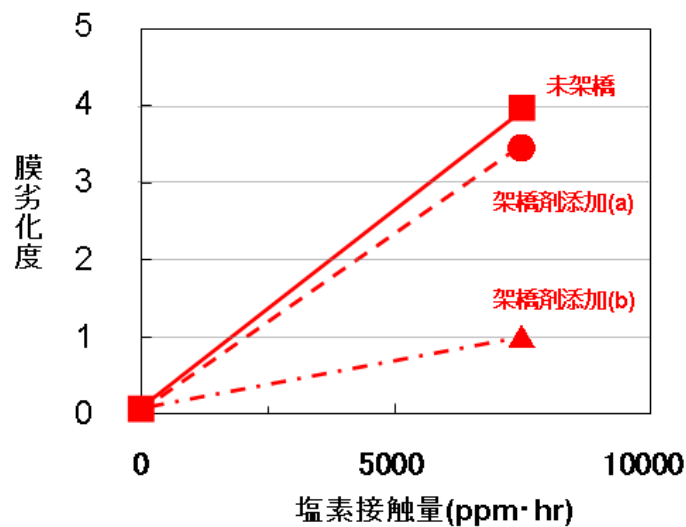
一方、熱水洗浄槽に塩を添加することによっても膜の劣化度が有為に低下した。これは、荷電性を有する有機無機ハイブリッド膜の分子鎖間の相互作用が塩によって弱まり、低分子量成分が溶出しやすくなったためと考えられる。この点に関し、塩の存在による膜の分子鎖の凝集状態の変化を分子動力学計算によりシミュレーションした結果、塩の影響によって分子鎖同士の距離が変化することを確認した。分子鎖は親水性基を有することにより幾分荷電性を有しているが、塩の存在によって分子鎖全体としての荷電性が低下し、分子鎖同士の静電反発による相互作用が低下する。低分子量成分と高分子量成分の相互作用が低下することによって低分子量成分の洗浄効率が向上し、形成した膜の安定性向上につながったと推察された。

つづいて、膜の分子構造の架橋強化によって連続運転時の安定性の向上を狙った。架橋度向上の方策として有機無機ハイブリッド膜への第2の無機系架橋剤の添加としては以下の2種類の方法を用い、架橋剤の有無による連続運転時の安定性を比較した。

- (a) 第2の無機系架橋剤のみを添加し、無機系架橋剤と架橋させる
- (b) 第2の無機系架橋剤を添加し、無機系架橋剤以外にも架橋剤との反応点を高分子鎖中に導入したうえで架橋

図Ⅲ.2.1-18に示すように、架橋剤を添加した膜においていずれも連続運転時の膜劣化度が減少した。これまで溶出していた低分子量成分が架橋剤の添加により高分子鎖と結合したことで膜構造の変化が抑制されたものと考えられる。FT-IRによる膜構造解析においても、架橋剤と有機無機ハイブリッド成分との共有結合形成が確認され、低分子量成分の高分子鎖への固定化が示唆された。また、安定化効果については、高分子鎖中に架橋剤との架橋点を導入した(b)の膜において特に顕著であった。架橋点が増えたことで、単に架橋剤を加えていた(a)の膜では結合できていなかった低分子量成分についても高分子鎖との結合が形成されたために、大きく安定化したものと推察している。

このように、前述の洗浄強化処方以外にも、架橋強化による安定性向上が可能であることが示された。架橋剤の添加では試薬の費用がかかるものの、プロセスの増加を伴わないことが洗浄強化処方に対する利点といえる。



図Ⅲ. 2. 1-18 連続運転時における各膜の膜劣化度

2.1.3.7 RO膜プロセスの省エネ化

RO膜プロセスにおいては、RO膜を加圧運転するのにエネルギーが必要なのはもちろんだが、安定に運転を継続するためにファウリング因子を取り除く前処理工程が必須であり、この部分に多くのエネルギーを要している。

例えば、表流水処理において、前処理として加圧浮上装置、重力ろ過、加圧ポリッシングを用いると、それぞれにかかる運転エネルギーは 0.08、0.03、0.29kWh/m³と見積もられる。一方、RO膜運転のエネルギーは 0.33kWh/m³である。ここで塩素添加により有機成分を分解させ加圧ポリッシングが不要となれば 0.29kWh/m³が削減でき、さらにRO膜の透水性が2倍に向上するとポンプ圧は70%程度で済み、0.10kWh/m³削減できる。これらを合わせて、従来 0.73kWh/m³であったプロセスを 0.34kWh/m³と 50%以上省エネ化することが期待できる。

2.1.4 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

平成22年度中間目標は、新素材を用いた膜形成（A4判）が可能な分離膜形成技術およびモジュール化技術を確立することであった。

新素材による分離膜形成技術の確立においては、①NFを大きく上回る性能を有する分離膜形成に成功、②従来膜（ポリアミド、CA）を大幅に上回る耐塩素性の達成、③大面積化へ適用可能な処方によるA4判の膜形成という成果を得た。さらに、モノマーおよび開始剤の溶解性が重合率に大きく関与していることを確認し、さらなる性能向上の指針を獲得した。

また、モジュール化技術の確立においては、モジュール化を可能とするスケールアップ技術として、従来大型製膜機と互換性のある膜形成工程を確立した。

以上のように、平成22年度中間目標を達成する成果を得た。

続いて、従来と同様のモジュール化技術を応用して50cmサイズモジュールを試作し、膜性能に応じたエレメント性能と同時に、従来素材膜に比べて格段に高い耐塩素性を確認した。この結果より、有機無機ハイブリッド膜の導入で塩素常時接触でのRO膜プロセスを可能とし、前処理工程を大幅に簡略化することで消費エネルギーを50%以上削減するプロセスが見込まれた。

以上のように最終目標を達成する成果を得た（表Ⅲ.2.1-4参照）。

表Ⅲ.2.1-4 目標の達成状況

	項目	状況	評価
1	新素材を用いた膜形成（A4判）が可能な分離膜形成技術を確立する	1) 有機無機ハイブリッド膜で、①NFレベルを大きく上回る性能を有する分離膜形成に成功した、②従来膜（ポリアミド、CA）を大幅に上回る耐塩素性を達成した、③大面積化へ適用可能な処方により、A4判の膜形成に成功した。 2) モノマーおよび開始剤の溶解性が重合率に大きく関与していることを確認し、さらなる性能向上の指針を得た。	達成
2	モジュール化技術を確立する	1) モジュール化を可能とするスケールアップ技術として、従来大型製膜機と互換性のある膜形成工程を確立した。2) 製膜機で作製した膜を用い、ポリアミドRO膜のモジュール技術を応用して50cm幅のエレメントを試作し、膜性能に応じた性能を発揮することを確認した。	達成
3	従来法に比べ、処理性	モジュール実証評価装置を用いた塩素添加連続運転	達成

	能を維持・向上しつつ、膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体として50%以上削減。	評価により、前処理工程の簡略化と高透水性にもとづく運転エネルギー低減で消費エネルギーを50%以上削減。	
--	--	---	--

(2) 成果の意義

本プロジェクトにおける成果の意義は下記のとおりである。(表Ⅲ. 2. 1-5 参照)

新素材による分離膜形成技術が確立できたことにより、①透水性能を広範囲で調節できる汎用性の高い分離膜を獲得し、②耐塩素性の獲得による前処理工程を簡略化した省エネ膜分離プロセス確立が可能となった。

モジュール化を可能とする製膜スケールアップ技術が確立できたことにより、開発した分離膜のモジュール化およびその実証試験を円滑に実施することが可能となる。

従来技術の応用で50cm幅エレメントを試作し、膜性能に応じた性能を確認したことにより、すでに信頼性、低コスト化が確立されている工程を使用でき、実用レベルへ速やかに移行できる。

前処理工程の簡略化と高透水性にもとづき、消費エネルギーを50%以上削減するプロセスの実証により、益々増加が見込まれる水処理にかかるエネルギー消費に対する解決策を示すとともに、従来処理が困難であった分野にも新たに市場創出が可能となり、水処理膜技術の発展に貢献できる。

表Ⅲ. 2. 1-5 成果項目とその意義

	項目	意義
1	有機無機ハイブリッド膜で、NFレベルを大きく上回る性能を有する分離膜形成に成功	従来研究では透水性を維持しながらNFを上回る除去性能を得ることは困難であった。今回、新規な分子設計による細孔形成、ならびに薄膜化による透水性向上で、高性能化に成功した。本技術では、処方によって透水性能を広範囲で調節できるため、汎用性も高い。
2	従来膜（ポリアミド、CA）を大幅に上回る耐塩素性を達成	実際の使用を想定し、塩素による酸化を促進する金属イオンの存在下においても、安定した性能が得られることを検証した。これにより、前処理工程を簡略化した従来にない省エネ膜分離プロセス確立が可能となる。
3	大面積化へ適用可能な処方A4判の膜形成に成功	初期段階から大型製膜機への適用を考慮した処方により、実現可能性を検証することができた。
4	モジュール化を可能とするスケールアップ技術として、従来大型製膜機と互換	従来の大型製膜技術の活用を可能とし、モジュール化へ円滑に移行することができる。

	性のある膜形成工程を確立	
5	従来技術の応用で 50cm 幅エレメントを試作し、膜性能に応じた性能を確認	従来技術の活用により、信頼性が高く、低コストな工程で、実用レベルのエレメント作製が可能なことを確認した。
6	前処理工程の簡略化と高透水性にもとづき、消費エネルギーを 50%以上削減するプロセスを実証	塩素による殺菌が必要な下水処理や有機成分の多い原水の処理等、これまでRO膜によっても処理が困難であった分野における市場の創出が期待できる。

(3) 知的財産権等の取得

これまでの研究成果に関して、国内出願 1 2 件、PCT 出願 5 件を出願した。(表 III. 2. 1-6 参照)

表 III. 2. 1-6 特許、論文、外部発表等の件数

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT*出願	査読付き	その他	
H21FY	4 件	0 件	1 件	0 件	0 件	2 件
H22FY	4 件	0 件	1 件	0 件	0 件	1 件
H23FY	1 件	0 件	2 件	0 件	0 件	2 件
H24FY	3 件	0 件	0 件	1 件	0 件	1 件
H25FY	0 件	0 件	1 件	0 件	0 件	0 件
H26FY	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(4) 成果の普及

これまでの研究成果普及のために 6 件の学会発表を実施した。(表 III. 2. 1-6 参照)

(5) 成果の最終目標達成状況

最終目標は、従来法と比較して処理性能を維持・向上し、膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体として 50%以上削減することであった。この目標を達成するための課題と対応策を表 III. 2. 1-7 に示す。水処理プロセスの膜分離工程における省エネ化の目標を達成するために、膜透水性の向上とその製膜技術の確立が必要であり、H23 年度実施の基礎解析で見出した設計指針に基づいた膜形成を検討した。また、膜モジュールの製作およびその運転実証においては、社内外での連携により大型製膜機への膜形成技術の適応、従来モジュール化技術の導入を進めた。

表Ⅲ.2.1-7 目標を達成するための課題と解決の道筋

	課題	解決の道筋
1	透水性を2倍としたRO膜性能の達成	基礎解析で見出した反応設計指針である、①モノマー、開始剤の溶解性向上により重合を促進、②架橋形成の促進、により均一で緻密な細孔かつ極薄の膜を形成させるとともに、膜形成時間を短縮させた
2	大型製膜機適応へ向けたUV照射（膜形成）時間の短縮	
3	RO膜モジュール製作	社内外関連部署の協力のもと、モジュール化を可能とする大型製膜機への適応を進め、従来技術によるモジュール製作を行った
4	RO膜モジュール運転実証	H23年度に運転レシピ策定等の予備検討を進め、その後試作モジュールで実施した

2.2 NF 膜の開発

2.2.1 各グループの研究成果

平成21年度－22年度の4グループ（a－d）の研究成果を以下に示す。

(a)革新的極超低下NF膜の開発

より低い圧力での浄水用膜運転システムを実現し、その目標値として掲げる膜システム全体での造水エネルギー50%低減を膜開発グループのみで達成する場合、従来膜に比べ半分の操作圧力で同等以上の透過性を有する新規なNF膜の開発が必要となる。今回、開発を行うにあたり、以下の3つの施策について検討を行った。

1つ目の施策として、界面重合反応時におけるジアミンモノマーの有機層への移動速度をコントロールすることで、スキン層の被表面積を大きくして高透過水量を狙う。具体的には、界面重合反応時にジアミンの有機層側への移動速度を制御することでスキン層全体の大きさが変化、すなわち被表面積を変化させることが可能となる。

2つ目の施策として、スキン層ポリマーマトリックスの架橋密度をコントロールすることで高透過水量を狙う。ここではマイクロポリユータントの阻止率と高透過水量のバランスについて検討した。

3つ目の施策として、NF膜スキン層の有機・無機ハイブリッド化による手法を検討する。NF膜スキン層ポリマーマトリックス中にスキン層素材より水の透過速度が速いナノポーア無機ナノ粒子を分散配列させ、ここにマイクロポリユータントを含んだ水溶液を一定圧力下で通液するとスキン層だけの膜と比較して高透水量が期待できる。

これら3つの施策から得られた知見を複合化させることで、最終的に従来膜に比べ半分の操作圧力で同等以上の透過性を有する新規なNF膜を開発した。

表Ⅲ.2.2-1に、革新的NF膜開発スケジュールを示した。

表Ⅲ.2.2-1 革新的NF膜開発スケジュール

実行計画	担当	20年度	21年度	22年度	23年度	24年度
達成目標				現行NF膜に対して★ 20%省エネ	現行NF膜に対して★	50%省エネ
有機・無機ハイブリッド化による高透過水量化技術開発	広大	特許・文献調査	有機・無機ハイブリッド化検討	有機・無機ハイブリッド極超低下膜目処付け	量産化技術試作	
有機・無機ハイブリッド化NF膜製膜技術開発	日東	特許・文献調査	極超低下膜へのコンセプト立案・検証	極超低下膜目処付け	量産化技術試作	膜モジュール化のための量産

(a)-1 有機・無機ハイブリッド化による高透過水量化技術開発

【21年度】

(1) 界面重合時の添加溶媒検討

限外濾過支持膜へのポリアミドNF膜の製膜法において、界面重合反応時の有機相への溶媒添加により透過水量が増大する傾向が確認された。さらに溶媒添加量の増大に伴い透過水量が増大する傾向が確認され、従来法と比べて透過水量を最大で4倍向上させることができた。また、これら界面重合反応時の有機相への溶媒添加した膜の表面形態を確認した結果、溶媒添加膜は従来膜に比べて、スキン層ヒダが肥大化していることが

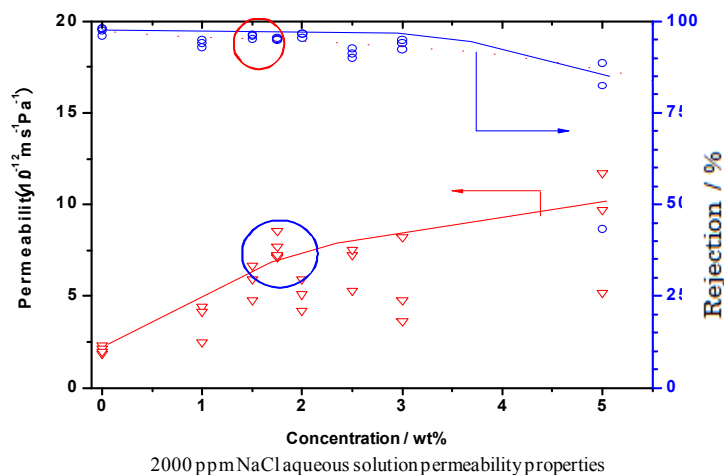


Fig.-III.2.2-1

(2) 無機ナノ粒子添加検討

限外濾過支持膜へのポリアミドNF膜の製膜法において、界面重合反応時に有機相への無機材料添加による有機無機ハイブリッドNF膜の製膜検討を行った。今回、無機材料としてゼオライトを用い、下図に示すような2段階で界面重合反応を行うことで、ポリアミドスキン層中にゼオライトが存在している有機無機ハイブリッドNF膜を作製することができた。さらに同膜はゼオライトを添加することで、従来法と比べ、NaCl 阻止率 95-98%を維持したまま透過水量を2倍向上させることができた。

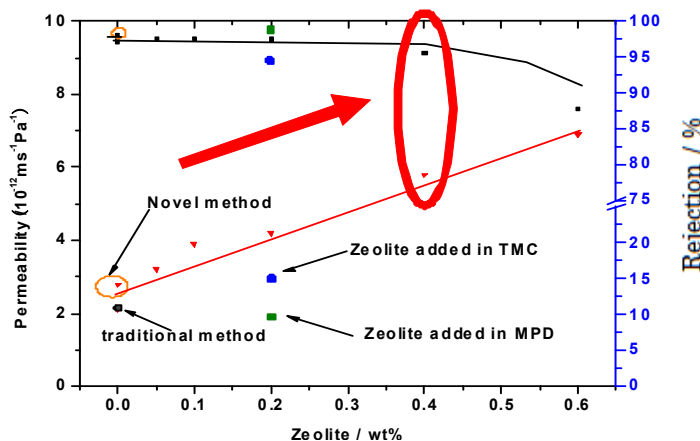


Fig.-III.2.2-2 Relationship between the permeability and selectivity

(3)アルコキシド添加検討

限外濾過支持膜へのポリアミドNF膜の製膜法において、界面重合反応時に有機相への無機材料添加による有機無機ハイブリッドNF膜の製膜検討を行った。今回、無機材料としてシリコンおよびチタン系アルコキシドを添加した。いずれの無機材料においても、添加量の増大と共に透過水量は向上する傾向が確認されたが、同膜は高阻止率を維持したままで透過水量を最大で2倍増加させることができた。

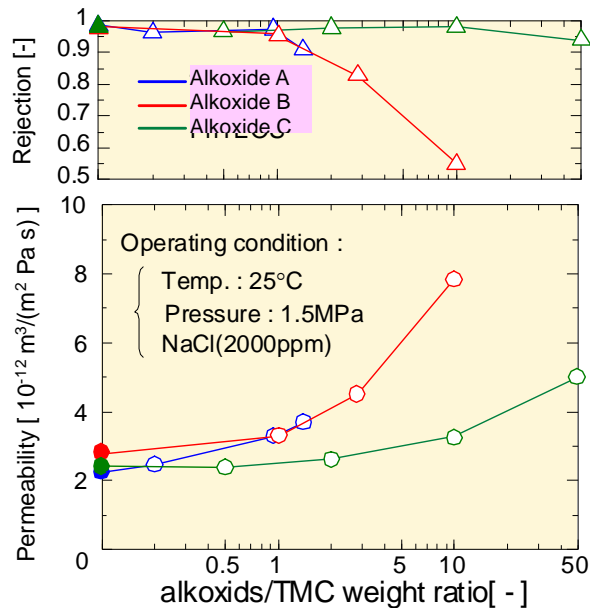


Fig. III.2.2-3 relationship between the alkoxide/TMC weight ratio and permeability, selectivity.

【22年度】

(1)新規製膜手法検討

新規製膜方法として再架橋法による製膜検討を実施した。NaCl 阻止率 95%を維持したままで透過水量を2倍以上向上させることができた。

次に、ナノ粒子添加系について検討した結果、無添加系と同様に再架橋法により高透水化となることが確認された。

【23～24年度】

同手法にて作製した有機無機ハイブリッド膜は、無添加膜に対して阻止性能は維持しながら高い透水性能を示した。特に無機材料として多孔質材料であるY型ゼオライトを用いた場合、ゼオライト添加量を変えることで無添加膜に対して最大で2倍の透水性能を発現することを確認した。有機無機ハイブリッド膜については、今回の成果により将来の製膜量産化技術の基礎作りが出来た。

(a)-2 有機・無機ハイブリッド化NF膜製膜技術開発

【21年度】

(1)高透水化コンセプト検証、反応性ナノ粒子複合化検討

昨年度に実施した特許・文献調査結果から抽出された高透水化技術及び材料の抽出を元に、8つの高透水化コンセプトを提案した。これらのコンセプトについて検証実験を行い、高透水化技術としての可能性の確認を行った。検証実験の一つとして、ナノ粒子表面に界面重合時に原材料と反応可能な官能基を有する反応性ナノ粒子を合成し、この粒子を用いてポリアミドと無機材料とが化学結合した新しいポリアミドスキン層を有する膜を作製することができた。

(2)界面重合時の添加溶媒検討

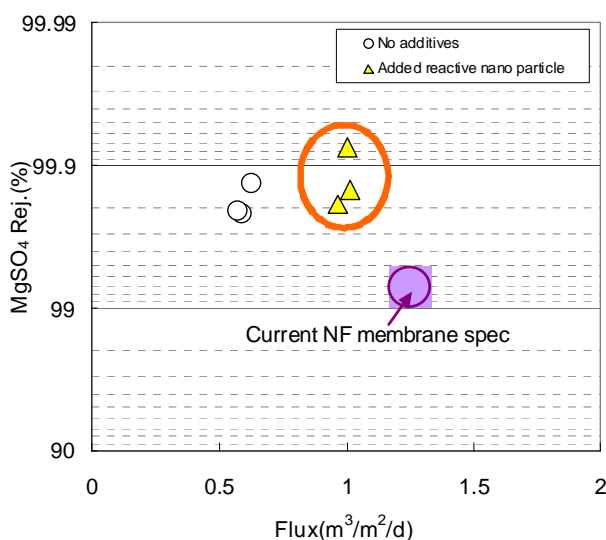


Fig. III.2.2-4 2000 ppm MgSO₄ aqueous solution permeability properties

広島大学にて発見した溶媒添加の効果について詳細検討した結果、種々の溶媒を添加しても透過水量が向上することを確認した。これら溶媒添加による製膜法にて作製した膜は、従来膜と同等以上の脱塩性能を有しながら、無添加膜と比べて透過水量を約4倍向上させることができた。最もよい水準では、中間目標（従来膜に対し20%省エネ）を超える透水性を有する膜が得られた。

これら界面重合反応時の有機相への溶媒添加した膜の表面形態を確認したところ、いずれの溶媒添加膜も無添加膜に比べて、スキン層ヒダが肥大化していることが確認された。

【22年度】

(1)界面重合系での添加溶媒検討(量産試作)

界面重合系での添加溶媒による製膜評価検討において、日東電工滋賀工場（〈滋〉と略す）生産機による量産試作を実施した。その結果、試作膜は平膜性能で高い阻止性能を

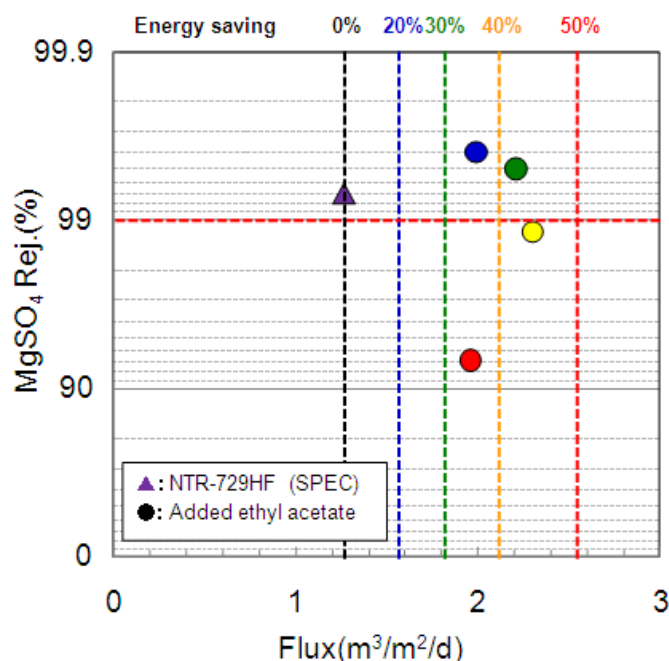


Fig. III.2.2-5 2000 ppm MgSO₄ aqueous solution permeability properties.

Table. III.2.2-3 Evaluation result of innovative NF flat sheet

Flat sheet No.	Purpose of measurement	Pressure MPa	Feed L/min	Solute	Rej. %	Flux m ³ /m ² /d
現行 NTR729HF	◎MgSO ₄ 阻止性能	1.0	4.5	MgSO ₄	99.0	1.2
KMD21	◎MgSO ₄ 阻止性能 圧力依存性	0.5	4.5	MgSO ₄	99.8	0.8
		0.8	4.5	MgSO ₄	99.8	1.4
		1.0	4.5	MgSO ₄	99.7	2.2

保持したまま、中間目標（現行NF膜に比べて20%省エネ=Flux 1.25倍）を大きく超える透過水量を有することを確認した。また、同膜は20%省エネとなる運転圧力（0.8Mpa）条件での評価においても、高い阻止性能を保持したまま、現行NF膜同等以上の透過水量を発現することを確認した。これら試作膜の表面形態を確認した結果、いずれの溶媒添加膜も従来膜に比べて、スキン層ヒダが肥大化していることが確認された。

次に、生産機にてこれら試作膜を用いたモジュール化を実施した。その結果、試作モジュールは平膜性能同様に高い阻止性能を保持したまま、中間目標（現行NF膜に比べ

て 20%省エネ=Flux 1.25 倍) を大きく超える透過水量を有することを確認した。また、同モジュールは 20%省エネとなる運転圧力 (0.8MPa) 条件での評価においても、高い阻止性能を保持したまま、現行NFモジュール同等以上の透過水量を発現することを確認した。

Table.Ⅲ.2.2-4 Table Evaluation result of innovative NF element

Element No.	Purpose of measurement	Pressure MPa	Feed L/min	Solute	Rej. %	Flux m3/d
現行 NTR729HF	◎MgSO4 阻止性能	1.0	8	MgSO4	99.0	2.0
KMD21-S2	◎MgSO4 阻止性能 圧力依存性	0.5	8	MgSO4	99.9	1.8
		0.8	8	MgSO4	99.9	3.0
		1.0	8	MgSO4	99.9	3.8

【23～24年度】

スキン層形態・厚み制御，架橋密度制御技術を用いた膜について、弊社生産機によるスケールアップサイズでの試作を行い、最終目標を満足する性能を発現し量産製膜技術の確立まで達成できた。

次に、これら高透水化試作膜を用いて弊社生産機によるモジュールサイズでの試作を行い、新規高透水化NFモジュールを作製した。いずれのモジュールもラボスケールでの結果と同様に最終目標である現行NF膜に対して 50%省エネを満足する透水性能を発現することを確認した。

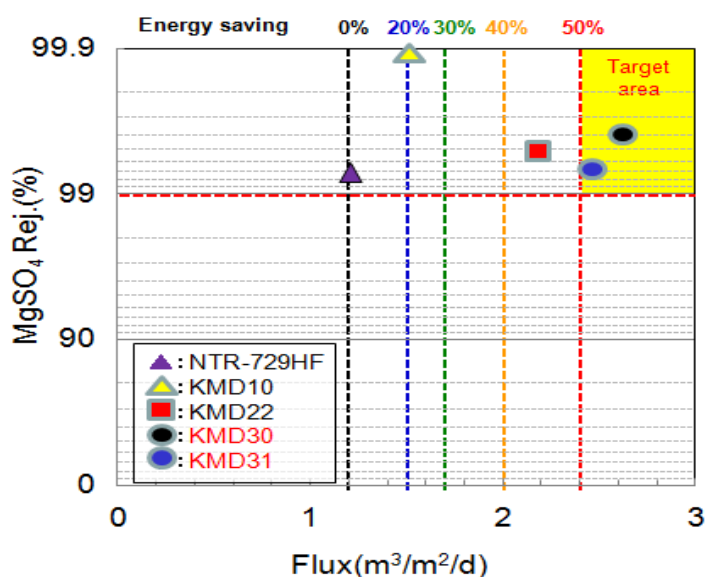


Fig.Ⅲ.2.2-6 スケールアップ試作膜（組成変更膜）の MgSO₄ 阻止性能。
(評価条件：2000ppm MgSO₄, 1MPa, pH6.5, 25°C)



Fig.Ⅲ.2.2-7 革新的極超低圧 NF エレメント（溶剤添加系，2 インチ）写真.

Table.Ⅲ.2.2-5 革新的極超低圧 NF モジュール（溶剤添加，組成変更） MgSO₄ 阻止性能.

Element No.	Purpose of measurement	Pressure MPa	Feed L/min	Solute	Rej. %	Flux m ³ /d	現行 NF からの低減効果
NTR729HF 現行 NF	MgSO ₄ 阻止性能	1.0	8	MgSO ₄	99.0	2.0	-
KMD10-S2 溶媒添加	MgSO ₄ 阻止性能	0.8	8	MgSO ₄	99.9	2.0	▲20%
KMD22-S2 溶媒添加	MgSO ₄ 阻止性能 圧力依存性	0.5	8	MgSO ₄	99.7	2.1	>▲50%
		1.0				4.3	
KMD31-S2 組成変更	MgSO ₄ 阻止性能 圧力依存性	0.5	8	MgSO ₄	99.0	2.6	>▲60%
		1.0				5.4	

(b) 極超低圧NF膜構造解析及び構造解析の新規技術開発

平成20年度に陽電子寿命測定法が物質透過に関わる空隙解析法として有望であることを確認し、平成21年度に陽電子寿命測定法により既存NF膜スキン層の平均的な空隙サイズを評価した。

平成20年度に分子及び透過シミュレーションによるスキン層の空隙解析法について調査し、分子動力学法の利用が有望であることを示した。平成21年度に分子動力学法による既存NF膜スキン層の空隙状態に関するモデル化法について検討した。これら知見の応用として、平成22年度は、高フラックス型として新規に開発されたNF膜について、陽電子消滅法による空隙解析を実施すると共に、典型的な既存NF膜について、分子動力学法によるスキン層部の溶質拡散シミュレーション技術の開発を行った。スケジュールを表Ⅲ.2.2-5に示す。

表Ⅲ.2.2-5 スケジュール

実行計画	20年度	21年度	22年度	23年度	24年度
陽電子消滅法による膜のスキン層解析技術開発	空隙解析法の検証	既存NF膜の解析	新規NF膜における空隙解析	分子シミュレーションとの相関検討	
分子及び透過シミュレーションによる膜のスキン層解析技術開発	空隙解析調査	既存NF膜のモデル化検討	既存NF膜におけるシミュレーション検討	陽電子消滅法との相関検討	分離性能への反映

(b)-1 NF膜透過シミュレーション解析

既存NF膜材料であるポリアミドスキン層について、3wt%のNaCl水溶液が拡散する挙動を分子動力学シミュレーションにより解析した。

(1) 原理概要

分子動力学法は、3次元空間における原子座標の時間発展をニュートンの運動方程式を解くことによって決めていく方法である。ここで、実際に運動方程式を解く際には、原子間のポテンシャルエネルギー関数 Φ が使われる。 Φ は、計算対象とするモデル系に適したものを選択することが望ましいが、一般的には、分子間相互作用がレナードジョーンズ相互作用とクーロン（静電）相互作用で表わされた Φ を使用することが多い。典型的な Φ の記述例を図Ⅲ.2.2-6に示す。

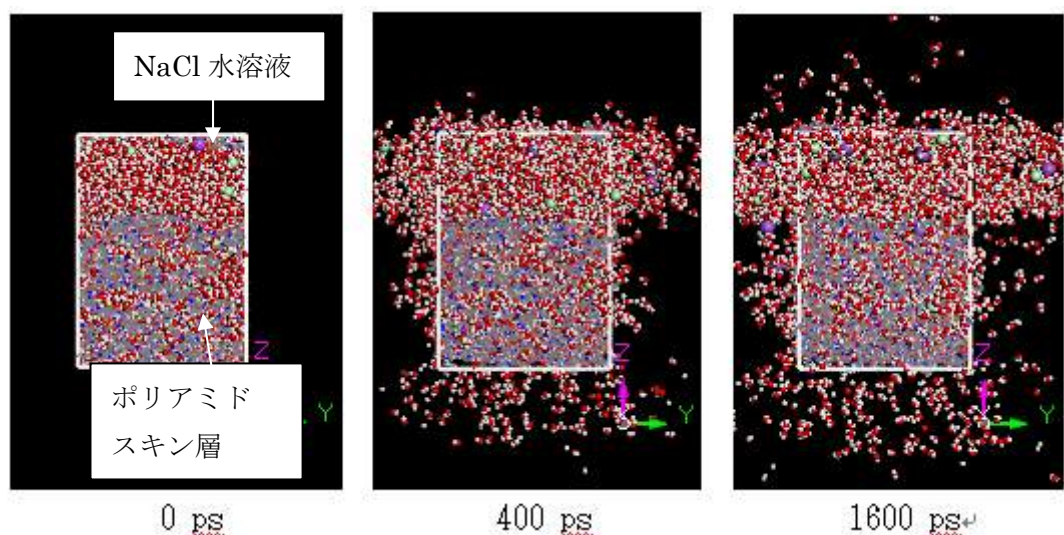
$\Phi = \sum_{\text{bonds}} k_b (b - b_0)^2$	結合長項	} 結合間
$+ \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$	結合角項	
$+ \sum_{\text{torsions}} k_\phi [1 + \cos(n\phi + \delta)]$	二面角項	
$+ \sum_{\text{pairs}} \{ 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + z_i z_j e^2 / r \}$	レナード ジョーンズ項 静電項	} 非結合間
(AMBER型)		

図Ⅲ. 2. 2-6 典型的な原子間ポテンシャル関数

ここで、結合長項、結合角項、および二面角項は、原子同士が結合している際の結合間ポテンシャルエネルギーを表しており、レナードジョーンズ項と静電項は、結合していない原子間ポテンシャルエネルギーである。このような Φ を用いて、原子位置の経時変化を理論的に解析できる。

(2) NF 膜スキン層中の溶質拡散挙動の解析

分子動力学法により、ポリアミドスキン層中の溶質拡散挙動を解析した結果を図Ⅲ. 2. 2-7 に示す。ここでシミュレーション条件は、3MPa、298K である。



[紫球 : Na⁺、緑球 : Cl⁻、赤白球 : 水、線画分子 : 架橋ポリアミド]

図Ⅲ. 2. 2-7 ポリアミドモデル中の溶質拡散シミュレーション

計算前 (0ps) のモデルは、含水ポリアミドスキン層表面に NaCl 水溶液が接触したものである。経過時間が 400ps、1600ps と長くなるにつれて溶質がスキン層表面に沿って拡散していく様子と、膜中で拡散していく様子がわかる。溶質の拡散係数 D は (1) 式から求められる。

$$D = \frac{d}{dt} \frac{1}{6} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ は初期から t 時間後における粒子の平均 2 乗変位 (MSD) である。(1) 式に従い、ポリアミドスキン層中における水、 Na^+ 、 Cl^- の MSD を解析した結果を図 III. 2. 2-8 に示す。この際、 x 、 y 、 z 方向の MSD をそれぞれ MSD_x 、 MSD_y 、 MSD_z とした。

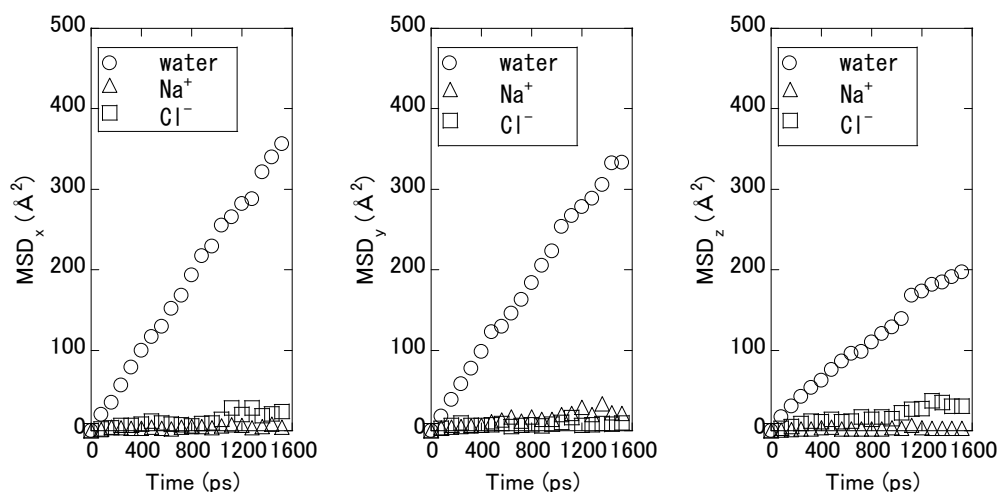


図 III. 2. 2-8 ポリアミドスキン層モデル中における溶質の平均 2 乗変位

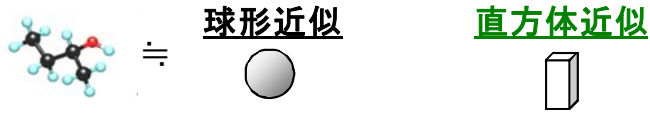
図 III. 2. 2-8 において、直線の傾きが異なることから、ポリアミドスキン層中では水が Na^+ 、 Cl^- よりも選択的に 3 次的に拡散していることがわかる。このように分子動力学法を利用して、ポリアミドスキン層中における水と無機イオンの選択的な拡散性をシミュレーションにより求めることができた。今後は陽電子消滅法による空隙解析結果と併せて、NF 膜スキン層に関する解析を進める。

(3) 溶質分子の形状パラメータを導入した NF 膜の膜細孔径評価

通常用いられる球状近似での分子パラメータではなく、直方体近似での評価方法を図 III. 2. 2-9 に示す。

Step 1 膜透過実験で溶質阻止率を測定 (R_{obs})

Step 2 分子形状パラメータの開発



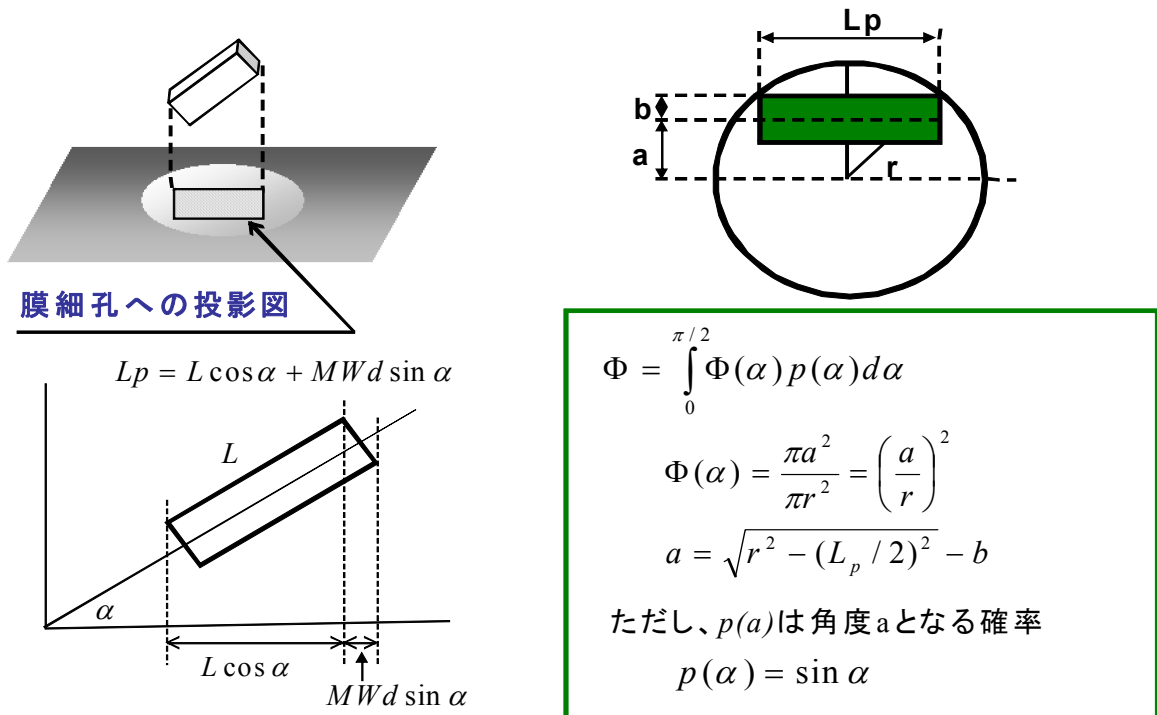
Step 3 直方体分子の分子篩効果のモデル化

Step 4 溶質阻止率の計算値 (R_{cal}) と (R_{obs}) の比較

標準誤差が最小となる膜細孔径 = 平均膜細孔径

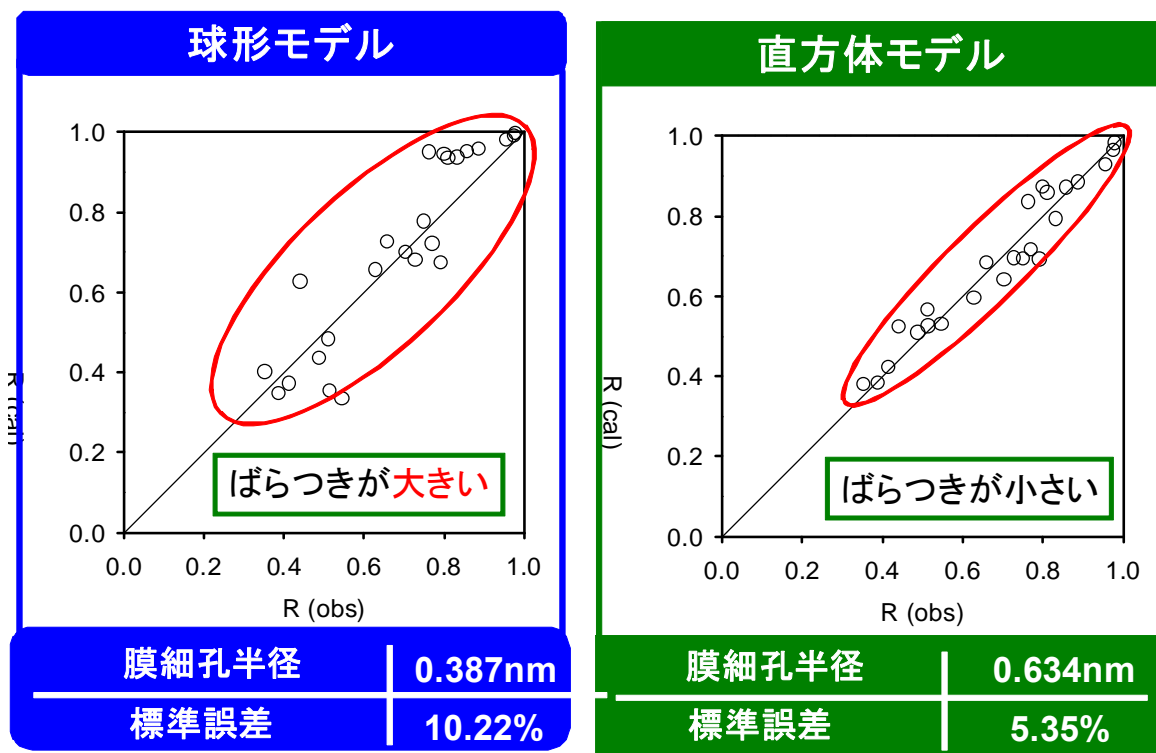
図Ⅲ. 2. 2-9 分子パラメータを使った膜細孔径評価

具体的には、分子形状を直方体近似する図Ⅲ. 2. 2-10 の様に考えてシュミレーションを行った。



図Ⅲ. 2. 2-10 分子パラメータを用いた膜細孔径評価

低分子の各種有機溶媒を用い、直方体近似での透過シミュレーション結果では、図Ⅲ.2.2-11に示すように、球形モデルよりもバラツキが小さい結果が得られた。



図Ⅲ.2.2-11 分子パラメータを持ち他膜細孔径評価

次に、低分子の各種有機溶媒を用い、その分子幅と溶質透過係数よりNF膜の細孔径を見積ったところ、TableⅢ.2.2-6に示すように陽電子消滅法で得られた大きな空隙サイズ（半径0.6nm程度）と同レベルであった。

TableⅢ.2.2-6 Molecular size parameters of organic solutes

No.	Compound	Molecular Weight	Molecular Length(nm)	Molecular Width(nm)	Membrane	Calculated pore radius (nm)
1	n-propyl alcohol	60.11	0.784	0.251		
2	n-butyl alcohol	74.12	0.914	0.261	729HF	0.6nm
3	tert-butyl alcohol	74.12	0.736	0.311	ES10	0.5nm
4	glycerol	88.15	0.825	0.283		
5	trimethylol ethane	120.15	0.837	0.352		
6	trimethylol propane	134.18	0.917	0.357		
7	glucose	180.16	0.992	0.354		
8	sucrose	342.30	1.157	0.465		
9	raffinose	504.52	1.709	0.491		

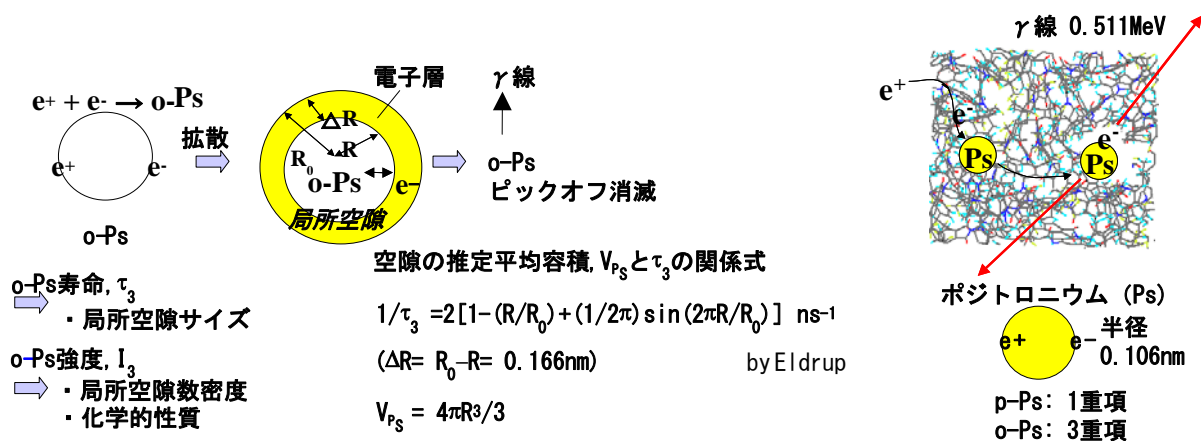
これらの解析の結果を元に、膜開発の設計条件によりこれらの分子間隙の傾向を測定し、一定の阻止性能を維持したまま、高透過水量化への膜設計を行う。

(b)-2 陽電子消滅法によるNF膜スキン層評価解析

新規に開発された高フラックス型NF膜について、陽電子消滅法によりスキン層部の空隙状態を解析した。

(1) 原理概要

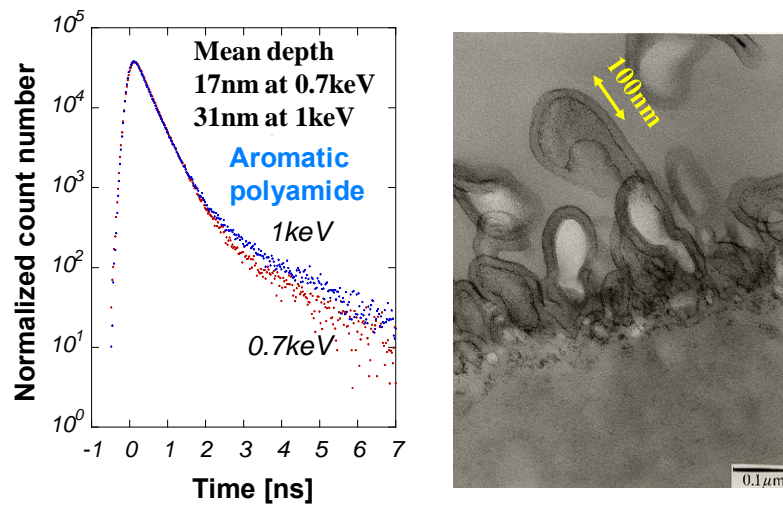
陽電子を高分子に打ち込むと、しばしば材料中に存在する電子の一つと結合して、束縛状態である粒子であるポジトロニウム(Ps)を生成する。Psのうち、三重項状態であるo-Psは真空中における寿命は142nsであるが、高分子中の空隙に入り込むと、数nsまで寿命が短くなる。この数nsの寿命は、空隙のサイズと相関しており、空隙が大きくなると寿命も長くなる傾向がある。したがって、o-Psの寿命 τ_3 を求めることによって、空隙サイズの評価が可能である。概略図を図III.2.2-12に示す¹⁾。



図III.2.2-12 陽電子消滅法による空隙評価の概念図

(2) 新規 NF 膜スキン層の空隙解析

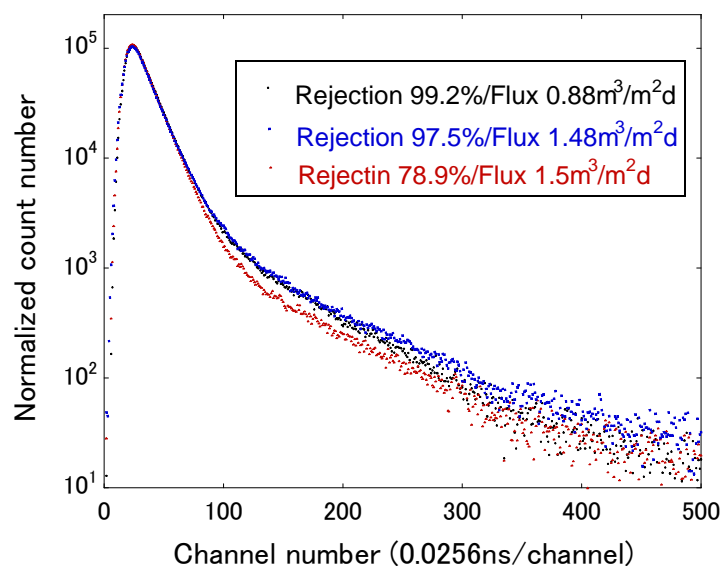
陽電子消滅法によると、非破壊でポリアミドスキン層部の空隙状態を評価できる。一例として、産業技術総合研究所の低速陽電子ビーム装置を用いた検討例を図III.2.2-13に示す。



図Ⅲ. 2. 2-13 ポリアミドスキン層部の形態 (右図) と陽電子寿命スペクトル (左図)

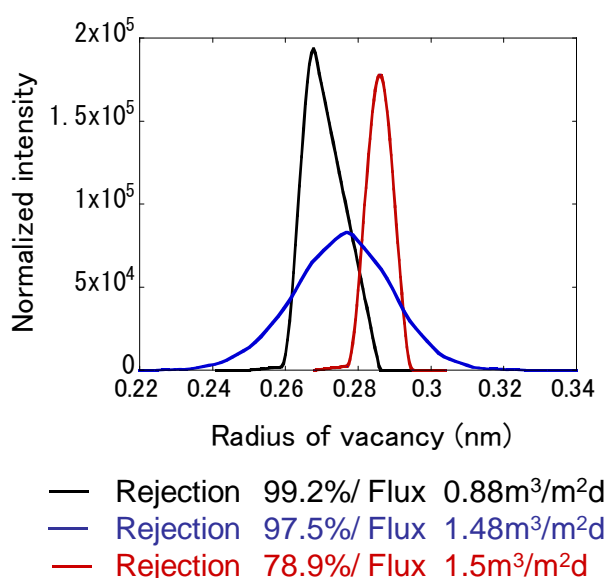
膜に入射する陽電子のエネルギーを 0.7~1keV にすると、図Ⅲ. 2. 2-13 の左図に示すように膜表面から数 10nm 深さの空隙情報を含む陽電子寿命スペクトルが得られる。図Ⅲ. 2. 2-13 の右図から、この深さ領域は、ひだ状のポリアミドスキン層部であることがわかる。このことを参考にして、今回、新規に開発された高フラックス型 NF 膜等について、陽電子の入射エネルギーを 1 keV とし、スキン層部の空隙解析を産業技術総合研究所の低速陽電子ビーム装置を用いて実施した。

新規に合成された高フラックス型 NF 膜と従来 NF 膜のスキン層部における陽電子寿命スペクトル測定結果を図Ⅲ. 2. 2-14 に示す。



図Ⅲ. 2. 2-14 NF 膜の陽電子寿命スペクトル
青は新規 NF 膜、赤と黒は従来 NF 膜に相当

図中の Rejection と Flux は、それぞれ同一条件で NaCl 水溶液を供給した際の膜のイオン阻止率とフラックスを表す。スペクトルの減衰挙動がそれぞれの膜で異なることから、それぞれの膜について、空隙の状態も異なることがわかる。次に、陽電子寿命スペクトルから、空隙サイズの分布を解析した結果を図Ⅲ. 2. 2-15 に示す。



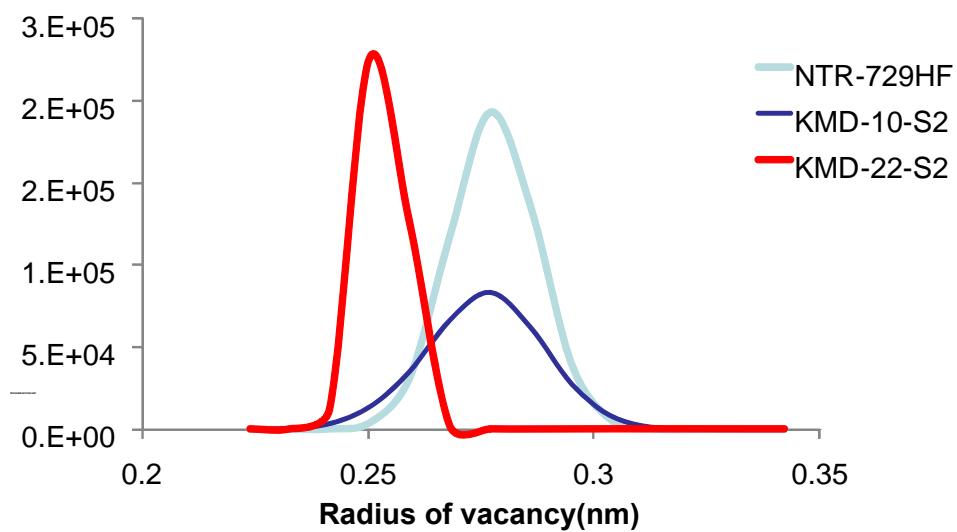
図Ⅲ. 2. 2-15 種々NF膜の空隙サイズ分布
[青は新規NF膜、赤と黒は従来NF膜に相当]

図Ⅲ. 2. 2-15 において、フラックスが 1.5 m³/m²/d 程度である新規NF膜と従来NF膜を比較すると、新規NF膜では、塩阻止率が高く、平均的な空隙サイズが小さい。しかしながら、新規NF膜では、従来NF膜と比べて大きめの空隙も存在している。このような新規NF膜の空隙状態が、阻止率の極端な低下を抑えつつ高フラックス化することに寄与していると推察された。

23-24 年度は更に新規 NF 膜 (KMD シリーズ) の空隙サイズを評価した。図Ⅲ. 2. 2-16 において、KMD シリーズは従来膜と異なる分子間隙プロファイルを示し、平均的な分子間隙サイズは既存 NF 膜 > KMD-10-S2 > KMD-22-S2 の傾向にあることがわかった。

これら陽電子消滅法と溶質透過実験に基づく膜透過シミュレーション、および分子動力学シミュレーションを駆使することによって、従来膜や本プロジェクトによる開発膜の分子間隙、あるいは細孔径に関する知見を深めることができた。溶質透過実験に基づく膜透過シミュレーションにより決定された細孔径は陽電子消滅法により評価された分子間隙の大小関係を反映しており、また、分子動力学シミュレーションの利用によって、分子間隙サイズが溶質の選択性に及ぼす効果を分子レベル

で考察する技術が蓄積された。



図Ⅲ. 2. 2-16 新規開発膜（KMD シリーズ）の陽電子消滅法による分子間隙サイズ

(c) 革新的極超低压NF膜に最適なモジュール構造設計、製作、評価、検証

(c)-1 スパイラルモジュール構造設計、製作、評価、検証

膜モジュール開発における開発スケジュールを下表に示す。

表Ⅲ. 2. 2-7 スケジュール

実行計画	20年度	21年度	22年度	23年度	24年度
モジュール構造設計	部材設計 原水Sp詳細設計、透過水Sp最適化、集水管設計、素材検討				
	モジュール設計 リーフ設計、効率設計、セル評価、耐汚れ性構造				
モジュール評価	エレメント試作、構造最適化				
	フィードバック				
長期運転による効果検証	性能評価				
	フィードバック				
	革新的NF膜モジュールおよびシステムの検証				

これまでに高効率なモジュールを設計するために構成部材の最適構造について検討を行ってきた。特に供給側の流路材となる原水スパーサは革新的NF膜の性能を最大限に引き出すために重要な構成部材となるため、集中的にいろいろな構造、寸法のスパーサの評価、検証を行ってきた。今後他の構成部材の検討も行ないながら各種サイズのエレメント化を行いながらモジュールとしての性能の評価をしていく。

(1) 原水スパーサの研究

スパイラル型膜エレメントにとって平膜性能を最大限に引き出すために供給側の流路材となる所謂、原水スパーサは重要な構成部材となる。その機能について以下の表に示す。

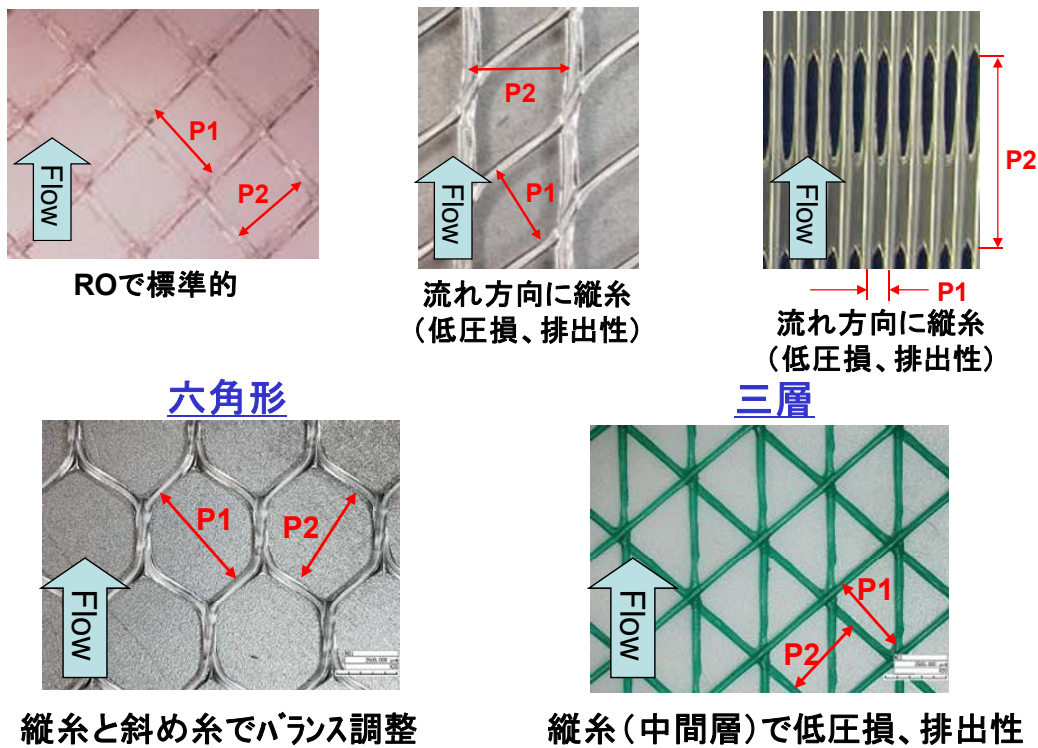
表Ⅲ. 2. 2-8 原水スパーサの機能

番号	機能	効果
1	流路高さの確保	膜面への原水の供給
2	圧力損失が小さい	エネルギーロスの低減
3	原水を攪拌できる	濃度分極に起因する透水量低下の抑制
4	汚れが堆積しにくく、排出されやすい	異物流入時の詰まり防止
5	耐薬品性がある	洗浄剤に対する耐性

上記、2、3、4の機能は極めて重要な因子であり、それぞれ互いに関連性がある。特にこれらの項目に着目して、様々な形状のスパーサについて評価を行なった。

(2)各種原水スパーサの形状

評価を行なった各種スパーサの形状の実例について以下に示す。



図Ⅲ. 2. 2-16 各種原水スパーサ (例)

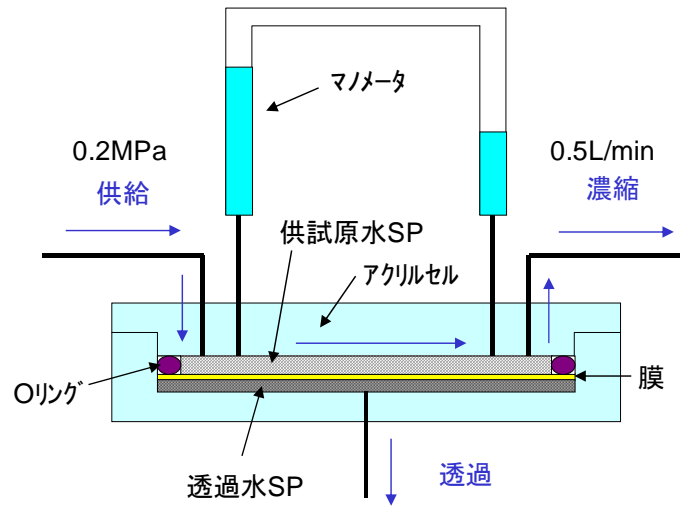
これらのスパーサの寸法パラメータを以下の表に示す。これらの原水スパーサを使いながら以下の一次評価、連続評価を実施した。

表Ⅲ. 2. 2-9 各種原水スパーサの寸法パラメータ

流路材種類		ダイヤ1	ダイヤ2	ラダー-1	ラダー-2	シート	六角	三層
構造仕様	ピッチ(mm) P1xP2	2.8x2.8	3.5x3.5	3x3.5	4x5.5	4x70	5x5	4x4
	厚み(mm)	0.71 (28mil)	0.86 (34mil)	0.71 (28mil)	1.2 (46mil)	1.2 (46mil)	0.71 (28mil)	0.71 (28mil)

(3)原水スパーサの一次評価(セル評価)について

表Ⅲ. 2. 2-9にあげた原水スパーサの性能評価を、下図のような透明セル内にNFと原水スパーサ、透過水スパーサを挟み込み、流路抵抗、膜性能発現性、汚れ性などの比較評価を実施した。



図Ⅲ. 2. 2-17 原水スペーサの性能評価用セルの構造

比較評価の結果を表Ⅲ. 2. 2-10に示す。一次評価の結果から、ダイヤタイプ、ラダータイプ、シートタイプが流路抵抗、濃度分極抑制、汚れ排出性において比較的性能が高く、それらの機能のバランスが良いことがわかった。

表Ⅲ. 2. 2-10 各種原水スペーサのセルNoと一次評価結果

流路材種類		スペーサ無し	ダイヤ1	ダイヤ2	ラダー1	ラダー2	シート	六角	三層
テストセル No		②	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
構造仕様	ピッチ(mm) P1xP2	-	2.8x2.8	3.5x3.5	3x3.5	4x5.5	4x70	5x5	4x4
	厚み(mm)	(0.7)	0.7	0.9	0.7	1.2	1.2	0.7	0.7
セルテスト 1次評価 ※1	原水流路 圧損 ※2 (流路抵抗∝汚 れ性)	1倍	16倍	8倍	8倍	6倍	2倍	7倍	11倍
	透過水 電導度 ※3 (濃度分極∝攪 拌性)	100%	87%	89%	85%	95%	104%	74%	75%
	Flux(透過量∝ 汚れ排出性) ※4	100%	96%	94%	98%	95%	103%	102%	98%

評価条件：

※1: セルでの性能評価: SP無を1とした時の割合で表示、使用水: 井水、電導度 134uS/cm, NF膜使用, セル流量: 0.5(L/min)

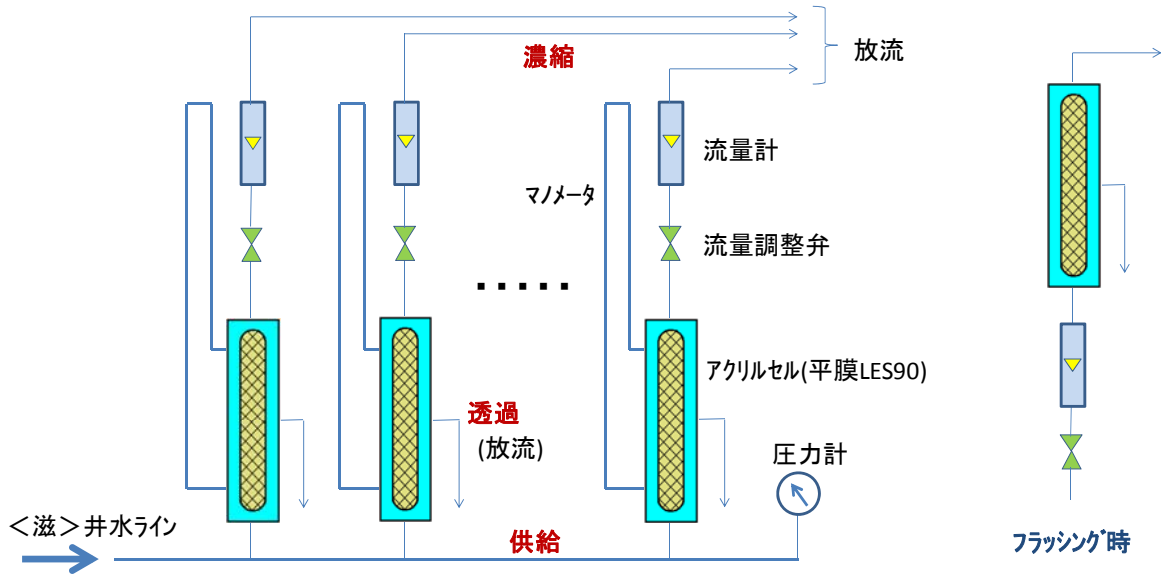
※2: 流路圧損: 流量0.5(L/min)における入出口差圧を測定(mmAq)し、相対評価

※3: 電導度: 透過水の電導度(uS/cm)で、相対評価

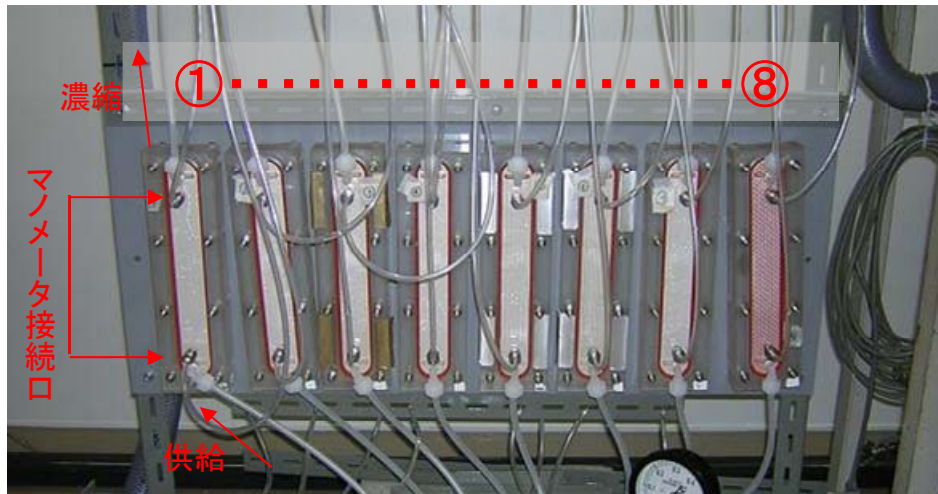
※4: 透過量: セル圧力0.2MPaでの透過量(cc/min)で、相対評価、今後経時で汚れ排出性の指標として評価予定

(4)原水スパーサの連続運転評価(セル評価)について

次に連続運転時の性能変化について上記セルを図Ⅲ. 2. 2-18及び19のように8連で平行に繋ぎ各種原水スパーサをセットして、市水を原水として3ヵ月の連続運転を行ない、差圧、電導度、透過量の変化について相対評価を行なった。

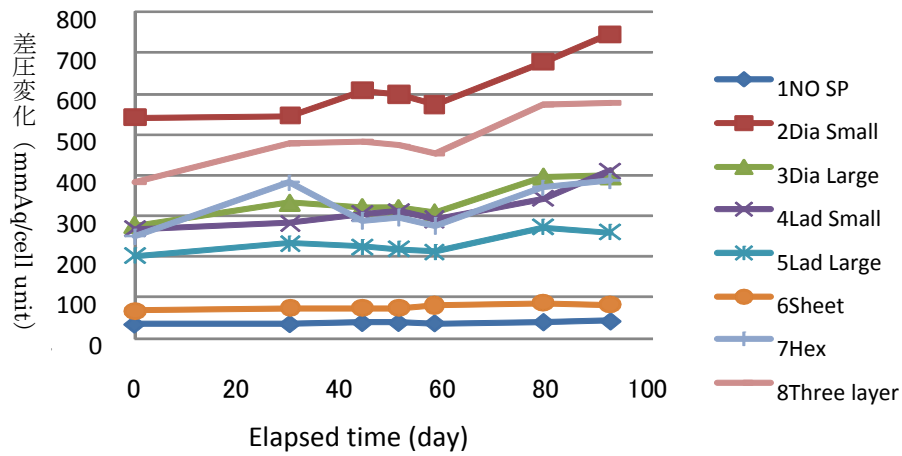


図Ⅲ. 2. 2-18 8連セルのフロー図

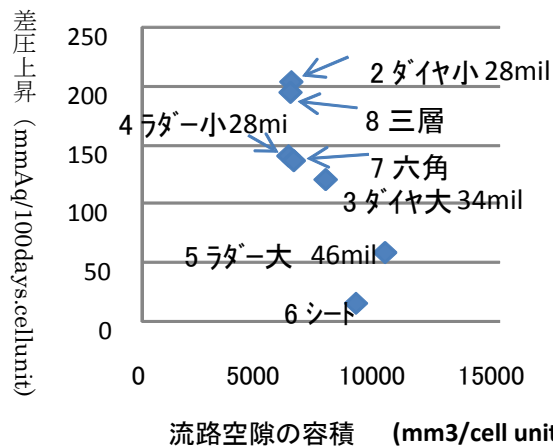


図Ⅲ. 2. 2-19 8連セルの実物

次に3ヵ月の連続運転における各スパーサ毎の耐汚れ性を評価するために差圧変化(図Ⅲ. 2. 2-20)及び各スパーサの空隙量と差圧上昇の関係(図Ⅲ. 2. 2-21)について求めた。その結果、汚れやすさは大きく厚みに依存し、厚みが多いほど汚れにくく、また厚みが薄くてもラダー構造は差圧の上昇が少なく、汚れにくいことが示された。

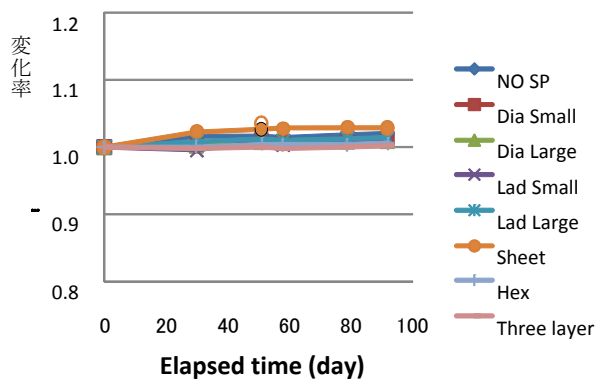


図Ⅲ. 2. 2-20 各セルの差圧変化

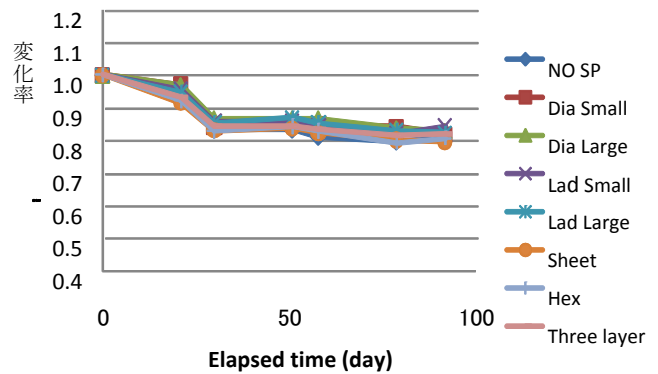


図Ⅲ. 2. 2-21 各スペーサの流路空隙vs差圧上昇

次に連続運転における透過水の電導度の除去率と透過流量の変化率をそれぞれ、図Ⅲ. 2. 2-22と図Ⅲ. 2. 2-23に示す。その結果、電導度阻止率、透過量の挙動はスペース構造にほとんど影響されず同じであった。このことはNF膜領域における濃度分極抑制効果に関する攪拌性能はあまり、長期の性能には影響しないことが示唆された。



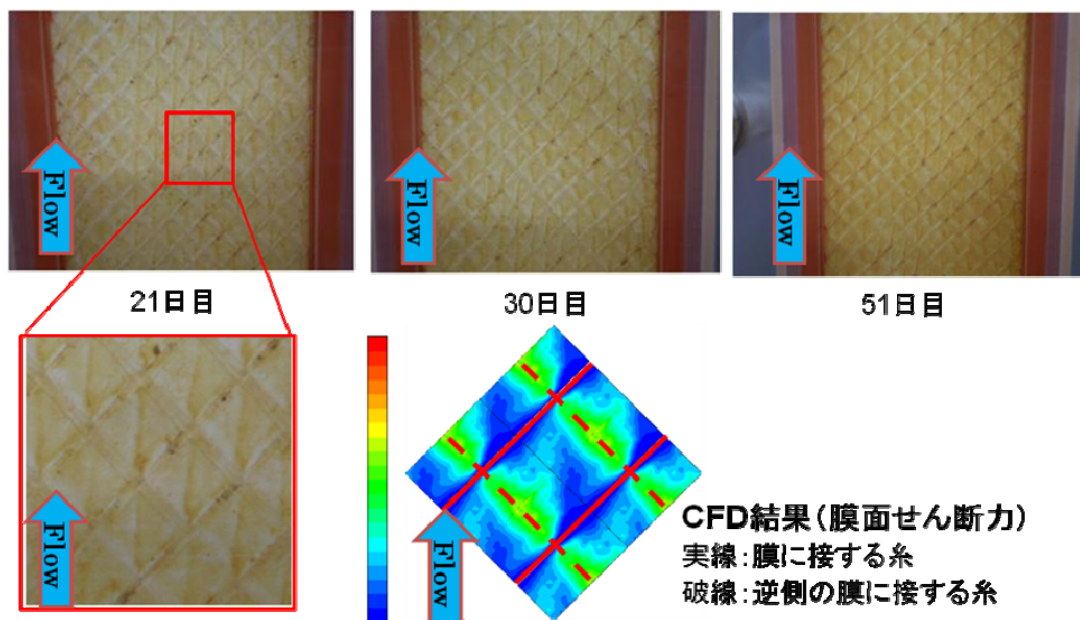
図Ⅲ. 2. 2-22 各セルの電導度変化率



図Ⅲ. 2. 2-23 各セルの透過量変化率

(5) 連続運転時のセル内の汚れ進行の様子の例

各種原水スぺーサを内包したセルは透明であるため内部の汚れの進行具合を観察することが出来る。汚れ進行の例として、セルNo3のダイヤ型スぺーサの様子を以下に示す。日数の経過とともに汚れが堆積する様子が観察できる。また、スぺーサ構造で汚れの付着の位置が定まっており、ダイヤ型の例では、スぺーサの糸が膜面に接する部分とダイヤ形状の対角線上にも汚れが多く、必ずしもスぺーサの糸により流れが滞留する部分だけでない場所も汚れが堆積することがわかる。これを流れ解析 (CFD計算) により、膜面の流れの剪断力を求めるとダイヤ形状の対角線上で剪断力も低いことがわかり実際の現象とよく合うことがわかった。これによりCFDも活用させながら最適な原水スぺーサ構造を模索していく。



図Ⅲ. 2. 2-24 透明セルによる汚れ進行の様子 (ダイヤ型の例) とCFD計算結果

(6)新規開発NF膜・モジュールおよび提案システムのフィールドでの効果検証

本プロジェクトで研究開発される新規NF膜モジュールの実用上の効果検証を、MBRシステム処理水を適用し、NF膜処理原水として導入するMBR処理システムにておこなっていく。MBR処理システムによる長期運転におけるNF運転圧力や処理水質などの管理指標の推移をモニターし解析していくことにより、このMBR-NF膜モジュールの組み合わせにおいて最適なシステムを構築していく。実プラントにおける安定運転の確立には膜モジュールの汚染や劣化などによる経時的な性能低下を極限まで抑制できることが望ましい。新規開発NF膜モジュールの低汚染性および洗浄効率の効果を検証していくとともに、原水および膜モジュール特性に適した安定運転、洗浄操作の確立も目的とする。さらに、得られたデータの蓄積とその解析により、NF膜モジュールによって処理される原水の水質や性状から、おこりうる膜モジュールの汚染を予測できるソフト的な知見の確立も目的とする。

(d)革新的極超低圧NF膜モジュール及び提案システムのフィールドでの効果検証

実プラントにおける安定運転を確立するためには、膜モジュールの汚染や劣化などによる経時的な性能低下を極限まで抑制できることが望ましい。フィールドでの効果検証では、都市下水のMBRシステム処理水をNF膜処理原水とし、現行市販NF膜および本プロジェクトで研究開発される新規NF膜を長期運転した際の運転圧力や処理水質などの管理指標推移をモニター・解析することにより、実用上最適なMBR-NF膜モジュールシステムを構築していく。

新規開発NF膜モジュールの低汚染性および洗浄効率の効果を検証するために、得られたデータの蓄積とその解析およびNF膜モジュールによって処理される原水の水質や膜汚染物質の分析を行い、原水および膜モジュールの特性に適した安定運転、洗浄操作の確立を目指す。

表Ⅲ.2.2-11に、フィールドでの効果検証開発スケジュールを示した。

表Ⅲ.2.2-11 フィールドでの効果検証開発スケジュール

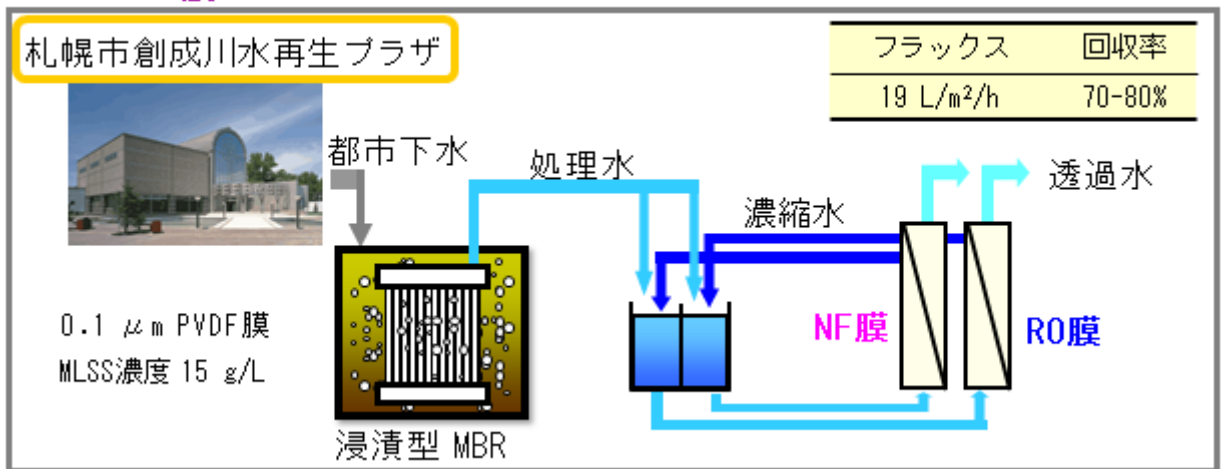
実行計画	20年度	21年度	22年度	23年度	24年度
現行NF・RO膜評価	現行膜評価	再現性確認			
革新的NF膜評価		現行NF膜評価(分析関連)			
		平膜基礎評価		革新的NF膜(平膜、MOD)評価	
2インチ膜評価装置	設計・製作	試運転	平膜セル設置		
長期運転による効果検証		現行NF膜検証		革新的NF膜MOD長期運転検証	

(d)-1MBR浄化システムにおけるNF膜長期運転水質分析・解析

(1)現行2インチNF/RO膜での処理試験

新規に開発されるNF膜との比較に用いる基礎データ取得のため、札幌市創成川下水処理場内に設置した浸漬型MBR装置により処理された都市下水を原水として、既存の2インチスパイラル型NF/RO膜を用いた連続ろ過試験を実施した。図Ⅲ.2.2-25に試験システムの概要、表Ⅲ.2.2-12に各実験に用いたNF/RO膜と装置の運転条件を示す。

MBR-NF/RO 膜システム



図Ⅲ. 2. 2-25 試験システムの概要

表Ⅲ. 2. 2-12 各実験に用いたNF/RO膜と装置運転条

	使用膜種		運転条件	
	NF/RO (Rej.) [材質]	対照RO (Rej.) [材質]	透過流束 [m ³ /m ² /d]	回収率 [%]
RUN1	LES90 (95.0%) [PA]	ES10 (99.5%) [PA]	0.46	70
RUN2	LF10 (99.5%) [PA+PVA]	ES10 (99.5%) [PA]	0.46	80
RUN3	LES90 (95.0%) [PA]	ES10 (99.5%) [PA]	0.46	80
RUN4	NTR-729HF (92.0%) [PVA]	ES10 (99.5%) [PA]	0.46	80

[PA]: ポリアミド、[PVA]: ポリビニルアルコール

実験に用いた膜は全て上市されているものであり、本研究で開発する超低压型NF膜との性能比較をするための基礎的データ蓄積を目的として実験を行った。本実験に用いた装置は同時に2つの膜モジュールを装着することができるようになっており、表Ⅲ. 2. 2-12 に示した3種のNF/RO膜試験と同時に、全ての試験においてES10を装着して対照試験とした。

水質に関しては、原水とNF/RO膜処理水の一般水質項目に関する分析を継続して実施するとともに、近年注目を集めている医薬品類に関する分析を適宜行った。約40日間の連続運転終了時には、膜モジュールを解体して膜ファウリングの発生状況を調査した。膜面に堆積した物質の重量分析および各種化学分析を行うとともに、膜洗浄を段階的に行いながら洗浄工程ごとに純水透過試験を実施し、洗浄効果を評価した。

各種評価方法の概要を図Ⅲ. 2. 2-26 に示す。

① 処理性能

運転期間中のモニタリング



- ・ 各処理水質 (TOC, T-N, T-P, EC, ホウ素, 医薬品★)
- ・ 膜間差圧

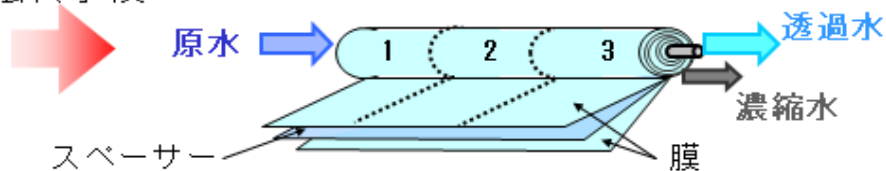


★酸性医薬品 (Ibuprofen, Ketprofen, Diclofenac) について分析

② 膜ファウリング

運転終了後

膜モジュールの解体

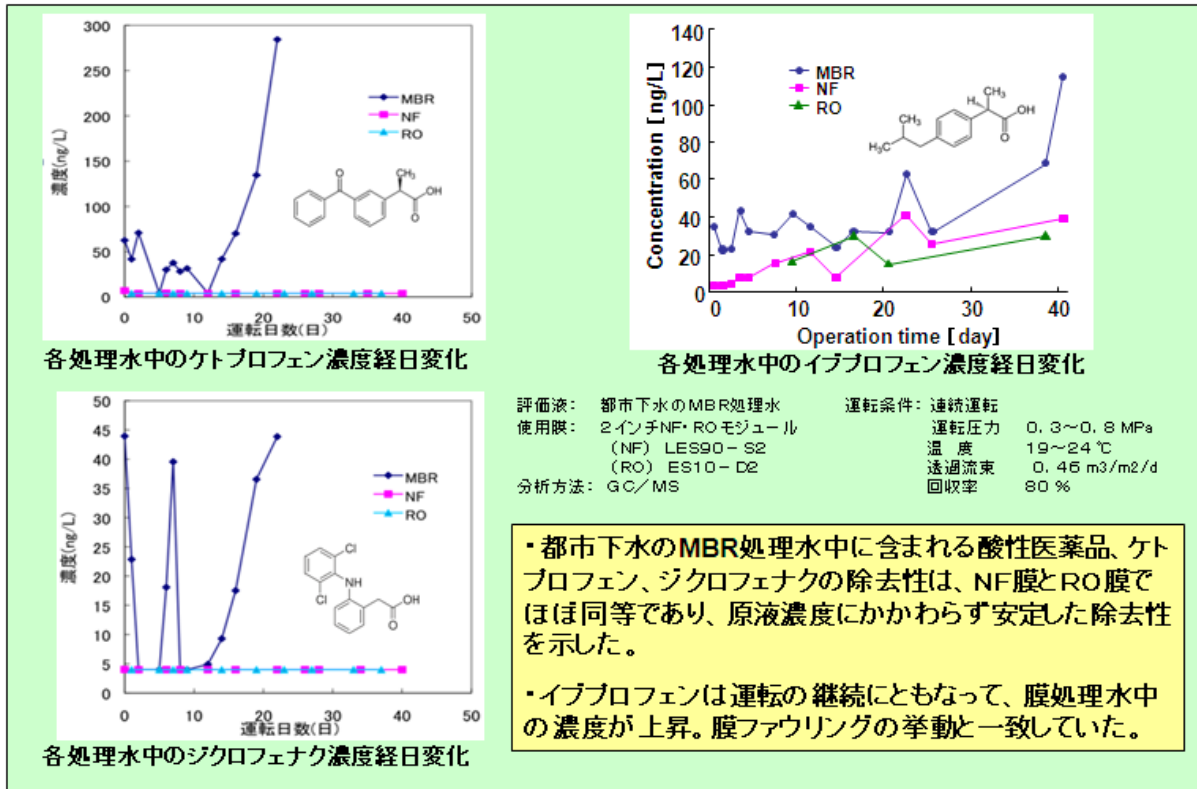


図Ⅲ. 2. 2-26 各種評価方法の概要

(2) 汚染物質(医薬品)の除去性

都市下水のMBR処理水中に含まれる酸性医薬品の除去性に関し、長期運転時における経日変化について検討を行った。結果を図Ⅲ. 2. 2-27 に示す。NF膜 (LES90) とRO膜 (ES10) との間に大きな差は見られなかった。MBR処理水中にはTOC表示で5mg/L程度の有機物が含まれている。この有機物の大半は、MBR内で微生物が代謝活動を行った結果放出された細胞外代謝産物であるが、この細胞外代謝産物が医薬品と結合する結果、あるいは細胞外代謝産物が膜面の化学特性を変化させる結果、RO膜とNF膜とで医薬品の除去性が変わらなくなるものと考えられる。

ケトプロフェン、ジクロフェナクについては、原水中の濃度にかかわらず膜処理水中の濃度は定量限界以下であり、良好な除去性を示した。イブuproフェンについては、運転の継続に伴って処理水中濃度が上昇した。本実験においては運転の継続に伴って膜ファウリングが進行しており、結果として微量有機成分の除去性が低下した可能性がある。そのメカニズムは様々なものが提案されているが、このような長期運転時の処理性の変化については今後も検討していく必要がある。

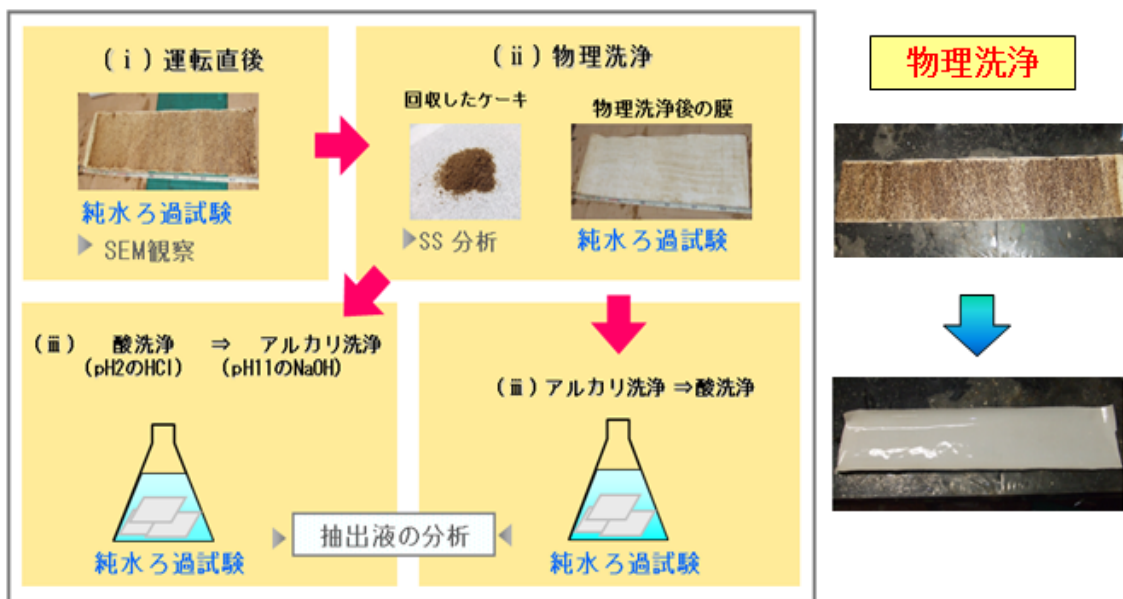


図Ⅲ. 2. 2-27 各種医薬品の除去性

(3)膜ファウリング

長期運転後の各種NF／RO膜について、図Ⅲ. 2. 2-28 に示す方法で膜ファウリング物質の分析および次の各段階での膜性能回復性の評価を行った。

- (i) 解体した膜エレメントから平膜を採取
- (ii) スポンジで膜面に堆積したケーキを除去（物理洗浄）
- (iii) 物理洗浄後の膜を薬品洗浄

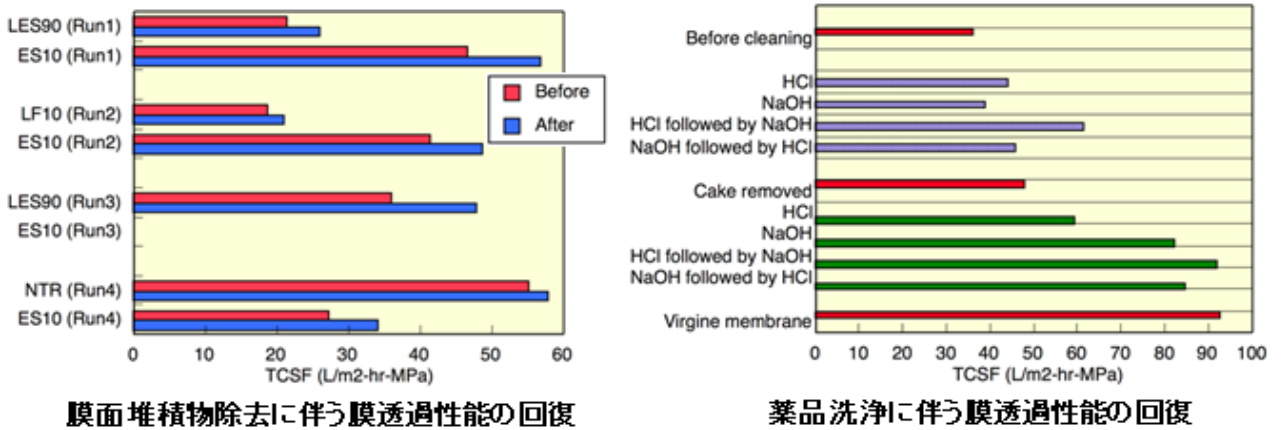


図Ⅲ. 2. 2-28 ファウリング物質の分析手順と洗浄回復性評価

(4) 透過性能に対する各種洗浄の効果

長期運転後の各種NF／RO膜について、透過性能に対する各種洗浄の効果を図Ⅲ. 2. 2-29 に示す。膜面のスポンジ洗浄（物理洗浄）により膜表面のケーキ層を除去しても、NF膜とRO膜の双方において透過性能の回復は限定的であった。このことは、下水再生処理を行うNF／RO膜表面に堆積するケーキ（バイオフィアウリング）は、膜透過性能の低下に対して大きな寄与はしていないことを示している。

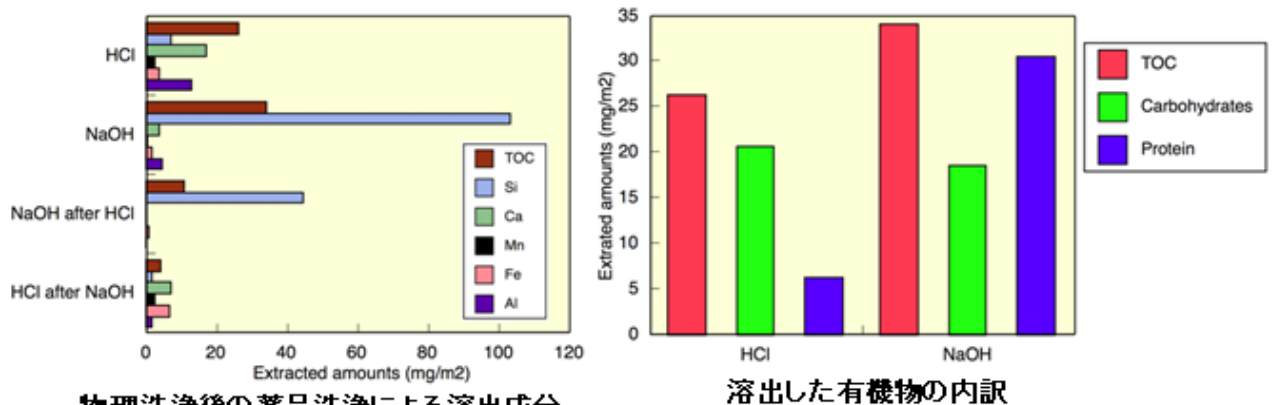
薬品洗浄による膜性能の回復については、酸およびアルカリ単独での洗浄効果は限定的であり、両方の薬品で洗浄した場合最も効果が高くなった。ただし、酸とアルカリの洗浄順序については、NF／ROにかかわらず運転時期によって最も効果の高い順序が異なっており、水質変動によってファウリング発生機構に差異が生じることが示唆された。また、物理洗浄を行った後では薬品洗浄効果が高くなる傾向があることから、膜面に堆積したケーキは薬品洗浄の効果を著しく低減させることが判明した。



図Ⅲ. 2. 2-29 透過性能に対する各種洗浄の効果

(5) 薬品洗浄による溶出成分

膜面の物理洗浄後に実施した各種薬品洗浄により溶出した成分を分析することは、膜透過性能の低下を引き起こす物質を特定するために有効と考えられる。図Ⅲ. 2. 2-30 に示すように、酸とアルカリでは異なる成分が溶出することがわかるが、無機成分と有機成分がそれぞれ膜性能低下を引き起こす原因となっていることが判明した。



糖・タンパクが大半を占める
酸とアルカリでは、異なる有機物が溶出

図Ⅲ. 2. 2-30 薬品洗浄による溶出成分

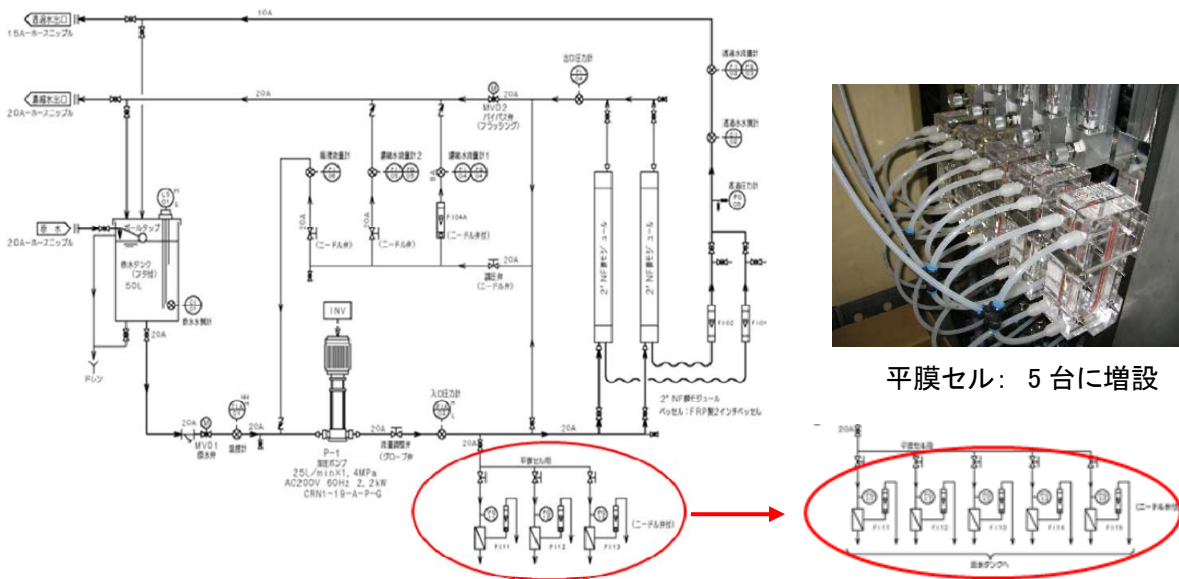
(d)-2 MBR浄化システムにおけるNF膜長期運転実証

(1) 小型評価装置の製作と実証試験体制の構築

都市下水を対象としたMBR-NF/RO膜処理システムにおいて、スパイラル型NF膜モジュールを用いた長期運転実証試験を行うため、2インチモジュールを2本搭載した小型評価装置を設計・製作した。表Ⅲ. 2. 2-13 に装置の主仕様、図Ⅲ. 2. 2-31 に装置のフローを示す。

表Ⅲ. 2. 2-13 小型評価装置の主仕様

項目	仕様
名称	2インチモジュール評価装置
搭載膜	型式: スパイラル型モジュール サイズ: 2インチサイズ 本数: 2本(並列) 膜面積: 1.8m ² (エレメント1本あたり) ベッセル: エレメント1本入用 配列: 2本並列
構造	非防爆・屋内仕様
概略寸法	幅 850mm × 奥行 950mm × 高さ 1600mm
電源	AC200V/50Hz
ポンプ	多段遠心ポンプ 28L/min×1.4MPa 2.2kW
原水タンク	装置内蔵角型 50L, SUS304
配管	材質: SUS304/HI-PVC 他
架台	材質: SUS304
操作盤	材質: SS400 (マンセル5Y7/1)
運転条件	処理方式: 連続処理 操作圧力: 通常0.5~1.0MPa 供給流量: 通常1系列あたり10L/min 回収率: 10~80% (可変) 運転温度: 40℃以下
その他機能	各種運転データロギング 自動開欠フラッシング



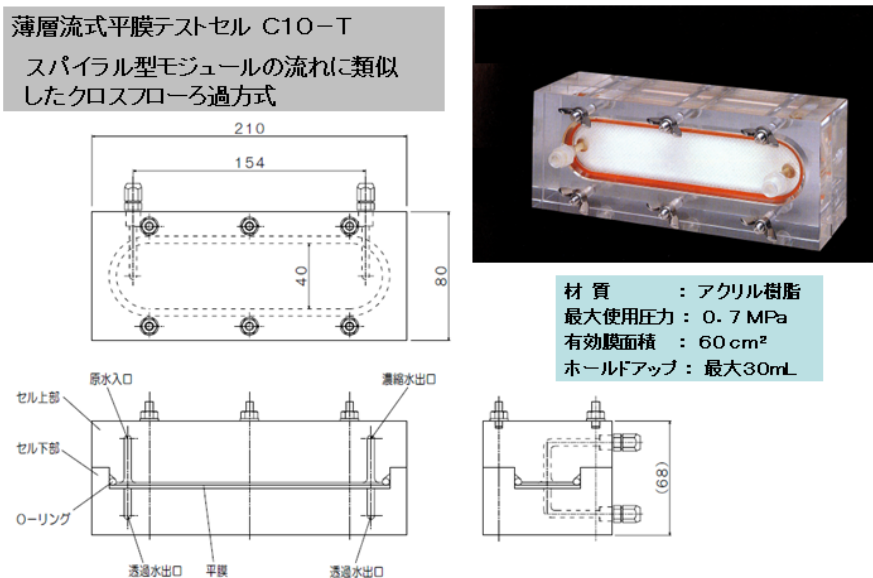
図Ⅲ. 2. 2-31 小型評価装置のフロー

2インチモジュールは2本並列となっており、操作圧力、各種流量、原水および透過水導電率、温度、所要電力等の各種運転データを、装置内に設置した記録計に取り込むことができる。また、長期連続実証試験に備え、将来通信機能を付加することによって遠隔地からのモニタリングが可能な仕様とした。

製作した上記小型評価装置は札幌市の創成川下水処理場内に設置し、前処理MBR装置と連動してMBR-NF/RO運転を連続的に実施できる態勢を構築した。

(2) 小型評価装置の改良

小型評価装置には、当初平膜セル3台が並列に備えられていた。この平膜セルを5台に増設し、膜の違いによる処理性の簡易比較を効率よく実施できるようにした。



図Ⅲ. 2. 2-32 増設した透明平膜セル

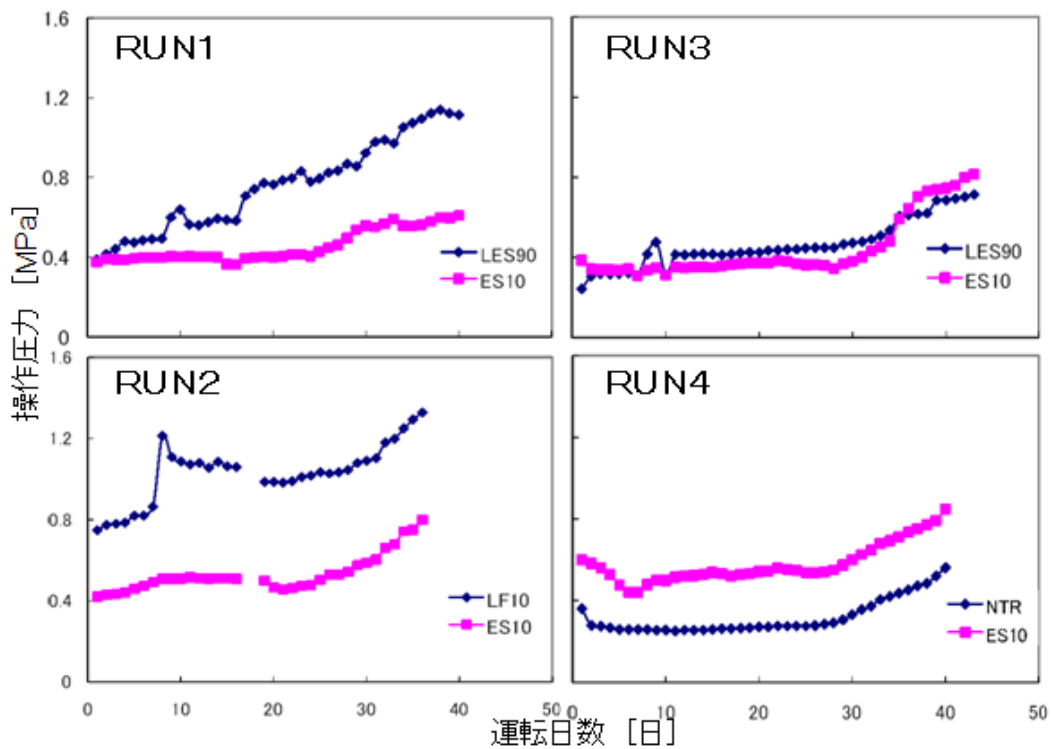
アクリル樹脂製の平膜セルは透明であり、膜面の状態を外部から観察することが可能である。この平膜セルを2インチモジュールと同時運転することで、モジュール内部の膜面状態を可視化し、モニタリングする手法を新たに考案した。また、同時運転を行う5台の平膜セルを順次分析に供することで、モジュールを解体することなく経時的に膜面状態の分析を行うことが可能となった。

(3) 現行NF/RO膜の基礎評価

新規に開発されるNF膜との比較に用いる基礎データ取得のため、札幌市創成川下水処理場内に設置した浸漬型MBR装置により処理された都市下水を原水として、既存の2インチスパイラル型NF/RO膜を用いた連続ろ過試験を実施した。試験システムの概要及び各実験に用いたNF/RO膜と装置の運転条件は、前述の図Ⅲ.2.2-39及び表Ⅲ.2.2-12に示す通りである。

実験に用いた膜は全て上市されているものであり、本研究で開発する超低圧型NF膜との性能比較をするための基礎的データ蓄積を目的として実験を行った。本実験に用いた装置は同時に2つの膜モジュールを装着することができるようになっており、表Ⅲ.2.2-12に示した3種のNF/RO膜試験と同時に、全ての試験においてES10を装着して対照試験とした。

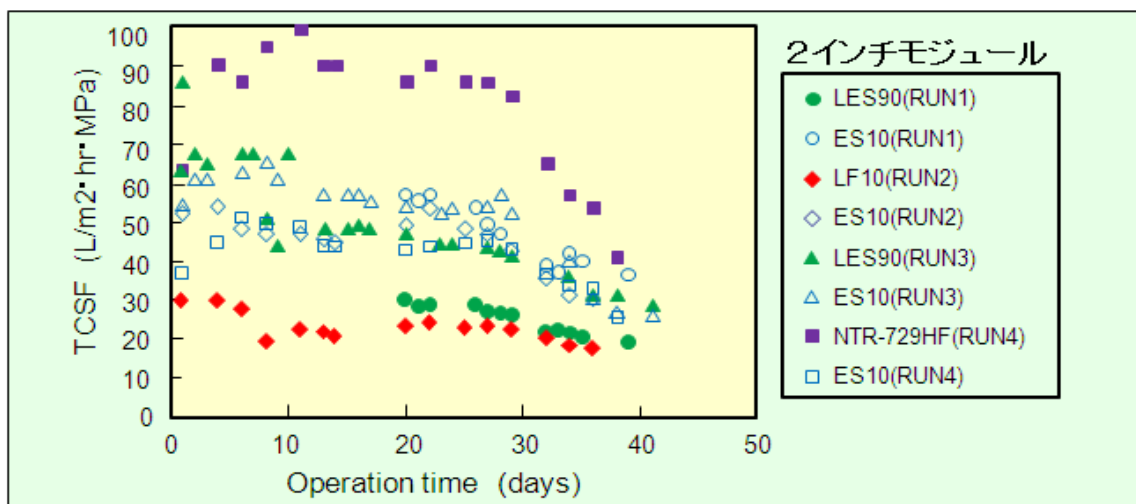
連続運転における膜透過性能の変化を図Ⅲ.2.2-33に示す。対照試験のES10では実施時期にかかわらず4回の試験でほぼ同様の結果が得られたが、現行NF膜では膜種の違いにより異なる結果が得られた。LES90はRUN1とRUN3で異なる挙動を示した。RUN1とRUN3では実施時期が異なるため、下水の水質組成（下水の基となる上水の水質組成）や運転条件が若干異なっている。RO膜（ES10）はこのような水質変化の影響を受けにくい一方で、NF膜（LES90）はより敏感に水質変化や運転条件の影響を受けていた可能性がある。



図Ⅲ. 2. 2-33 現行NF／RO膜による操作圧力の経日変化

(4) 現行NF／RO膜透過性能の経日変化

上記4回の連続試験においては、NF／ROにかかわらず全ての試験において、運転開始から25～30日後に操作圧力の上昇速度が早くなる傾向が見られた。これは膜面のファウリングによるものと考えられる。それぞれの膜透過性能を標準化し、各種NF／RO膜の経日変化を比較した結果、下図に示すように、各種膜の基本性能や水質の変動（試験実施時期）にかかわらず、標準化透過流束は一定の値に収束する挙動を示した。膜面のファウリング物質が透過の律速となっていることが示唆された。



図Ⅲ. 2. 2-34 各種膜透過性能の経日変化

(5)新規開発NF膜の平膜実証試験

新たに開発された有機添加系NF膜および対照膜について、創成川処理場での透明平膜セルを用いた実証試験を実施した。実証試験を行った平膜の基本性能を表Ⅲ. 2. 2-14に示す。

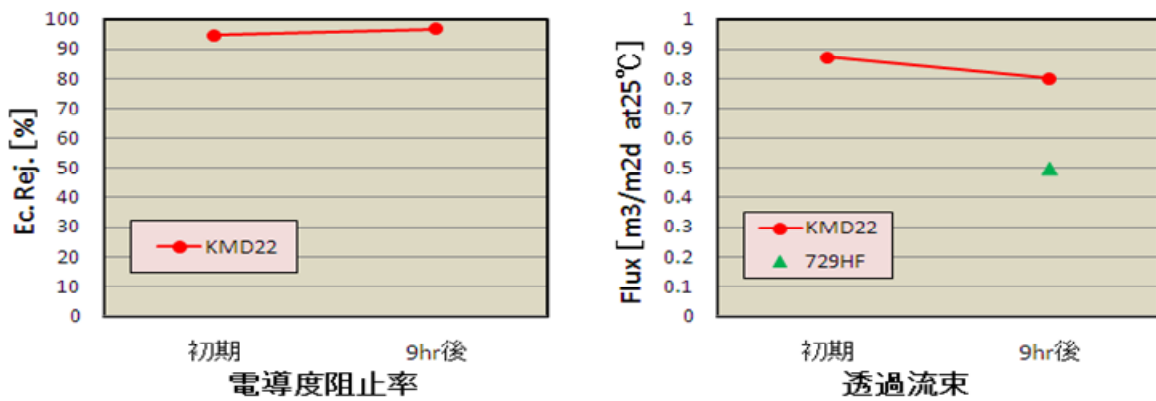
- ・ KMD 2 2 : 新規に開発された有機添加膜
- ・ 7 2 9 H F : 現行NF膜

基本性能においてKMD 2 2は現行膜（7 2 9 H F）に比べて高い塩阻止性能と、1.6倍以上の透過性能を有している。

表Ⅲ. 2. 2-14 新規開発NF膜と比較膜の基本性能

膜名称	KMD22	729HF
	有機添加系 (新規開発NF膜)	729HF (比較膜)
Rej.[%]/ Flux [m3/m2d]	99.5/2.1	92/1.3(NaCl)
評価条件:	MgSO4、2000ppm、1.0MPa、25℃	

運転開始直後および9時間経過後の膜性能の変化を図Ⅲ. 2. 2-35に示す（7 2 9 H Fは9時間後に再セッティング）。都市下水での実証運転においても新規膜（KMD 2 2）の阻止性能は現行膜（7 2 9 H F）以上であり、初期段階での透過性能は膜の基本性能と同様、現行膜の約1.6倍の高い値を維持していた。

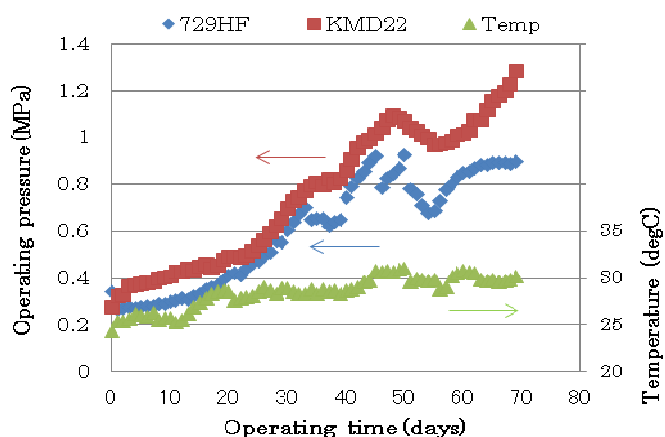


図Ⅲ. 2. 2-35 新規開発NF膜の平膜実証試験

(5)新規開発NF膜のエLEMENT実証試験

23-24年度は、新たに開発された有機添加系NF膜および対照膜について、創成川処理場で2インチエレメントを対象に実証運転を実施した。

図III.2-36に示すように、新規開発NF膜のKMD22と対照膜である現行膜の729HFは、同様の経過をたどり両者とも操作圧が上昇し有意差はみられなかった。上記の平膜セルの結果では、KMD22は現行膜に対して1.6倍以上の透過性能を有していたが、エレメントでは再現しなかった。原因は定かでないが、膜エレメントの解体時に原水流路に多量の固形分が詰まっていたため、前段のMBRの機能が低下していた可能性がある。



図III.2.2-36 新規開発NF膜のエLEMENT実証試験

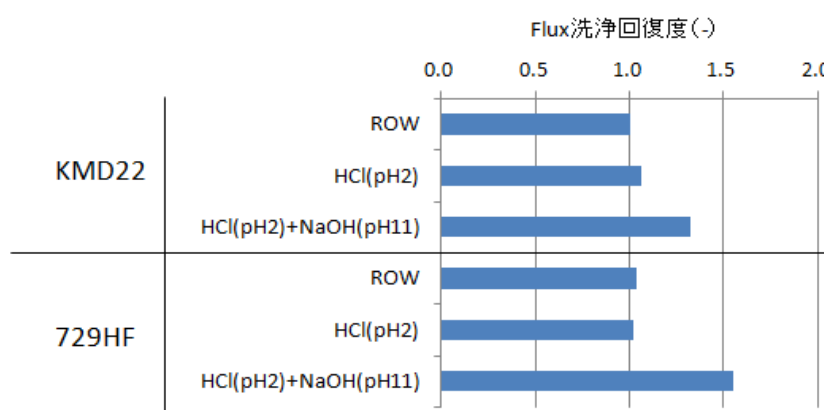
連続運転の期間中に水サンプリングを行い、原水（都市下水）中に含まれる微量有機物の除去性能を調査した。対象とした物質は近年注目されている医薬品などに用いられる物質であり、上水用途にNF膜を用いる場合にはこれらの物質に対してどの程度の除去性能を有するかは、膜の選定において必要な情報となりうる。

表Ⅲ. 2. 2-15 モデル微量有機物の除去試験結果

Pharmaceutical compound	*Sampling on August 01/2012					*Sampling on July 26/2012				
	Feed (ppt)	Perm-729HF (ppt)	Perm-KMD22 (ppt)	Rejection %		Feed (ppt)	Perm-729HF (ppt)	Perm-KMD22 (ppt)	Rejection %	
				729 HF	KMD 22				729 HF	KMD 22
Atenolol	70.01	13.81	<1	80.3	>98	101.62	13.69	<1	86.5	>99
Acetaminophen	<1	<1	<1	-	-	<1	<1	<1	-	-
Caffeine	56.7	<1	<1	>98	>98	125.21	<1	<1	>99	>99
Sulfamethoxazole	31.5	1.63	<1	94.8	>98	53.9	3.05	<1	94.3	>98
Carbamazepine	38.63	5.63	<1	85.4	>98	49.5	5.32	<1	89.3	>98
Diclofenac	5.14	<1	NF	-	-	4.96	<1	NF	-	-

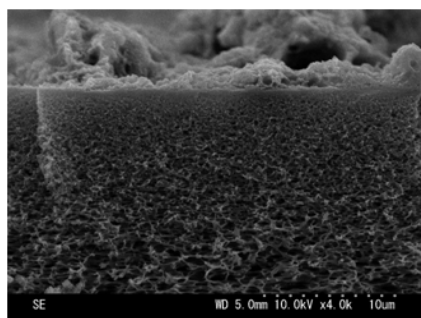
新規NF膜KMD 2 2はいずれの物質に対しても現行膜よりも高い阻止性能を示し、優位な特性を有することが示された。

また解体膜をRO水（流水）、酸（浸漬）、アルカリ（浸漬）で順次洗浄し、洗浄前後の Flux を測定し、洗浄回復性を調査した。基礎的検討での結果を踏まえ、今回はアルカリ→酸の順の洗浄の検討は省略した。結果を図Ⅲ.2.2-37 に示す。RO水あるいは酸による洗浄では Flux はほとんど回復せず、アルカリ洗浄を行うことで Flux は大きく回復し、基礎的検討の際と同傾向の結果が得られた。

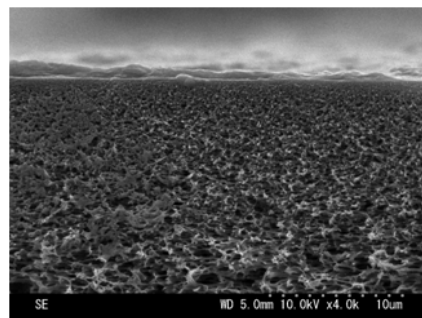


図Ⅲ.2.2-37 解体膜の洗浄試験結果

更に解体膜に付着した汚れの付着状態を調べるため、未洗浄膜の断面SEM像を取得した。図Ⅲ.2.2-38 に画像の例を示す。試料調整時に汚れの脱落があるため参考情報となるが、KMD 2 2では厚く汚れが堆積しているように見える。



(a) KMD 2 2



(b) 7 2 9 HF

図Ⅲ.2.2-38 断面SEM像（4000倍）

2.2.2 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

日東電工(株)滋賀事業所生産機を用いて開発した製膜条件で試作した結果、試作膜は高い阻止性能を保持したまま、中間目標（現行NF膜に比べて 20%省エネ=Flux 1.25倍）を大きく超える透過水量を有することを確認した。また、実際の巻き付けラインを用いて、2インチのエレメント化を行い、システムとして平成22年度中間目標として20%、24年度の最終目標である50%の省エネ化を達成している事を確認した。

(2) 成果の意義

浄水分野での給水量当たりの使用電力量は現在0.37kWh/m³である。一方、現状の膜処理による使用電力量は0.46 kWh/m³でこれを1/2以下に出来ると、既設の浄水設備に対して大幅な使用電力量の削減が可能となり、老朽化した施設の更新や新規設備導入の際に膜処理が導入しやすくなり、安全な水の確保と経済の活性につながる。

(3) 知的財産権等の取得

本研究において出願した特許は、国内、PCT 特許を計4件である。（表Ⅲ.2.2-15 参照）

表Ⅲ.2.2-15 特許、論文、外部発表等の件数

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表 等)
	国内	外国	PCT*出願	査読付き	その他	
H21FY	0件	0件	0件	0件	0件	1件
H22FY	2件	0件	0件	5件	0件	2件
H23FY	1件	0件	1件	0件	0件	5件
H24FY	0件	0件	0件	0件	0件	5件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(4) 成果の普及

査読付きの論文を5件投稿するとともに、研究発表会で12件、雑誌で1件の発表を行っている。(表Ⅲ.2.2-15 参照)

(5) 成果の最終目標達成状況

22年度中間目標で得られた、高性能化メカニズム解明によりさらなる省エネ膜開発へフィードバックすると共に、最適なモジュール設計を行うことにより、最終目標である膜モジュールでの50%省エネ化を達成した。

2.3 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発

2.3.1 陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発

本項では、陽電子消滅法による分離膜細孔評価の高信頼化をめざし、低速パルス化陽電子寿命法および低速陽電子消滅ガンマ線分光法による分離膜測定手順の最適化およびRO膜評価に適用可能な校正技術基準の確立に関する研究開発を行った。以下にその概要を述べる。

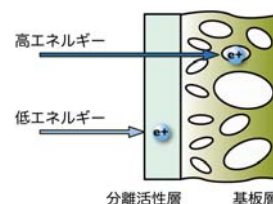
(1) 不確かさ評価によるビーム測定技術の高度化研究

膜試料に対する陽電子寿命の測定条件の最適化のため、基準試料や分離膜試料の深さ方向の微細構造評価技術の開発を行う。平成21年度に購入した校正用高電圧計を用いて、陽電子照射エネルギーを決定するための陽電子の加速電圧校正を行ったのち、RO膜の陽電子消滅パラメータの陽電子照射エネルギー依存性を検討した。

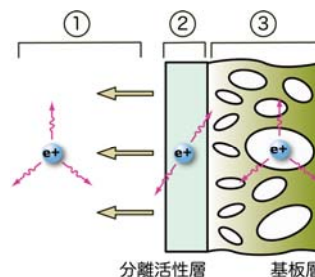
低速陽電子消滅法を適用して分離膜の分離活性層を選択的に評価するためには、図Ⅲ.2.3-1に示すとおり、プローブとなる陽電子の膜中への打ち込み深さを適切に制御することが必要である。膜試料表面から注入した陽電子の消滅は、その照射エネルギーが増大する順に、①表面から飛び出した後に3光子消滅する過程、②分離活性層の細孔で2光子消滅する過程、そして、③基板層のメソ細孔での3光子消滅する過程、の3様式に分けることができる(図Ⅲ.2.3-2)。そこで低速陽電子消滅ガンマ線分光法を適用して、陽電子消滅パラメータの陽電子照射エネルギー依存性を検討することにより、これら消滅様式の解析を行い、分離膜評価の最適条件を探索した。

同手法では、試料に注入する陽電子の照射エネルギーを変化させながら陽電子消滅Sパラメータおよび陽電子3光子消滅率を測定することで、これら消滅過程の深さ依存性の評価ができる。

低速陽電子消滅ガンマ線分光測定は産総研第五事業所に設置された磁場輸送型低速陽電子ビーム装置を用い、20℃、 10^{-6} Pa の条件で行った。陽電子消滅ガンマ線スペクトルは高分解能ゲルマニウム検出器を用い、陽電子照射エネルギーを0.5 keV-20 keVの範囲で変化させながら測定した。Sパラメータは510.3 keV-511.7 keV間のガンマ線カウンターの積算値の506.8 keV-515.2 keV間の積算値に対する比として求めた。陽電子3



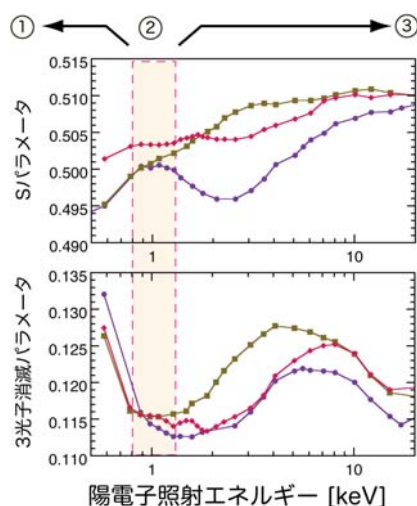
図Ⅲ.2.3-1 分離膜試料表面に打ち込まれた陽電子



図Ⅲ.2.3-2 分離膜試料表面に打ち込まれた陽電子の消滅形態

光子消滅率は Marder らの方法に従い、非多孔質高分子材料およびシリカエアロゲルの測定値を基準として、413 keV-493 keV 間のガンマ線カウントの積算値と 511 keV の光電ピーク面積から求めた。

図Ⅲ. 2. 3-3には、ポリビニルアルコール系分離膜試料で観測された S パラメータおよび陽電子 3 光子消滅率の陽電子照射エネルギー依存性を示した。S パラメータは低エネルギー側から増加させると共に増加し、エネルギーが 0.8 keV-1.2 keV の範囲でほぼ一定の値を示した後、20 keV で共通の値に近づいた。また、3 光子消滅率は、照射エネルギーの 0.8 keV までの増加で減少し、1 keV 周辺で最低値を示し、エネルギー増加とともに極大値を示した後、更なるエネルギー増加と共に徐々に減少した。両パラメータの変化から、消滅様式②に対応する陽電子の打ち込み深さは、照射エネルギーで 0.8 keV-1.2 keV であることが分かった。これら結果から、低速陽電子寿命法により分離膜の分離活性層の細孔解析を行うためには、同範囲のエネルギー条件が最適であることが確認できた。



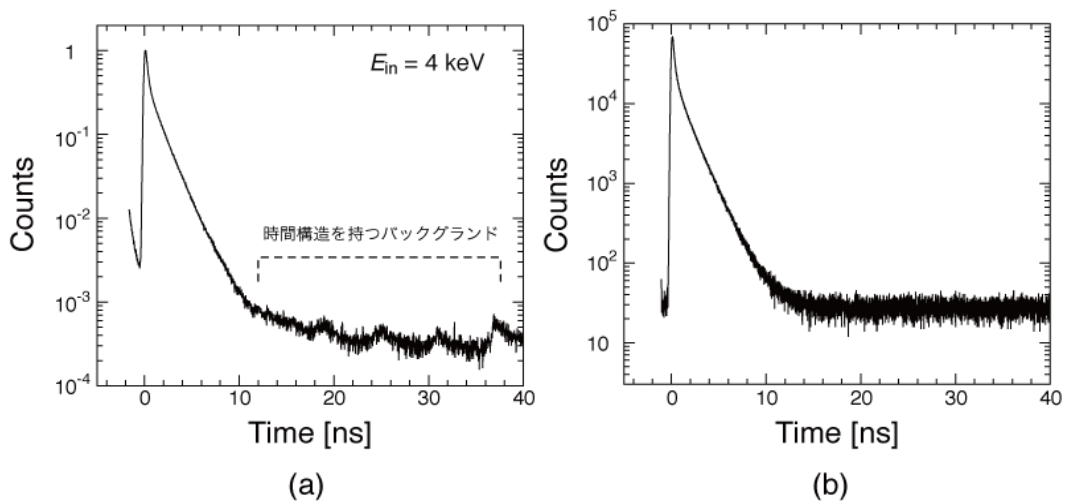
図Ⅲ. 2. 3-3 ポリビニルアルコール系分離膜試料で観測された S パラメータおよび陽電子 3 光子消滅率の陽電子照射エネルギー依存性

(2) 細孔測定校正技術の開発と技術基準の確立

低速陽電子寿命法による分離膜材料細孔測定の技術基準を確立するため、陽電子寿命データ補正のための基準試料を検討し、イオン分離膜で観測された低速パルス化陽電子寿命データのバックグラウンド補正を実際に行うことにより、その基準試料の有効性を確認した。

a. 低速陽電子消滅データ補正のための基準試料の検討

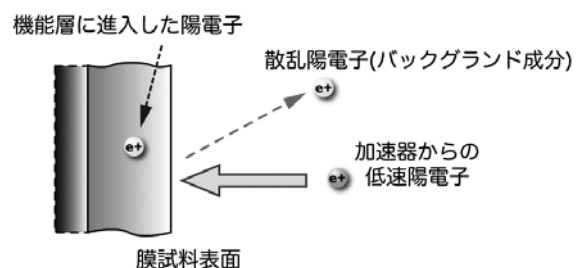
バルク陽電子寿命測定では一つの陽電子の発生・消滅の時間差を計測する際に異なる陽電子の発生・消滅に起因する偶発消滅ガンマ線がバックグラウンドとなるが、この成分は時間によらず一定である(図Ⅲ. 2. 3-4(b))。一方、低速陽電子寿命測定法では得られた観測データに含まれるバックグラウンドは時間構造をもつ(図Ⅲ. 2. 3-4(a))ためデータ解析時に補正する必要がある。



図Ⅲ. 2. 3-4 認証標準物質：陽電子寿命による超微細空孔測定用石英ガラスで観測された陽電子寿命データの比較。(a)パルス化低速陽電子寿命測定、(b)バルク陽電子寿命測定

パルス化低速陽電子寿命データにおける時間構造をもったバックグラウンドの原因には、パルス化システムの特長、低速陽電子の試料表面打ち込みによる散乱成分、など様々な要因が考えられる(図Ⅲ. 2. 3-5)。

平成20年度には、ナノ細孔を持たない、密度の異なる酸化物結晶を用いてパルス化低速陽電子寿命測定を行い、測定条件と得られたデータとの関係についての検討したところ、陽電子寿命データのバックグラウンドの時間構造は試料表面への陽電子照射エネルギーと密度に影響をうけることが明らかとなった。この結果から、分離膜試料で取得したパルス化低速陽電子寿命データのバックグラウンド補正のための基準試料の条件として、試料に比較的近い密度(約1 g/cm³)を有し、かつ、ナノ細孔での陽電子の消滅成分を持たないことが必要であることが確認された。そこで、これら条件を満たすポリイミド系高分子のカプトンを候補材料として検討した。

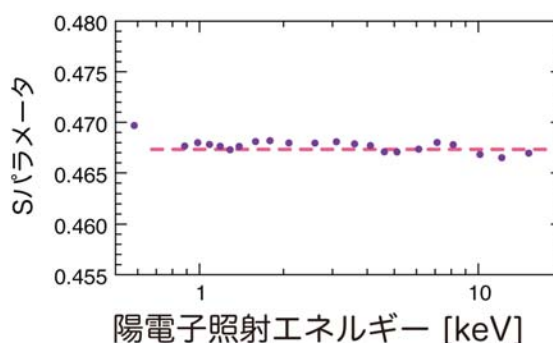


図Ⅲ. 2. 3-5 パルス化低速陽電子寿命測定におけるバックグラウンドの要因

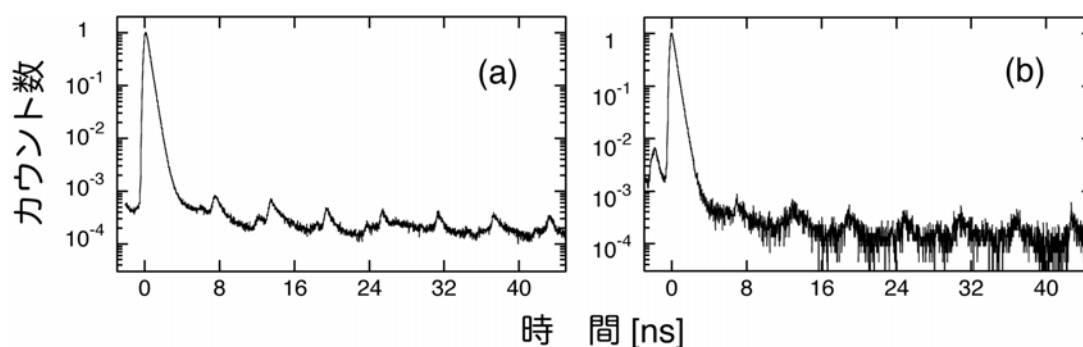
本(1)節で述べたとおり、分離膜試料の低速陽電子寿命測定では陽電子照射エネルギーを最適化する必要がある。そのため、バックグラウンド補正用データについても測定時と同条件のエネルギーでなければならぬことから、基準試料として用いるカプトンの陽電子消滅特性は陽電子照射エネルギーの依存性が小さいことが望ましい。そこで、基準試料の候補材料として選定した市販のカプトンフィルムの低速陽電子消滅ガンマ線分光測定を行い、Sパラメータの陽電子照射エネルギー依存性を評価した。図Ⅲ. 2. 3-6に

示されるように、分離膜試料の測定条件として必要な照射エネルギー範囲 (>0.8 keV) ではSパラメータは、測定の再現性に起因するばらつきの範囲で一定であることがわかった。本結果から、選定したカプトンフィルムはバックグラウンド補正用基準試料として有効であることが確認された。

バックグラウンド補正用カプトンについて、異なる陽電子照射エネルギーで観測されたパルス化低速陽電子寿命測定を行った。測定は産業技術総合研究所つくば中央第2事業所の高強度低速陽電子ビームを使用した。加速器から得られた陽電子をパルス化して試料に打ち込んだときの時間をスタートとし、また、陽電子が消滅する際に放出する消滅ガンマ線をストップ信号として、その時間差から陽電子の寿命データを取得した。得られたデータの例を図Ⅲ. 2. 3-7に示した。



図Ⅲ. 2. 3-6 パルス化低速陽電子寿命データのバックグラウンド補正用基準試料として用いたカプトンフィルムで観測されたSパラメータの陽電子照射エネルギー依存性

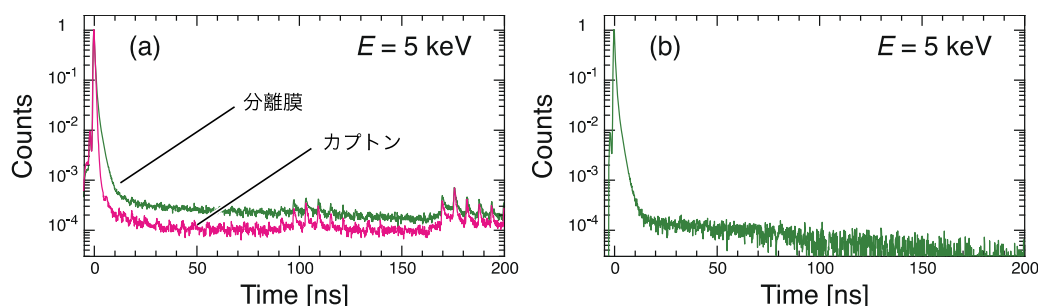


図Ⅲ. 2. 3-7 バックグラウンド補正用カプトンの陽電子寿命データ例
[照射エネルギーは、それぞれ、(a) 1keV、(b) 5keV]

イオン分離膜の細孔評価では、おおむね5 ns以上の領域で細孔中の陽電子寿命成分が観測されるが、図Ⅲ. 2. 3-7に示したカプトンのデータでは、同時間領域に同試料に由来する陽電子寿命成分は観測されなかった。この結果から、分離膜の陽電子寿命データバックグラウンド補正用基準試料としてカプトンが適用できることが確認できた。

一方、RO膜などに比べて細孔サイズの大きい (1.0 nm以上) NF膜に存在する細孔中の陽電子の平均寿命は小さい細孔中での寿命よりも長くなるため、陽電子消滅寿命

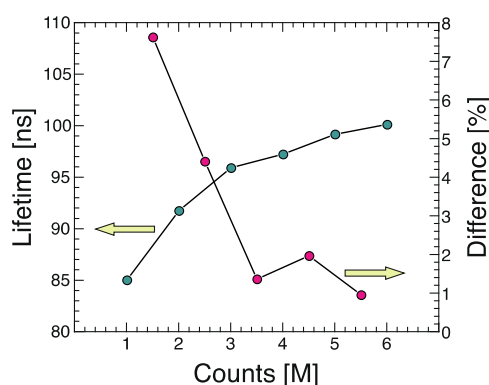
時間分布データの測定時間軸を200 ns程度まで拡張する必要がある。そこで、長寿命測定におけるバックグラウンド補正へのカプトンの適用性について検討した。図



Ⅲ. 2. 3-8(a) 分離膜及びカプトンの陽電子寿命データ。(b) バックグラウンド補正後の分離膜の寿命データ。[照射エネルギーは 5 keV]

Ⅲ. 2. 3-8には、分離膜とカプトンについて横軸のレンジを200 nsまで拡張して陽電子消滅寿命データを観測した結果を示した。なお、このときの陽電子照射エネルギーEは5 keVであり、分離膜試料の場合、ほとんどの陽電子は分離活性層が堆積されている多孔質基板層（ポリスルホン）に打ち込まれる。カプトンで得られたデータについて、図Ⅲ. 2. 3-8(a)に示されるとおり、10 ns以上の時間領域では長寿命成分は観測されることが明らかになった。この結果から、1.0 nm以上の大きい細孔中の陽電子寿命データの補正用基準試料として適用可能であることがわかった。そして、カプトンの寿命データをリファレンスとしてバックグラウンド補正した結果を図Ⅲ. 2. 3-8(b)に示した。このデータを評価した結果、20 ns以上の時間領域で観測されるポリスルホン基板中の大きい細孔中での消滅寿命成分を正確に解析できることが確認できた。

ところで、図Ⅲ. 2. 3-8(b)に示されるように、大きい細孔中の長寿命成分の相対強度は一般的に数%程度と低いため、相対強度の高い成分と同等の積算条件で測定



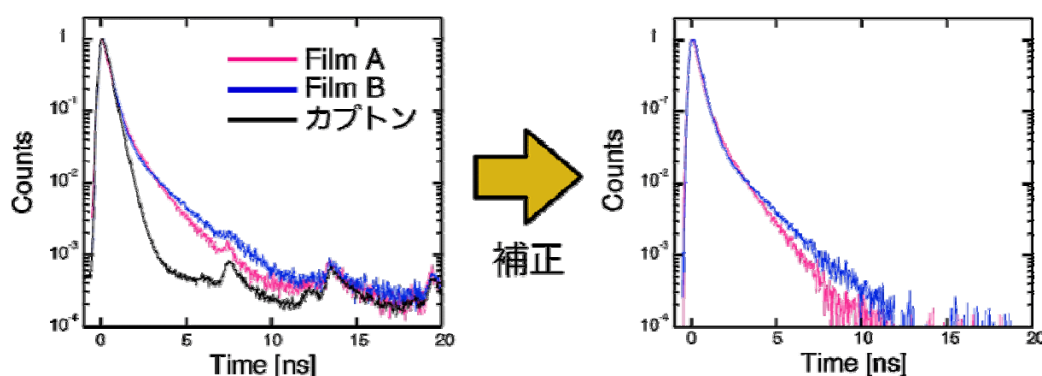
図Ⅲ. 2. 3-9 陽電子照射エネルギー 5 keV で得られた分離膜（ポリスルホン多孔質基板）の長寿命成分寿命の積算数依存性。

した場合、対応する平均寿命解析値の統計精度が低下する。そこで、長寿命成分を十分な精確さで解析するための必要かつ適切な積算数を決定するために、長寿命成分の解析

結果と積算数の関係を調べ、その結果を図Ⅲ.2.3-9に示した。同図の結果から、積算カウント数を増やすに従い、解析される平均寿命は長くなることがわかる。同図中の赤丸は平均寿命値の相対差分値を示し、およそ3 Mカウント以上でその値は2%以内に抑えられることがわかった。この結果から、長寿命成分を解析するためには少なくとも3Mカウント以上の積算条件とする必要があることが示された。

b. イオン分離膜の解析例

図Ⅲ.2.3-10には、2種類のイオン分離膜試料で観測されたパルス化低速陽電子寿命データのカプトン基準試料を利用したバックグラウンド補正の例を示した。バックグラウンド補正前のデータでは、5 ns以上の領域において、カプトン基準試料および分離膜試料に共通のピークが一定時間間隔に存在することが確認できることから、これら消滅成分は細孔での陽電子消滅とは無関係なバックグラウンド成分であることがわかる。陽電子寿命解析において、カプトン基準試料で観測した標準データを利用してこのバックグラウンド成分を補正することにより、分離膜中の細孔中の陽電子寿命の評価ができることが確認できた。



図Ⅲ.2.3-10 イオン分離膜試料で観測されたパルス化低速陽電子寿命データのカプトン基準試料を利用したバックグラウンド補正の例（陽電子照射エネルギーは1keV）

(3) 低速陽電子消滅法によるRO膜およびNF膜の細孔測定

RO膜およびNF膜、各分離膜中の細孔と分離性能との関係の比較が最終目標の一つであることから、前述した分離活性層の細孔評価のための低速陽電子消滅測定手順を適用した市販RO膜試料の陽電子寿命測定を行い、本研究開発で得られた知見の有効性を検討した。

a. 分離膜試料の細孔評価

RO膜の分離活性層の細孔評価のために本(1)節および本(2)節にて得られた成果を基に確認した低速陽電子寿命測定手順を適用して、市販の分離膜試料の測定を行った。そ

の結果を表Ⅲ. 2. 3-1に示した。なお、測定は平膜から切り出した同一ロットの4つの試料片を用いて行った。

いずれのポリアミド系RO膜においても、陽電子寿命値のばらつきは、標準偏差で0.08 ns未満、相対値で5%未満であることが確認された。この結果から、本研究開発で確立した測定手順を適用することにより、十分な精度で分離膜試料の細孔評価が可能であることが示された。

表Ⅲ. 2. 3-1 ポリアミド系RO膜を繰り返し測定した陽電子平均寿命、寿命から算出した細孔半径、および、陽電子寿命成分の相対強度の結果と繰り返し測定に起因するばらつき

Run	Film A			Film B			Film C		
	寿命 [ns]	細孔半 径 [nm]	相対強 度 [%]	寿命 [ns]	細孔半 径 [nm]	相対強 度 [%]	寿命 [ns]	細孔半 径 [nm]	相対強 度 [%]
1	1.99	0.284	2.5	1.80	0.266	1.8	1.81	0.267	15.8
2	2.18	0.301	3.7	1.75	0.261	1.8	1.97	0.282	19.0
3	2.13	0.297	3.0	1.63	0.248	1.6	1.94	0.279	19.4
4	2.08	0.292	3.7	1.73	0.258	1.7	1.95	0.280	18.9
平均値	2.10			1.73			1.92		
標準偏差	0.08			0.07			0.07		
相対偏差	3.8			4.1			3.9		

※陽電子打ち込みエネルギー：1 keV，同一ロットより測定試料を抽出した。

b. 分離膜試料の前処理条件の検討

低速パルス化陽電子寿命測定では分離膜試料を真空下に保持しなければならず、湿潤膜試料は乾燥状態での測定となる。そこで、乾燥試料を調製するための、前処理条件のRO膜分離活性層の細孔構造への影響について調べた。表Ⅲ. 2. 3-2には、ポリアミド・ポリビニルアルコール系RO膜を、(1)室温中、乾燥窒素で風乾した場合、(2)真空中、35℃で加熱して乾燥させた場合、それぞれの陽電子寿命測定の結果を示した。

表Ⅲ. 2. 3-2 ポリアミド・ポリビニルアルコール系RO膜の前処理条件の分離活性層の細孔構造への影響

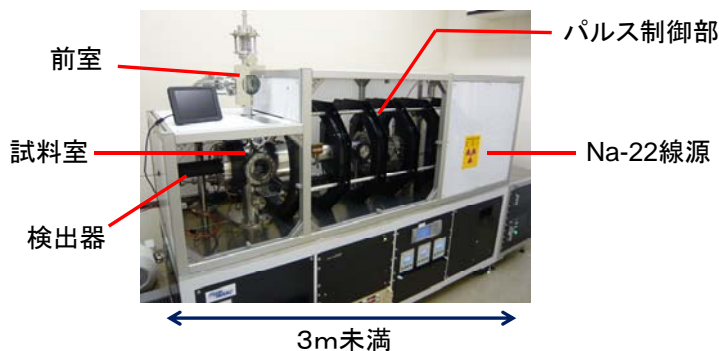
陽電子エネルギー [keV]	寿命 [ns]	細孔半径 [nm]	相対強度 [%]	真空中 35 °C 加熱	陽電子エネルギー [keV]	寿命 [ns]	細孔半径 [nm]	相対強度 [%]
0.8	1.39	0.220	21.8			0.8	2.50	0.328
1.0	1.33	0.212	22.1		1.0	2.50	0.328	20.9
1.2	1.31	0.210	22.7		1.2	2.51	0.328	22.2
平均値	1.34	0.214	22.2		平均値	2.50	0.328	20.7

陽電子寿命は、条件(1)の 1.34 ns から条件(2)の 2.50 ns へと増加することが確認された。つまり、真空加熱処理といった急激な乾燥過程において分離活性層の細孔構造が変化することを示しており、分離膜の陽電子寿命測定における前処理条件の最適化の必要性が明らかとなった。

c. パルスビーム式陽電子寿命測定装置の整備

分離膜評価をユーザーが自ら実施するための測定手順書（測定マニュアル：校正技術基準）を作成し、その実証に供するため、パルスビーム式陽電子寿命測定装置を整備した。主な仕様を以下に示す。

- 陽電子源：Na-22 放射性同位元素
- 陽電子照射エネルギー：0.5 keV-10 keV（可変）
- 時間分解能：<300 ps
- ガンマ線計数率：600 cps-2000 cps
- オートサンプラー：5 試料



図Ⅲ. 2. 3-11 パルスビーム式陽電子寿命測定装置の外観

図Ⅲ. 2. 3-11に装置の外観を示す。本装置では、分離膜の細孔計測に適したNa-22放射

性同位元素を陽電子源とし、制御系をパッケージ化することにより、実用標準計測器として高信頼性計測が実現できる。また、共同利用設備として活用することにより、ユーザーによる測定マニュアル（校正技術基準）の実証が可能となる。表Ⅲ. 2. 3-3には既存の陽電子寿命測定装置との仕様の比較を示した。

表Ⅲ. 2. 3-3 パルスビーム式陽電子寿命測定システムの比較

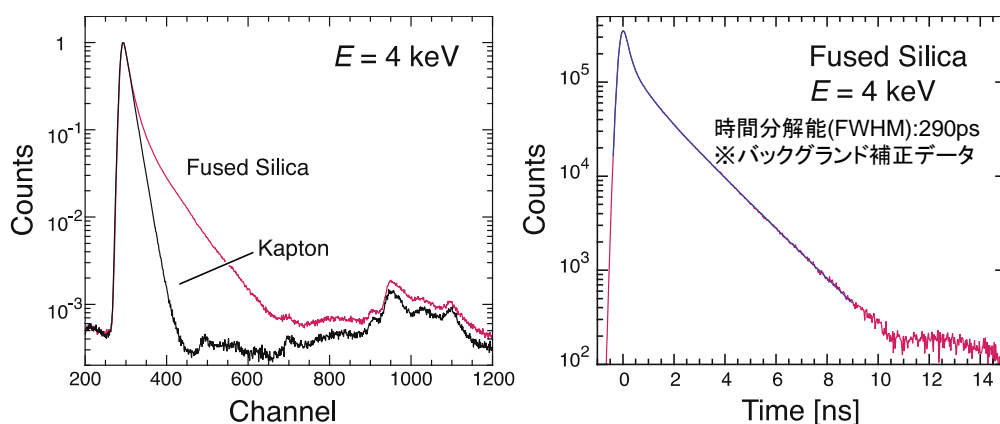
	小型寿命測定装置（本装置）	加速器ベース寿命計測装置
計数率	約 2000 カウント/秒	約 4000 カウント/秒
サイズ	一般実験室クラス(数 m)	専用加速器施設(約 100 m)
陽電子源	Na-22 放射性同位元素 (高安定性)	線形加速器からの電子線 (高強度)
測定数(年間例)	RO 膜:120、NF 膜 : 56	RO 膜:15、NF 膜 : 7

図Ⅲ. 2. 3-12 に示す整備スケジュールに従い調達および法令対応作業を実施し、H 2 5 年 1 月に装置立上げを完了した。

【装置本体】	
H24.4-6	本体(政府調達)と陽電子線源の発注作業
H24.11	装置本体設置
H24.12	計測系と陽電子制御系の調整
H25.1	陽電子ビーム発生、評価試験開始
【放射性同位元素(RI)実験に関する法令対応】	
H24.5-6	RI使用・変更許可申請書の作成
H24.7	許可使用に係る変更許可申請
H24.9	許可申請の認可(文科省)
	放射線障害予防規定の改訂
H24.12	使用に係る労基署届出(厚労省)
H25.1	放射線管理区域の運用開始

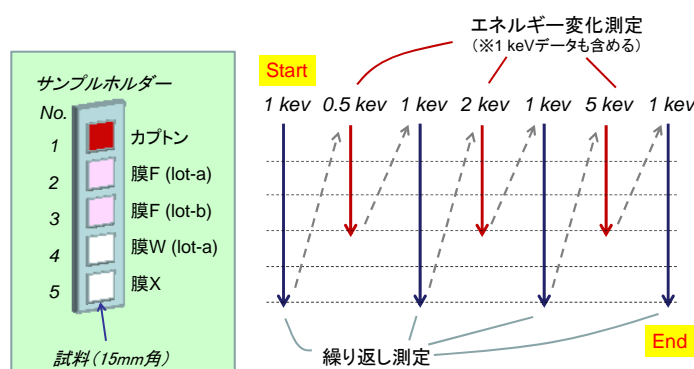
図Ⅲ. 2. 3-12 パルスビーム式陽電子寿命測定装置整備スケジュール

新規装置による測定結果の妥当性を空孔標準物質および分離膜実試料を用いた陽電子消滅測定実験を行うことにより検証した。まず、石英ガラス空孔標準物質を用いて、陽電子照射エネルギー1 keV、2 keV、3 keV、4 keV、5 keV、および10 keVにおける陽電子消滅寿命測定を行った。総積算数はいずれも10 Mカウントとした。図Ⅲ. 2. 3-13には、陽電子照射エネルギーが4 keVにおける石英ガラスで得られた陽電子消滅寿命データを示す。解析の結果 σ -Ps寿命は $1.636 \text{ ns} \pm 0.003 \text{ ns}$ （±に続く数字は標準偏差）、また、相対強度は $56.6\% \pm 0.3\%$ であり、精確な解析が可能であることを確認した。【参考値】石英ガラス標準物質： $1.62 \text{ ns} \pm 0.05 \text{ ns}$ ）



図Ⅲ. 2. 3-13 陽電子消滅寿命データ測定例（溶融石英）

次に、分離膜試料を用いて陽電子寿命測定を行った。図Ⅲ. 2. 3-14(a)に示す通り、リファレンス（カプトン）、膜F（lot-aおよびlot-b）、膜W（lot-a）、膜Xの5試料をサンプルホルダーにセットした。自動測定プログラムを用いて（図Ⅲ. 2. 3-14(b)）陽電子照射エネルギー1 keVにおける繰り返し測定、および、陽電子照射エネルギーを0.5 keV、1 keV、2 keV、5 keVで変化させて測定した。



図Ⅲ. 2. 3-14 (a)サンプル位置 (b)測定プログラム

表Ⅲ. 2. 3-4には、F、W、Xの各分離膜の、陽電子ビームエネルギー1 keVにおける4回繰り返し測定の結果を示した。 o -Ps寿命は、膜F（lot-a）では $1.257 \text{ ns} \pm 0.014 \text{ ns}$ （相対偏差1.1%）、膜F（lot-b）では $1.238 \text{ ns} \pm 0.012 \text{ ns}$ （相対偏差1.0%）、膜W（lot-a）では $1.408 \text{ ns} \pm 0.023 \text{ ns}$ （相対偏差1.7%）、膜Xでは $1.952 \text{ ns} \pm 0.028 \text{ ns}$ （相対偏差1.5%）であった。一方、既存の装置（加速器）による測定結果は、膜F（別ロット）の場合で、 $1.31 \text{ ns} \pm 0.015 \text{ ns}$ （ $\pm 1.2\%$ ）であった。新装置で得られた測定結果は、いずれも陽電子寿命の相対偏差で2%以下であり、加速器ベース装置と同等の繰り返し再現性を確認した。

表Ⅲ. 2. 3-4 各分離膜の細孔評価結果

No.	膜 F (lot-a)			膜 F (lot-b)		
	寿命 [ns]	細孔半径 [nm]	相対強度 [%]	寿命 [ns]	細孔半径 [nm]	相対強度 [%]
1	1.266	0.192	30.0	1.251	0.189	24.8
2	1.270	0.193	30.4	1.239	0.187	25.7
3	1.252	0.190	30.2	1.239	0.187	25.1
4	1.239	0.187	30.7	1.221	0.183	25.7
平均値	1.257			1.238		
標準偏差	0.014			0.012		
相対偏差	1.1			1.0		

No.	膜 W (lot-a)			膜 X		
	寿命 [ns]	細孔半径 [nm]	相対強度 [%]	寿命 [ns]	細孔半径 [nm]	相対強度 [%]
1	1.433	0.221	6.2	1.991	0.287	18.9
2	1.421	0.219	6.2	1.951	0.283	19.5
3	1.395	0.215	6.4	1.944	0.283	19.2
4	1.382	0.213	6.2	1.923	0.281	19.6
平均値	1.408			1.952		
標準偏差	0.023			0.028		
相対偏差	1.7			1.5		

d. 新規パルスビーム式陽電子寿命測定装置によるRO膜およびNF膜の陽電子消滅寿命測定

当該装置を用いた分離膜評価をユーザーが自ら実施するための測定手順書（測定マニュアル）を作成し、手順書に沿ってRO膜およびNF膜の陽電子消滅寿命測定を実施した。測定された o -Ps寿命から細孔半径を算出し、表Ⅲ. 2. 3-5にまとめた。本手順書に従えば、比較的簡便な操作で分離膜試料の陽電子寿命測定をルーチン化することが可能であった。これより、パルスビーム式陽電子寿命測定装置を用いた分離膜評価の実証試験を推進する体制を構築することができた。

表Ⅲ. 2. 3-5 RO膜およびNF膜の陽電子消滅寿命測定結果

Sample	S	T	U	V	W (lot-b)	X
o -Ps 寿命 [ns]	1.241	1.792	1.914	2.068	1.521	1.952
細孔半径 [nm]	0.201	0.263	0.275	0.291	0.237	0.281

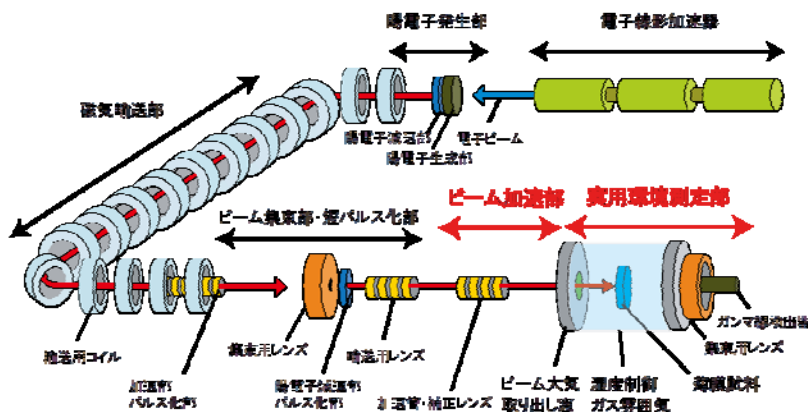
(4) 低速陽電子ビームによる実用環境分析のための要素技術開発

実用環境条件での細孔構造評価を行うため、大気圧下での低速陽電子ビームによる細孔計測技術を開発し、RO膜およびNF膜の細孔測定に適用するための最適分析条件を検討した。ここでは、研究成果の詳細を、(1)大気圧下での低速陽電子ビームによる細孔計測技術の開発、(2)低速陽電子ビーム用温度制御装置の開発、の2つに分け、(1)では、湿度等が制御された雰囲気中含水状態にある分離膜中の細孔評価のために低速陽電子評価用雰囲気制御装置を整備し、低速陽電子ビームを大気中に取り出す技術の開発を行った成果を述べ、(2)では、高分子分離膜の性能に影響を与える試料温度の制御のための低速陽電子ビーム用温度制御装置を開発し、整備した成果を述べる。

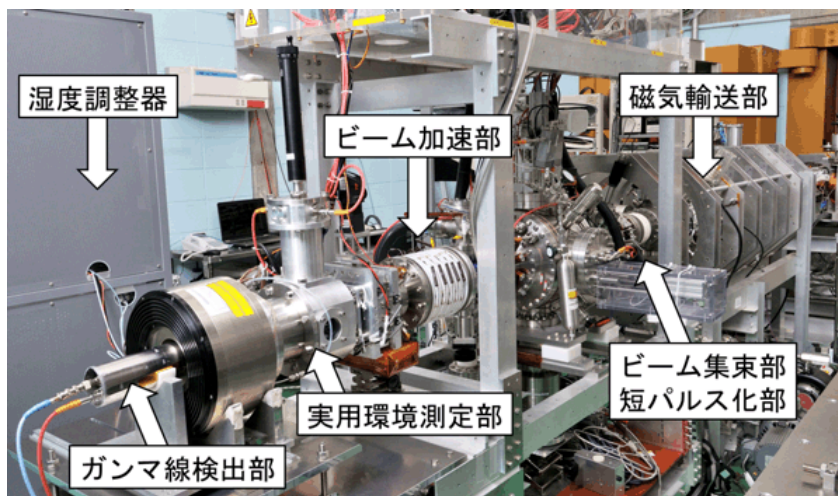
(1) 大気圧下での低速陽電子ビームによる細孔計測技術の開発

(a) 環境制御 PPMA の概略

環境制御PPMAは、産総研加速器施設に所有する陽電子プローブマイクロアナライザー (positron probe microanalyzer: PPMA) に、ビーム加速部と実用環境測定部を新規開発し融合することで開発を進めた。図Ⅲ.2.3-15には環境制御PPMAの全体概略図を、図Ⅲ.2.3-16には写真を示す。環境制御PPMAは、陽電子発生部・磁気輸送部・ビーム集束部・短パルス化部・ビーム加速部・実用環境測定部から構成されている。以下では、各装置部の役割を説明する。



図Ⅲ.2.3-15 環境制御陽電子プローブマイクロアナライザーの全体概要図



図Ⅲ. 2. 3-16 環境制御陽電子プローブマイクロアナライザーの写真

低速陽電子発生部：

電子加速器（リニアック）の70 MeV電子ビーム（パルスレート100 pulse/s (pps)、ピーク電流100 mA、パルス幅1 μ s）を厚さ数mmのタンタル板（コンバーター）に入射し、発生する制動放射X線の対生成反応により陽電子を得る。こうして発生する陽電子のほとんどは、1 MeV以上のエネルギーを持つが、その一部は直後に設置した減速材（アニール処理することで欠陥を除去したタングステン薄膜）中で熱化し、拡散により表面付近にまで到達する。タングステンは、陽電子に対して負の仕事関数を持つため、表面に到達した陽電子は自発的に真空中に再放出する。こうして得る陽電子は低速陽電子と呼ばれ、エネルギー分散は数eV程度である。低速陽電子を10 eV程度に加速して、実験室にまで輸送する。発生できる低速陽電子ビーム強度は 10^7 e+/s以上であり、高強度のRIを用いて生成できるビーム強度より1桁-2桁ほど大きい。

磁気輸送部：

通常、低速陽電子源は強い放射線を発生するために、その近辺はPALS計測に不向きである。従って、低速陽電子ビームを遮蔽壁を隔てた別室に輸送して利用する。我々のシステムでは、低速陽電子ビームをソレノイド磁場（連続磁場：約0.1 mT）により連続集束することで、陽電子源から低放射線レベルの測定室にまで輸送する。輸送距離は約20メートルである。

ビーム集束部：

磁気輸送部のソレノイド輸送磁場中では、レンズによりビームを集束することが困難であることから、ビームを一旦磁場の弱い領域に加速して引き出して、磁気レンズにより集束を行う。弱磁場領域に引き出す際に、陽電子ビーム径は一旦広がるが、集束レンズで1 mm程度にまで集束できる。さらにビーム径を縮小するために、1 mmに集束したビームをニッケル薄膜（単結晶200 nm厚）に入射し再減速することで、ビーム輝度の増強

(エミッタンスの低減)を行う。

短パルス化部：

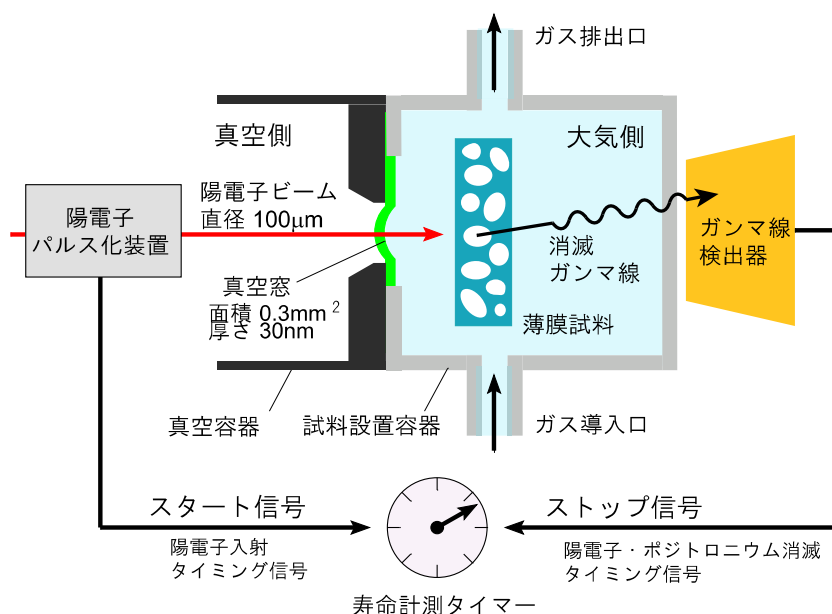
チョッパー・プリバンチャー・第1バンチャー・第2バンチャーから構成される。チョッパー・プリバンチャー・第1バンチャーは、磁気輸送部の終端付近に設置され、また、第2バンチャーには、輝度増強用のニッケル薄膜（再減速材）をそのまま用いる。チョッパーでは、メッシュグリッドを電氣的にスイッチングすることにより（矩形波パルスを印加することで）、ビームを5 nsの幅で切り出す。このビームをプリバンチャーでパルス幅1 ns程度にまで圧縮し、さらに第1バンチャー・第2バンチャーを用いて、0.1 ns程度まで圧縮する。

ビーム加速部：

ビーム集束部で減速された陽電子ビームを、静電加速管により任意のエネルギーにまで陽電子を加速し、試料への入射エネルギーを決定する。通常1 keV-30 keV程度の加速範囲で用いる。

実用環境測定部：

図Ⅲ. 2. 3-17に実用環境測定部の概要図を示す。短パルス集束ビームの軌道を制御し、さらにビームを磁気レンズにより直径100 μm 程度にまで集束することで、面積1 mm^2 程度の窒化シリコン製真空窓に打ち込んで大気中に取り出す。真空窓の厚さは30 nmと非常に薄いので、薄膜の評価に適した低速の陽電子ビームでも透過できる。陽電子寿命測定では、陽電子をパルス化したタイミングをスタート時間とし、陽電子・ポジトロニウム(positronium: Ps)が消滅時に発生する消滅ガンマ線を検出した時間との時間差から陽電子・Psの寿命を決定する。試料設置容器には、湿度制御したガスを導入することで、実用環境を模擬することができる。ここに薄膜を設置し、薄膜中で陽電子やPsが消滅するまでの時間を計測することで細孔サイズがわかり、実用環境における薄膜のナノ空間構造を評価できる。

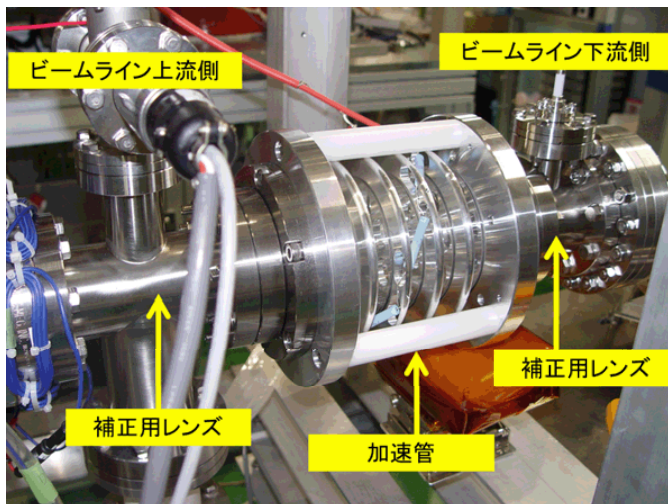


図Ⅲ. 2. 3-17 実用環境測定部概略図

(b) ビーム加速部の開発

環境制御PPMAは、ビーム加速エネルギーを任意の値 ($E = 1 \text{ keV} - 30 \text{ keV}$) に変えた際にも、面積が 1 mm^2 程度の大气取出し窓にビームを正確に安定して照射できる必要がある。しかし、一般的にビーム加速エネルギーを変えるとビーム軌道も変わってしまうため、上記条件を満たすことは困難となる。本プロジェクトでは、ビーム加速エネルギー ($E = 1 \text{ keV} - 30 \text{ keV}$) を変えた際にも、ビーム軌道がほとんど変化しないような環境制御PPMAに適したビーム加速部を開発した (図Ⅲ. 2. 3-18)。

開発したビーム加速管部は、加速管の両端に補正用レンズを連結した構造となっている (図Ⅲ. 2. 3-18参照)。加速管は、その両端に印加する電圧差を変えることで、ビーム加速エネルギーを調整することができる。補正用レンズは、加速管での加速エネルギー変更の際に生じるビーム軌道の変化を補正するために用いる。モンテカルロ・シミュレーションを行った結果、補正レンズに適切な電位を印加することにより、ビーム軌道を変化させずにビーム加速エネルギーを $E = 1 \text{ keV} - 30 \text{ keV}$ の範囲で変えられることを確認した。



図Ⅲ. 2. 3-18 開発したビーム加速部の外観。ビーム加速部は、加速管およびその両端の補正用レンズから構成されている。

非公開部分あり

(c) 実用環境測定部の開発

実用環境測定部の開発は、以下に示す4つの技術課題を解決することで行った。

課題1：ビーム取り出し用真空窓の信頼性確認

課題2：真空窓から試料表面までの空気層厚さ確認

課題3：ビームパラメーター計算評価

課題4：湿度制御法の確立

それぞれの詳細について以下に記す。

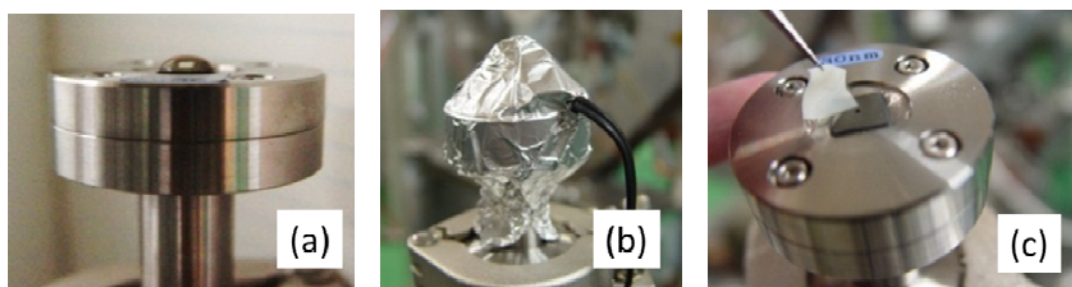
課題1：ビーム取り出し用真空窓の信頼性確認

環境制御PPMAの陽電子ビーム大気取り出し用の薄膜真空窓が破壊すると、予期せぬビームライン中への大気突入によってPPMA真空システムが破壊される恐れがある。そこで、大気取り出し窓の信頼性評価のためにストレステストを実施した。

真空保持状態にある薄膜真空窓に各種のストレスを与えた際、真空窓が破壊する（耐性無）か否か（耐性有）を確認することでストレステストを行った。真空窓には、SiN製薄膜（厚さ30 nmおよび200 nm）のものを用いた。テスト実施項目は、疲労テスト・耐水テスト・耐熱テスト・試料設置テスト（スペーサー無）・試料設置テスト（スペーサー有）の5種類あり、それぞれの項目につき3回実施した。なお、試料設置テストで用いたスペーサーとは、真空窓周辺に貼り付けたカプトン薄膜（厚さ35 μm）を指し、

これを用いる場合には、試料を薄膜真空窓近くに非接触で設置することができる。耐水テスト・耐熱テスト・接触テスト（スペーサー無）実施の様子を図Ⅲ. 2. 3-20に示した。また、各種テスト項目・実施内容・テスト結果を表Ⅲ. 2. 3-6に示す。

厚さ200 nmのSiN薄膜真空窓は、すべてのテスト項目で耐性が確認された。また、厚さ30 nmの真空窓は、スペーサーが無い場合には試料設置により破損する可能性があるが、スペーサーを用いることで破壊されず利用できることが確認された。環境制御PPMAの計測上、厚さ35 μm 程度のスペーサーの使用は実用的な問題は無いため、薄膜真空窓としてSiN(200 nm)、SiN(30 nm)共に十分利用可能であるとの結論に至った。



図Ⅲ. 2. 3-20 各種ストレステスト実施の様子。(a)耐水テスト、(b)耐熱テスト、(c)試料設置テスト(スペーサー無)。

表Ⅲ. 2. 3-6 ストレステストの実施項目・実施内容および結果。

ストレステスト 実施項目	実施内容	結果 SiN (30 nm)	結果 SiN (200 nm)
疲労テスト	真空引き・大気リークの 10 回繰り返しテスト	耐性有	耐性有
耐水テスト	水滴中で 10 時間保持	耐性有	耐性有
耐熱テスト	100°C 下で 20 分保持	耐性有	耐性有
試料設置テスト (スペーサー無)	ゴムシート試料設置テスト (試料は真空窓に接触)	耐性無	耐性有
試料設置テスト (スペーサー有)	Si 基板試料設置テスト (試料は真空窓に非接触)	耐性有	耐性有

課題 2：真空窓から試料表面までの空気層厚さ確認

薄膜真空窓は、一気圧の差圧により、真空槽側にたわむことが目視で確認された。大気に取り出すビーム特性を明らかにするためには、たわみ量を正確に知る必要がある。本課題では、特殊な真空槽に取り付けた薄膜真空窓のたわみを、レーザー顕微鏡を用いて測定した。

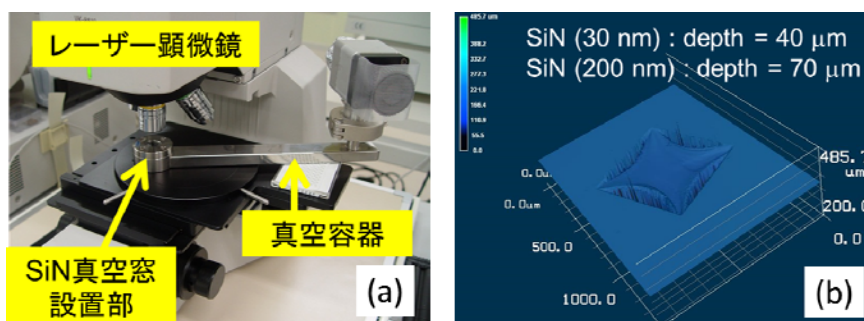
真空窓には、材質SiNの薄膜(膜厚 $h = 30 \text{ nm}$ および $h = 200 \text{ nm}$)を用いた。なお、それぞれの窓は正方形であり、一辺のサイズはおおよそ $l = 0.5 \text{ mm}$ および $l = 1.5 \text{ mm}$ であった。これらの真空窓を特殊真空容器に貼り付け 1 気圧の差圧を加えた状態で測定した (図Ⅲ. 2. 3-21(a))。

図Ⅲ. 2. 3-21 (b)に測定結果例を示す。SiN(30 nm) 薄膜、SiN(200 nm) 薄膜のたわみ量 d は、それぞれ中心付近の最大値で $d = 35 \mu\text{m} - 40 \mu\text{m}$ および $d = 65 \mu\text{m} - 70 \mu\text{m}$ であった。なお、円盤状材料差圧によるたわみは、 $d \gg h$ の場合、弾性理論に基づき次式で見積もることができる。

$$d \approx (r^4 P / Eh)^{1/3}$$

ここで、 r は圧力が加わった領域の半径、 P は差圧、 E はヤング率である。今回測定したSiN膜は、化学気相成長法より製されたものであるが、おおよそヤング率 $E = 270 \text{ GPa}$ 程度だと考えらえる。また今回の試料は正方形であるが、変数 r の代わりに l を用いれば、SiN (30 nm)、SiN (200 nm) に対して、おおよそ $d = 37 \mu\text{m}$ 、 $85 \mu\text{m}$ が求まり、おおよそ計測値と一致することが解った。

真空窓のたわみが定量化されたことで、環境制御PPMAでの大気取出し窓から試料表面までの空気層の厚みが確定でき、試料に到達するビーム特性も正確にシミュレーションすることが可能となった。



図Ⅲ. 2. 3-21 (a) レーザー顕微鏡による SiN 薄膜真空窓のたわみ計測の様子。(b) たわみ量の測定結果。

課題 3 : ビームパラメーター計算評価

本課題では、SiN薄膜真空窓を通して大気中に取り出される陽電子ビームパラメーター (ビーム透過割合・エネルギー分布・発散角分布・パルス時間幅広がり・試料到達割合) について、モンテカルロ・シミュレーションによる評価を行った。これらの計算結果は、環境制御PPMA測定条件の検討時やデータ解析時に必要となる。なお、本プロジェクトでの研究実績を考慮して、シミュレーションで取り扱うSiN窓 (密度 3.0 g/cm^3) の厚さを30 nm、200 nm、500 nmの3種類、またビームエネルギー範囲を1 keV-30 keVとした。

真空窓に入射した低速陽電子は、後方散乱・窓中消滅・透過の3過程を取りうる。図Ⅲ.2.3-22(a)には、200 nm厚のSiN窓を用いた際に、各過程が起こる割合の入射エネルギー依存性を示した。入射エネルギーが大きくなるに従い、薄膜の透過割合が増えることが解る。また、後方散乱が起こる割合は、その他の過程と比較して非常に小さいことが解る。図Ⅲ.2.3-22(b)には、各薄膜(30 nm、200 nm、500 nm)の透過割合の陽電子入射エネルギー依存性を示した。真空窓が薄ければ、入射エネルギーが低くても陽電子ビームを大気中に効率よく引き出されることが解る。例えば、ビームエネルギーが5 keVの場合の透過割合は、30 nm厚の薄膜では97%、200 nm厚では24%、500 nm厚では0%となった。

陽電子ビームのエネルギー分布および角度分布は、大気取出し窓を透過する際、多重散乱のため広がることになる。窓透過度のエネルギー分布および角度拡がりの計算結果を図Ⅲ.2.3-23(a)、および、図Ⅲ.2.3-23(b)に示す。図Ⅲ.2.3-23(a)は、エネルギー分布のピーク (E_{peak}) を入射エネルギー (E) に対する比で示している。また、ピークが半値になる範囲をバーで示している。低エネルギー入射であるほど、 E_{peak}/E が小さくなり、エネルギー損失の割合が大きくなっていることが解る。またバーの長さは大きくなり、ピーク半値幅の E に対する割合が大きくなっていることが解る。図Ⅲ.2.3-23(b)は、発散角分布のピーク値 (θ_{max}) を示している。低エネルギー入射であるほど、ビーム発散角が大きくなることを解る。

環境制御PPMAで実用レベルの陽電子寿命時間分解能を達成するためには、大気中試料に引き出した短パルス化陽電子ビームのパルス時間幅を200 ps程度に維持する必要がある。真空窓を透過し試料に到達した陽電子ビームのパルス時間幅の広がり ΔT は次式で見積もることができる。

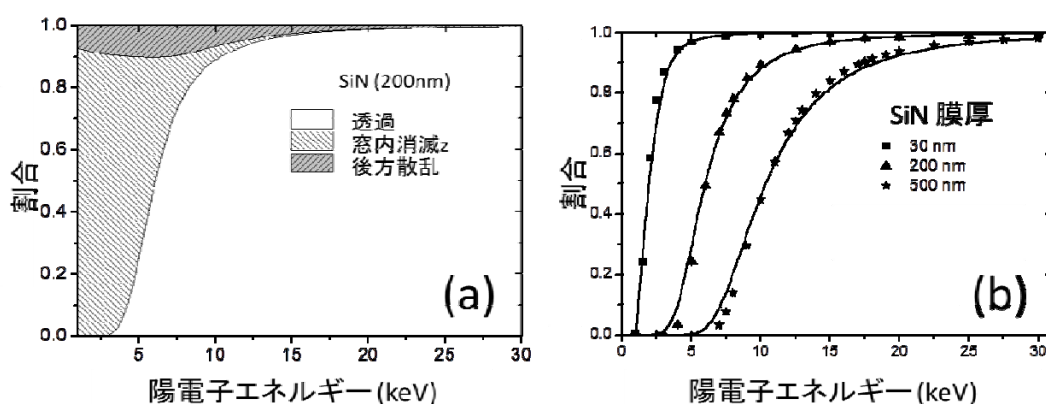
$$\Delta T = \frac{d_0}{\cos \theta_{\text{max}}} \left(\frac{1}{\sqrt{2E_- / m}} - \frac{1}{\sqrt{2E_+ / m}} \right)$$

ここで、 m は陽電子質量、 d_0 は大気取出し窓から試料までの距離、 E_- および E_+ は図Ⅲ.2.3-23(a) に示したバーの下限値および上限値、 θ_{max} は図Ⅲ.2.3-23(b) に示した発散角分布のピーク値である。ここで d_0 をSiN窓のたわみ量 (30 nm厚窓では $d_0 = 40 \mu\text{m}$ 、200 nm厚窓では $d_0 = 70 \mu\text{m}$ 、500 nm厚窓では $d_0 = 320 \mu\text{m}$) に近似し行った計算結果を図Ⅲ.2.3-24(a) に示す。図より ΔT は10 ps以下であり、陽電子寿命測定の世界分解能 (300 ps) に比べ無視できるほど小さいため、ビームを大気に取り出すことによる時間分解能の劣化はほとんど無いと結論付けることができる。また、試料に到達するビームの直径 w は次式で見積もることができる。

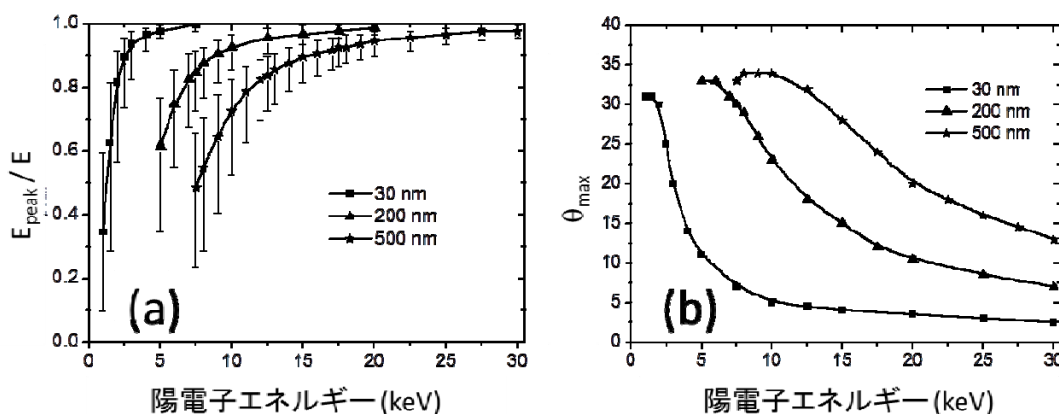
$$w = w_0 + 2d_0 \tan \theta_{\text{max}}$$

ここで w_0 は、大気取出し窓に入射した陽電子ビームの直径である。 w_0 の値をPPMAで到達できる最小ビーム直径(30 μm)とした場合の計算結果を図III. 2. 3-24(b)に示す。試料に入射するビームの直径は1 mm以下であることが計算より示され、これは通常の試料サイズに比べ十分小さく実用上問題無いといえる。

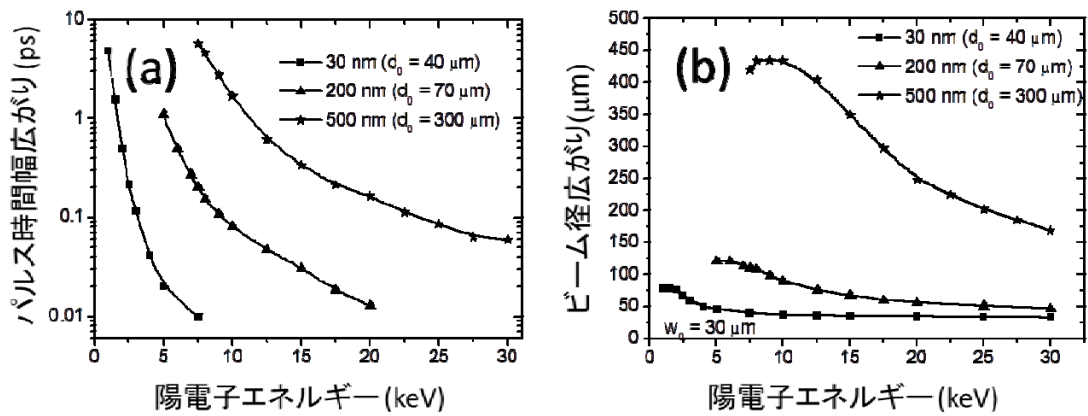
SiN真空窓(厚さ30 nm)およびカプトンスペーサー(厚さ35 μm)を用いて試料測定を行う場合、真空窓から試料までの距離(空気層の厚さ)は70 μm 程度になる。このような測定条件での、陽電子のSiN中、空気層中、試料中で消滅する割合を求めた計算結果を図III. 2. 3-25に示す。入射エネルギーが4 keVの時、約8割の陽電子が試料中で消滅することがわかる。



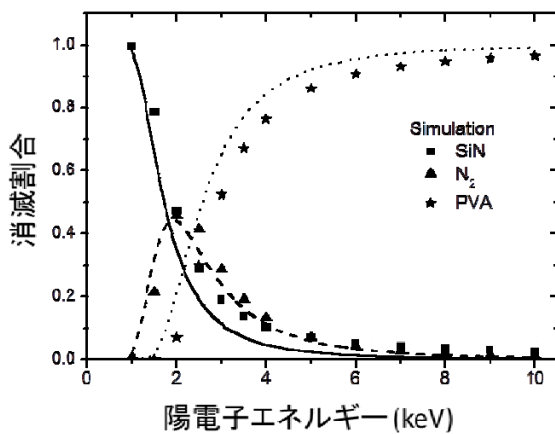
図III. 2. 3-22 (a) 低速陽電子ビームを 200 nm 厚の SiN 窓に入射した際の後方散乱・窓内消滅・透過割合の計算結果。(b) 低速陽電子ビームを 30 nm、200 nm、500 nm 厚の SiN 窓に入射した際の透過割合の計算結果。



図III. 2. 3-23 真空窓透過後の陽電子ビームの(a) エネルギー分布および(b) 角度拡がりの計算結果。(a)では、エネルギー分布のピーク(E_{peak})の入射エネルギー(E)に対する比で示す。また、ピークが半値になる範囲をバーで示す。(b)では、発散角分布ピーク値(θ_{max})を示す。



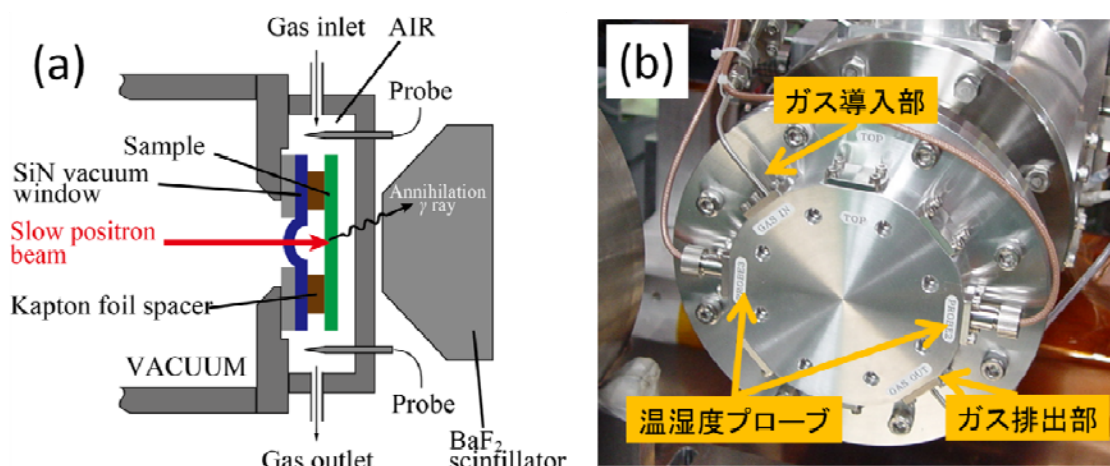
図Ⅲ. 2. 3-24 (a)真空窓透過による陽電子ビームパルス時間幅の広がり度合いの計算結果。(b) 試料に到達するビーム直径の計算結果。



図Ⅲ. 2. 3-25 SiN真空窓(厚さ30 nm)、空気層(厚さ70 μm)、試料での陽電子の消滅割合の計算結果。

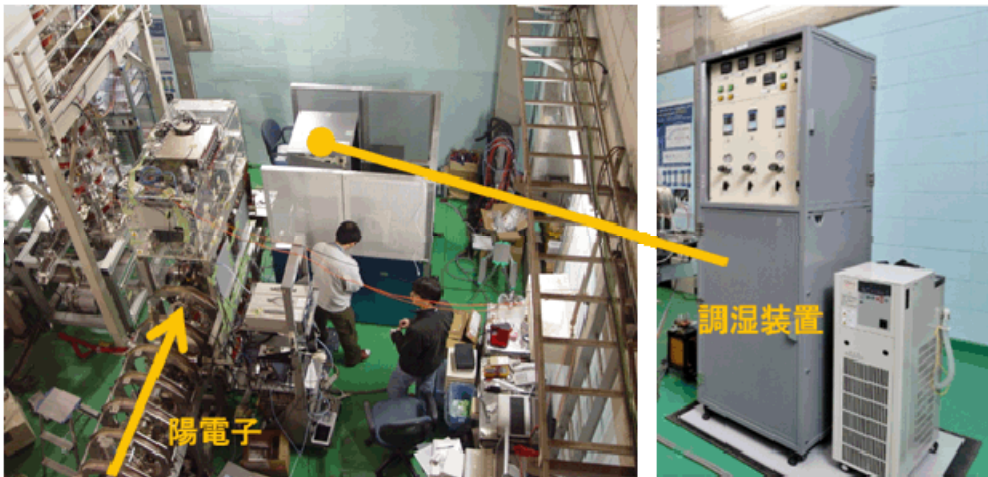
課題4：湿度制御法の確立

開発した試料設置部の概略図および写真を図Ⅲ. 2. 3-26に示す。試料設置部はキャビティ構造になっており、調湿装置より供給される調湿された窒素ガス(相対湿度RH 0~90%)をフローできる。試料設置部付近の温湿度を計測するため、2本のプローブを設置した。

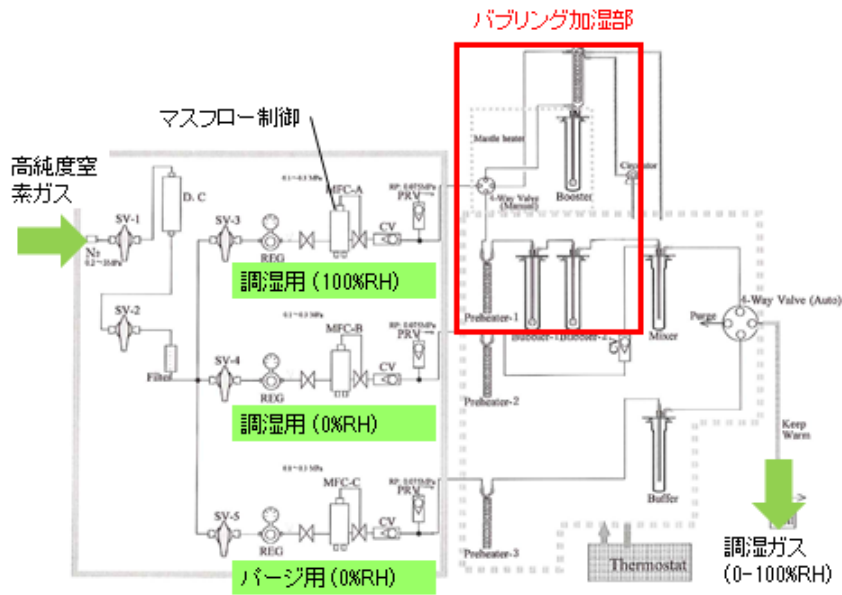


図Ⅲ. 2. 3-26 (a) 試料設置部の概略図。試料設置部は、調湿された窒素ガス（相対湿度 RH 0-90%）をフローできる構造となっている。また、試料設置部付近の温湿度を計測するために、2本のプローブを設置している。(b) 試料設置部の写真。

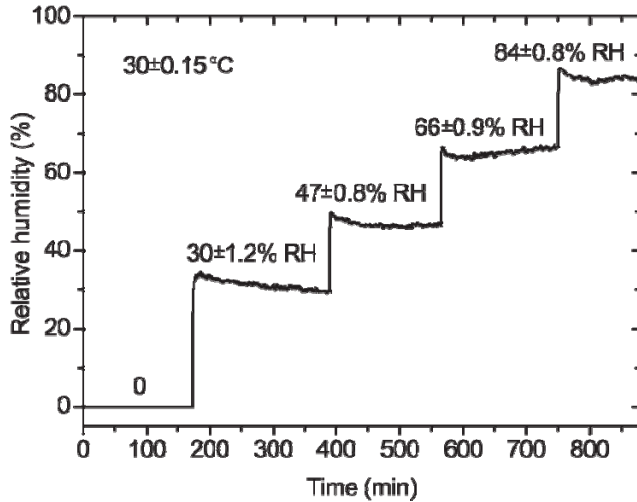
開発した調湿装置の写真を図Ⅲ. 2. 3-27に示す。陽電子ビーム加速のため高電圧を試料設置部に印加するが、その際、調湿装置にも高電圧が印加されることになる。このため、調湿装置はアース電位とは絶縁されており、光ファイバーケーブルを通したコンピューター制御システムにより操作する。調湿装置内でのガスフロー制御の概略を図Ⅲ. 2. 3-28に示す。ポンペより供給される高純度乾燥窒素ガスの一部をバブリング加湿部に送り相対湿度(RH)100%とした後、乾燥ガスに流量調整し混合させることで、任意のRHのガスを得ることができる。試料設置部内の湿度制御テスト例を図Ⅲ. 2. 3-29に示す。相対湿度はおおよそ2分程度で設定値に到達し、標準偏差1.2%以下で設定値を維持できる。なお、カプトンスペーサーの利用により、試料表面にも調整制御ガスは到達できることになる。フィックの法則 (Fick's laws of diffusion) により、試料表面付近のガス湿度は、試料設置室のガス湿度と数秒で平衡状態に達すると見積もられ、湿度プローブの計測値は試料表面付近の湿度と等価といえる。



図Ⅲ. 2. 3-27 (左) 調湿装置を環境制御 PPMA に連結させる作業風景。(右) 調湿装置。



図Ⅲ. 2. 3-28 調湿装置内でのガスフロー制御の概略図。

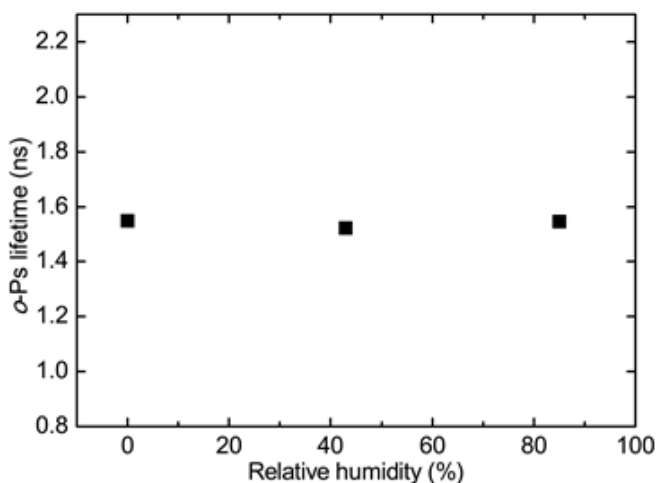


図Ⅲ. 2. 3-29 試料設置部内の湿度制御テスト例。相対湿度はおおよそ2分程度で設定値に到達し、標準偏差1.2%以下で設定値を維持できる。

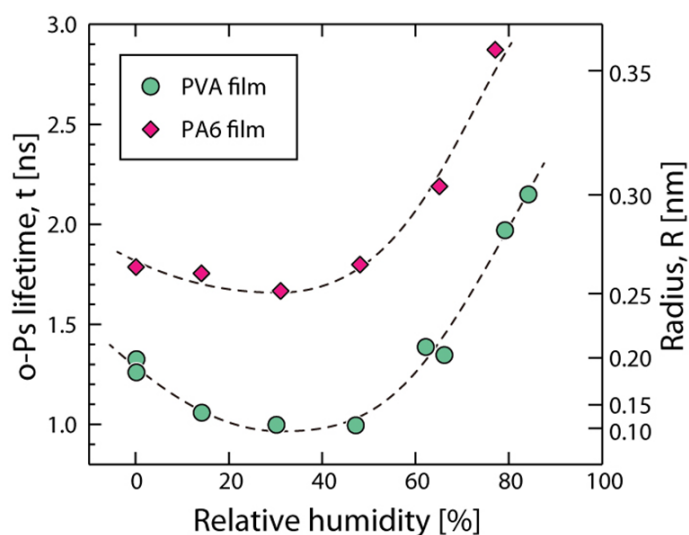
(d) 環境制御PPMAの応用

環境制御PPMAのビーム取出し窓に厚み30 nmのSiN膜を使用し、試料設置部内の温度を30 °Cに固定し、窒素ガスのRHを変化させながら各種試料の陽電子寿命スペクトルを測定した。陽電子ビーム径は200 μm程度にまで集束し、ビームエネルギーは4 keVに設定した。試料には、ガラス板(0.6 mm厚)および分離膜のモデル試料としてスピンキャスト法でSi基板上に作成したポリビニルアルコール(PVA)薄膜(400 nm厚)およびナイロン6(PA6)薄膜(300 nm厚)を用いた。なお、PVA薄膜は、ディスプレイなどのガスバリア層や分子分離膜の機能層の基本素材として広く用いられているが、薄膜部材化した状態でのナノ空間構造の評価が求められている。消滅イベントを1 M-2 Mカウント蓄積し得られた陽電子寿命スペクトルを、3成分の陽電子寿命(指数関数)でフィッティング解析することで、最も長い寿命成分に相当するo-Psの寿命を求めた。

石英ガラスのo-Ps寿命の湿度依存性を図Ⅲ. 2. 3-30に示す。o-Psの寿命(約1.6 ns)は、湿度(0、43%RH、85%RH)に依存しないことがわかる。ガラス中の空隙には水が入り込まないことから、この結果は理にかなっている。また、PVA薄膜とPA6薄膜のo-Ps寿命と空隙半径の湿度依存性を図Ⅲ. 2. 3-31に示す。PVA薄膜中の分子間のすき間の半径は、低湿度環境では少量の水分子を吸収することによって乾燥状態の0.2 nm程度から、0.1 nmまで、一旦小さくなる。さらに湿度が高くなると水分子の吸収量が増し、0.3 nmまで大きくなった。また、PA6薄膜でも空隙半径の湿度依存性は、おおよそ同じ傾向を示した。このように、PVA薄膜やPA6薄膜中の分子間のすき間が湿度に依存して変化することを非破壊的に評価することができた。



図Ⅲ. 2. 3-30 石英ガラスの o-Ps 寿命の湿度依存性。



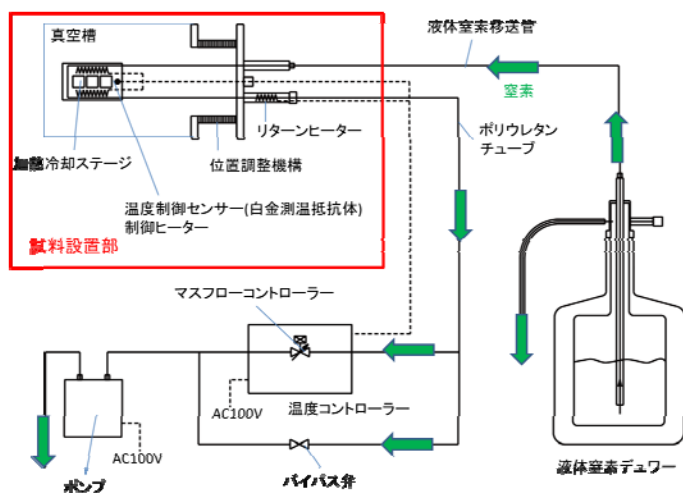
図Ⅲ. 2. 3-31 PVA 薄膜と PA6 薄膜の o-Ps 寿命と空孔半径の湿度依存性。(平成 26 年 7 月 30 日に American Institute of Physics の承諾を得て、転載した)

(2) 低速陽電子ビーム用温度制御装置の開発

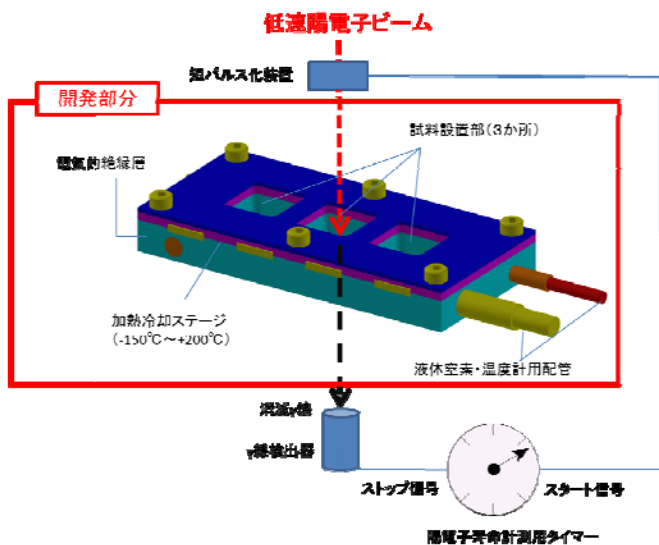
開発した低速陽電子ビーム用温度制御装置の概略図（系統図）を図Ⅲ. 2. 3-32に示す。ポンプで生じる圧力差を利用し、液体窒素をデューワーより簡易断熱材付きの液体窒素移送管を通して真空槽内に設置された試料設置部（加熱冷却ステージ）に移送する。温度コントローラーは、制御ヒーター出力調整およびマスフローコントローラーによる窒素流量調整より温度制御を行う。試料ステージの温度は、温度制御センサー（白金測温抵抗体）で測定する。

試料設置部の概略図および写真を図Ⅲ. 2. 3-33、図Ⅲ. 2. 3-34に示す。加熱冷却ステージは、1 辺 15 mm 角サイズの試料を 3 枚設置でき、-150 °C-200 °C の範囲で温度制御することが可能である。また、試料ステージは、セラミック絶縁層を挟んでグラウンド電位

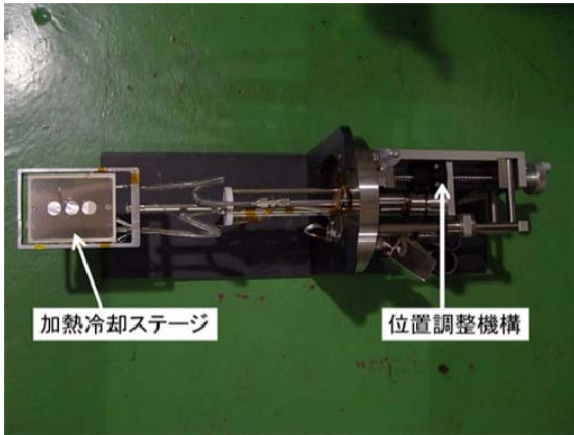
にある温度制御用デバイスと絶縁されており、マイナス電圧を印加することで陽電子ビームの試料入射エネルギーを調整することができる。温度制御センサー(白金測温抵抗体)はセラミック内部に設置されている。真空中で用いるため、全ての部材は脱ガスの少ない素材で製作されている。



図Ⅲ. 2. 3-32 低速陽電子ビーム用温度制御装置の概略図 (系統図)

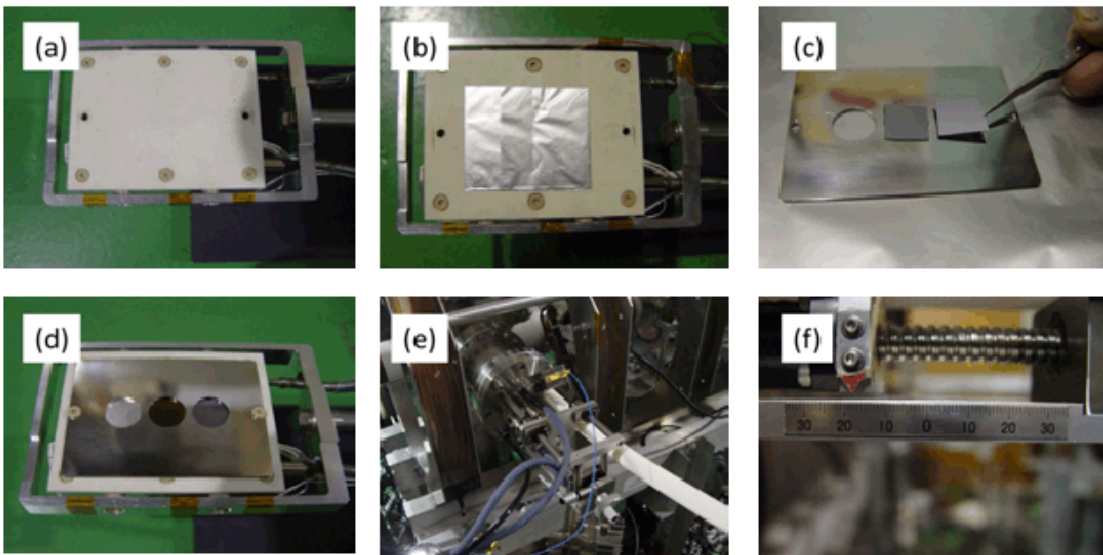


図Ⅲ. 2. 3-34 試料設置部の概略図



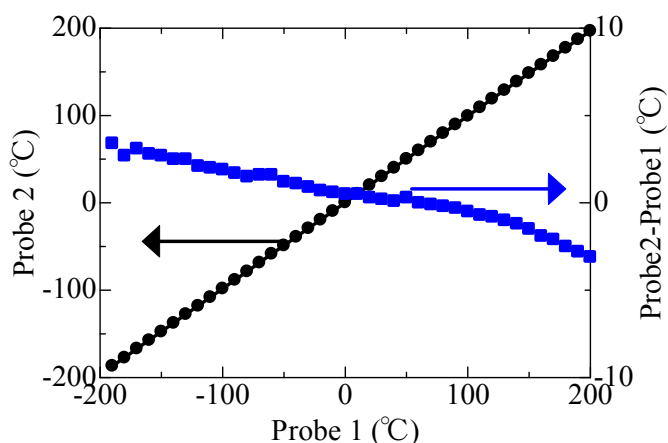
図Ⅲ. 2. 3-34 試料設置部の写真

試料設置法は、次の手順に従って行う（図Ⅲ. 2. 3-35参照）。試料設置部のセラミック製加熱冷却ステージ上にアルミ箔を4枚重ねて置く（(a) および(b) 参照）。試料を金属製カバープレート上に両面テープでとめる（(c) 参照）。試料を設置した金属製カバープレートを、加熱冷却ステージ上に2個のプラスチック製ネジで固定する。これにより、試料はアルミ箔に強く押し付けられる（(d) 参照）。試料設置部を低速陽電子ビームラインに設置する（(e) 参照）。位置調整機構を用いて、測定予定の試料をビームライン軸上に移動する（(f) 参照）。



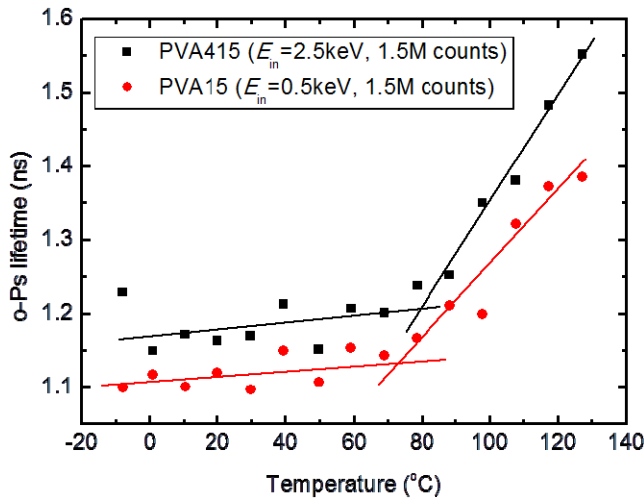
図Ⅲ. 2. 3-35 試料設置法手順。(a、b) セラミック製加熱冷却ステージ上にアルミ箔を4枚重ねて置く。(c) 試料を金属製カバープレート上に両面テープでとめた後、(d) 加熱冷却ステージ上に2個のプラスチック製ネジで固定する。(e) 試料設置部を低速陽電子ビームラインに設置し、(f) 位置調整機構を用いて、試料をビームライン軸上に移動する。

低速陽電子ビーム用温度制御装置の温度制御テスト結果を図Ⅲ. 2. 3-36に示す。横軸はプローブ 1 の温度、縦軸（左）はプローブ 2 の温度、縦軸（右）はプローブ 2 と 1 の温度差を示す。ここで、プローブ 1 とは加熱冷却ステージのセラミック内部（グランド電位側）に設置した制御モニターであり、一方、プローブ 2 とは加熱冷却ステージのセラミック上部（試料設置側の絶縁部）に設置した熱電対である。プローブ 2 と 1 の温度差のプロットより、セラミック上部（プローブ 2）の温度はセラミック内部（プローブ 1）の温度に比べ、低温時ではやや高めに、高温時ではやや低めになることが解った。陽電子寿命測定中は、ステージ上には高電圧を印加するため、プローブ 2 を用いた直接温度測定は行わないが、セラミック内部（プローブ 1）の温度と、図Ⅲ. 2. 3-36を用いて正確に知ることができる。



図Ⅲ. 2. 3-36 低速陽電子ビーム用温度制御装置の温度制御テスト結果。

薄膜中細孔サイズの温度依存性を調べるため、分離膜のモデル試料としてポリビニルアルコール(PVA)薄膜(15 nmおよび415 nm厚)をスピンキャスト法でSi基板上に準備し、開発した低速陽電子ビーム用温度制御装置を用いてo-Ps寿命の計測を行った。陽電子ビームエネルギーEは、15 nm厚試料測定時にはE = 0.5 keV に、415 nm試料測定時にはE = 2.5 keV に設定した。結果を図Ⅲ. 2. 3-37に示す。75 °C-80 °C程度(ガラス転移点)を境に、o-Ps寿命の温度による増加率が変化した。薄膜試料でも、ガラス転移点を境に、細孔サイズの温度増加率が大きくなったことが確認できた。



図Ⅲ. 2. 3-37 ポリビニルアルコール(PVA) 薄膜(15 nm および 415 nm 厚)の o-Ps 寿命の温度依存性。

(4)まとめ

陽電子消滅法による信頼性の高い分離膜細孔評価を達成するため、低速陽電子消滅法による高信頼性細孔計測技術の開発およびRO膜評価に適用可能な校正技術基準の確立に関する研究開発を行い、以下の結果を得た。

- 1) RO膜の分離活性層を測定する加速電圧として、0.8 keV-1.2 keV の範囲が最適である。
(なお、加速電圧を高くすると基膜の細孔測定も可能となる。)
- 2) ポリイミド系高分子(カプトン)が、陽電子寿命測定のためのバックグラウンド補正用基準試料として有効である。
- 3) 陽電子消滅エネルギーを詳細に分析することで、深さ方向の細孔構造および化学構造について評価ができる。
- 4) 加熱乾燥により、細孔が変化する可能性がある。

さらに、NF膜評価に適用可能な校正技術基準に関する研究開発を行うとともに、実用環境条件において分離膜中の細孔構造評価を行うための低速陽電子寿命計測技術の開発を行い、以下の結果を得た。

- 5) バックグラウンド補正基準試料は、RO膜、NF膜とも同じポリイミド系高分子(カプトン)が適用可能であることを確認すると共に、メソ細孔を評価するために必要な陽電子寿命の範囲(200 ns 程度)を確認した。NF膜の大きいメソ細孔中の消滅寿命強度がRO膜の細孔の場合の数分の1であったことから、十分な測定精度を得るためにはRO膜よりも寿命データの統計数を少なくとも3倍程度向上させる必要があることがわかった。
- 6) パルスビーム式陽電子寿命測定装置を整備し、同装置によりRO膜、及び、NF

膜の陽電子消滅寿命を測定した。その結果、陽電子寿命の繰り返し測定による不確かさは相対偏差で2%以下であり、加速器ベース装置と同等の再現性を有することを確認できた。

- 7) 湿度等が制御された雰囲気中含水状態にある膜試料評価を可能とする低速陽電子評価用雰囲気制御装置を整備し、大気圧低速陽電子寿命測定のためのシステム開発を行った。
- 8) 試料温度制御のための低速陽電子ビーム用温度制御装置を開発し、膜分離性能に影響を与える、細孔構造の温度特性に関する知見を得ることに成功した。

2.3.2 分離膜における細孔と分離性能との相関

本項では、RO膜やNF膜等の膜性能を測定する条件を明確化して膜性能を測定するとともに、市販されているRO膜やNF膜を用いて、各種条件下での分離性能の測定を行う。さらに、2.3.1の陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発で得られたRO膜やNF膜の細孔結果と、膜性能との相関を明らかにすることを目的として研究開発を行った。以下にその概要を述べる。

(1) 市販膜の分離性能評価

まず、市販されている、あるいは、膜メーカーから提供されたRO膜やNF膜を用いて、純水による圧密化の影響、各種の溶質を溶解した水溶液による分離性能の測定を行った。分離膜の膜性能測定は、上記の分離膜を有効膜面積 12.6 cm^2 、 19.6 cm^2 の試験装置の膜セル（直径 4.7 cm 、 5 cm 、 6 cm ）に装着し、膜セル下部にあるマグネチックスタラーで膜表面の攪拌子を 800 rpm で攪拌して実験を行った。操作圧力は、膜メーカーのカタログで規定した測定圧力（ 0.5 MPa ～ 5 MPa ）とし、測定温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で実験を行った。測定溶液としては、純水と、塩類（ NaCl 、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 MgSO_4 等）、中性物質（尿素、エチレングリコール、グリセリン、ショ糖、グルコース等）、及び、アルコール類（メタノール、エタノール、2-プロパノール（IPA）等）の各 $0.1 \text{ wt}\%$ 水溶液を、さらに、海水淡水化用RO膜は、 $3.0 \text{ wt}\%$ の NaCl 水溶液を用いた。なお、溶質の濃度は、塩類は電導度計で、中性物質とアルコール類は、全有機炭素分析計及び液体クロマトグラフィで測定した。

膜の分離性能は、次式で示す膜透過流束 Flux ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$) と、原液濃度と膜透過液濃度の比から得られた見かけの阻止率 Re_j (%) で評価した。

$$\begin{aligned}\text{Flux} &= (\text{膜透過量}) / (\text{膜面積}) \times (\text{測定時間}) \\ \text{Re}_j &= (1 - (\text{膜透過液濃度}) / (\text{原液濃度})) \times 100\end{aligned}$$

まず、純水の透過量に関しての経時変化の測定を行った。なお、膜の種類（A-R）により、操作圧力が違うことから、カタログの基準圧力で測定を行った。その結果、純水の透過量が24時間で一定になる膜から、一週間で一定になる膜があり、その透過量も、

初期の一時間後に測定した値の 90%~50%になることがわかった。特に、同じ操作圧力においても、複合膜の形成方法、及び、分子構造が異なるために、圧密化の影響が違って現れることがわかった。なお、表Ⅲ.2.3-7 に、初期の一時間後 24 時間後、50 時間後、100 時間後と、150 時間後の純水の膜透過流束を示す。

表Ⅲ.2.3-7 純水の膜透過流束の経時変化

	操作圧力 (MPa)	FLUX (m ³ /m ² /day)				
		1 時間	24 時間	50 時間	100 時間	150 時間
A	0.5	4.87	3.72	2.94	2.17	1.64
B	0.5	1.19	1.02	0.98	0.99	0.99
C	0.5	1.00	0.98	0.98	0.94	0.94
D	0.7	2.59	2.22	2.00	1.73	1.38
E	0.7	0.95	0.95	0.93	0.88	0.84
F	0.7	1.02	0.88	0.91	0.93	0.93
G	0.7	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
H	0.7	1.16	1.08	1.06	1.00	0.96
I	1.0	1.53	1.19	1.10	0.94	0.91
J	1.0	1.43	1.57	1.58	1.48	1.46
K	1.0	1.08	0.95	0.92	0.89	0.86
L	1.5	1.44	1.39	1.35	1.31	1.27
M	1.5	1.15	1.21	1.09	1.07	1.10
N	1.5	1.53	1.47	1.43	1.26	1.20
O	1.5	1.56	1.55	1.45	1.36	1.25
P	5.0	1.03	1.24	1.37	1.30	1.31
Q	5.0	1.64	1.40	1.38	1.36	1.33
R	5.0	2.66	2.54	2.32	2.13	1.98

次に、純水で膜透過量が一定となったと考えられる膜、すなわち、膜透過量が一定と考えられる一週間純水での連続測定を行った膜を用いて、各種の試験溶液を用い、見かけの阻止率の測定を行った。その結果の一例を、表Ⅲ.2.3-8 に示す。

これらの結果から、RO膜の阻止率を評価する物質として、NaCl と分子量に近い尿素、エチレングリコール、1-プロパノール、2-プロパノールを選び、測定したすべての膜において得られた結果を表Ⅲ.2.3-9 に示す。ここで、NaCl の阻止率に関しては、膜のカタログ値と、ほぼ、同じ値を示した。なお、今年度は、どの膜においても、測定が一回であったため、その膜性能自体を詳細に論じることは難しいと考えられる。

表Ⅲ. 2. 3-8 各種膜の阻止率

		B	F	I	M	N
		0. 5MPa	0. 7MPa	1. 0MPa	1. 5MPa	1. 5MPa
	分子量	阻止率 (%)				
NaCl	58. 44	97. 6	99. 3	87. 7	99. 5	99. 4
Na ₂ SO ₄	142. 04	99. 7	99. 8	99. 7	99. 9	99. 6
MgCl ₂	95. 3	95. 6	99. 2	61. 8	99. 8	99. 4
MgSO ₄	120. 48	99. 2	99. 7	98. 2	99. 8	99. 7
LiCl	42. 39	97. 1	99. 3	91. 0	99. 6	99. 5
尿素	60. 06	22. 6	39. 7	1. 0	49. 8	71. 6
グリセリン	92. 09	91. 4	97. 3	15. 6	97. 9	100. 0
グルコース	180. 16	100. 0	100. 0	58. 0	100. 0	100. 0
シヨ糖	342. 3	100. 0	100. 0	91. 7	100. 0	100. 0
エチレングリコール	62. 07	43. 9	62. 5	10. 5	64. 7	83. 4
ジエチレングリコール	106. 12	82. 6	92. 6	28. 9	92. 1	97. 4
トリエチレングリコール	150. 17	92. 8	97. 5	46. 4	96. 9	100. 0
PEG 200	200	95. 7	100. 0	80. 8	100. 0	100. 0
PEG 400	400	99. 4	100. 0	96. 5	100. 0	100. 0
メタノール	32. 04	4. 6	8. 0	3. 2	8. 4	12. 8
エタノール	46. 07	22. 4	38. 1	4. 5	41. 5	60. 9
1-プロパノール	60. 1	51. 1	68. 5	10. 8	74. 3	88. 2
2-プロパノール	60. 1	76. 2	91. 9	16. 8	91. 1	96. 6
ブタノール	74. 12	63. 5	85. 2	14. 1	83. 4	93. 1
セブタノール	74. 12	93. 9	98. 6	33. 4	100. 0	100. 0

表Ⅲ. 2. 3-9 各種膜の阻止率

	操作圧力 (MPa)	阻止率 (%)				
		NaCl	尿素	エチレング リコール	1-プロパ ノール	2-プロパ ノール
分子量		58. 44	60. 06	62. 07	60. 1	60. 1
A	0. 5	11. 7	1. 3	6. 2	2. 8	2. 5
B	0. 5	97. 6	22. 6	43. 9	51. 1	76. 2
C	0. 5	99. 4	71. 6	83. 4	88. 2	96. 6
D	0. 7	59. 0	2. 5	5. 4	8. 2	11. 9
E	0. 7	99. 4	42. 2	63. 4	76. 0	91. 9
F	0. 7	99. 3	29. 8	47. 0	55. 1	82. 4
G	0. 7	48. 9	2. 2	9. 7	10. 7	19. 4
H	0. 7	94. 5	25. 9	44. 9	55. 9	81. 3
I	1. 0	87. 7	1. 0	10. 5	10. 8	16. 8
J	1. 0	74. 6	7. 8	18. 2	18. 3	36. 5
K	1. 0	98. 1	50. 7	71. 4	79. 1	93. 4
L	1. 5	62. 3	6. 1	15. 5	14. 1	23. 9
M	1. 5	99. 5	49. 8	64. 7	74. 3	91. 1
N	1. 5	99. 4	71. 6	83. 4	88. 2	96. 6
O	1. 5	96. 8	46. 2	66. 4	76. 0	90. 1
P	5. 0	99. 7	85. 7	91. 8	94. 4	98. 8
Q	5. 0	99. 5	87. 0	92. 1	95. 4	98. 7
R	5. 0	99. 8	86. 1	92. 3	94. 0	98. 8

そこで、RO膜の膜性能の評価方法として、Kedem と Katchahalsky が提案した逆浸透膜の透過に関する輸送方程式で整理することとした。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi)$$

$$J_s = P (C_m - C_p) + (1 - \sigma) C J_v$$

ここで、 J_v は、膜透過体積流束 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$)、 J_s は、溶質の膜透過流束 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)、 ΔP は、膜両側の圧力差 (通常は加えた圧力) (Pa)、 $\Delta \pi$ は、膜両側の浸透圧差 (膜面濃度に対応する浸透圧と透過液濃度に対応する浸透圧との差) (Pa)、 C_m 、 C_p 、 C は、膜透過液濃度、原液濃度と、膜両側の平均濃度である。

膜特性を表すパラメータは輸送係数と呼ばれ、純水透過係数 L_p ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$) 溶

質透過係数 P (m/s)、溶質反射係数 σ (-) の 3 つである。

σ は、無次元で、通常 0~1 の間の値をとり、1 の場合が完全な半透膜で溶質はまったく膜を透過せず、0 の場合は、阻止は生じない。

まず、海水淡水化膜を用いて、純水透過係数 L_p と、0.1% NaCl 水溶液での透過係数 P (m/s) と、溶質反射係数 σ (-) を求めた結果の一例を図 III. 2. 3-38 と図 III. 2. 3-39 に示す。なお、圧力範囲として、1.0 MPa から 5.0 MPa で、測定温度 25 °C で行った。ここで、純水透過係数は、操作圧力による純水の透過流束より求めた。また、溶質透過係数 P (m/s)、溶質反射係数 σ (-) は、圧力を変化させて、0.1 wt% NaCl 水溶液を用いて測定を行った。得られた膜透過流束と阻止率をプロットし、次式でのカーブフィテングを行い、溶質透過係数 P (m/s)、溶質反射係数 σ (-) を求めた。

$$R = \sigma (1 - F) / (1 - \sigma F)$$

$$F = \exp((1 - \sigma) J_v / P)$$

各種溶質を用いて得られた結果を、表 III. 2. 3-10 に示す。なお、カーブフィテングの関係から、 $\sigma = 1$ を用いず、また、 P の最小値を、 $1.00E-8$ とした。

純水透過係数に関しては、測定の最初と最後で、幾分、減少する傾向が見られた。これは、圧密化の影響と考えられる。また、3 つの膜に関しては、 P の値は、あまり、差が見られなかった。

このことから、海水淡水化膜に関しては、分離性能のあまり差がないことがわかった。

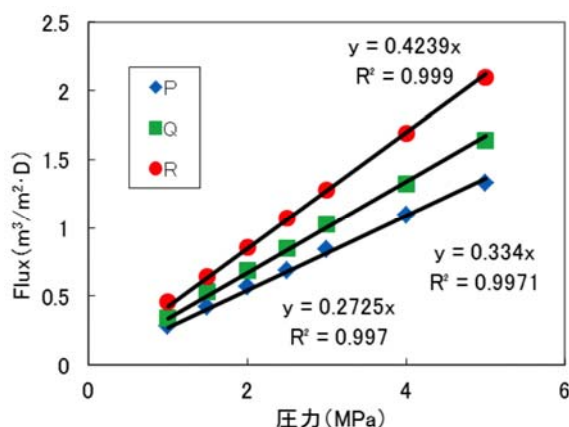


図 III. 2. 3-38 純水の膜透過流束の圧力変化

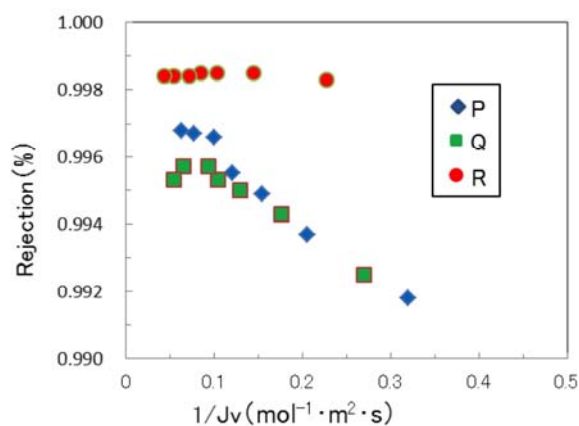


図 III. 2. 3-39 NaCl 水溶液における膜分離性能

表Ⅲ. 2. 3-10 各種海水淡水化用RO膜の各輸送係数

		P	Q	R
純水 (最初) (最後)	L_p	3. 22E-12	3. 98E-12	5. 06E-12
	$(m^3/m^2/s/Pa)$	3. 15E-12	3. 87E-12	4. 91E-12
NaCl	σ	0. 997	0. 996	0. 999
	P (m/s)	1. 00E-08	1. 00E-08	1. 00E-08
2-プロパ ノール	σ	0. 983	0. 987	0. 987
	P (m/s)	8. 50E-08	7. 58E-08	1. 17E-07
1-プロパ ノール	σ	0. 944	0. 956	0. 94
	P (m/s)	3. 68E-07	3. 23E-07	5. 34E-07
エチレン グリコ ール	σ	0. 921	0. 935	0. 924
	P (m/s)	5. 60E-07	5. 61E-07	7. 67E-07
尿素	σ	0. 874	0. 882	0. 883
	P (m/s)	1. 13E-06	1. 07E-06	1. 70E-06

同様に、低圧用のRO膜を、1.5 MPa 以下で測定した結果を、表Ⅲ. 2. 3-11 に示す。ここに示す膜に関しては、阻止率は、NaCl、2-プロパノール、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素的順に低くなり、RO膜の評価に関しては、今まで用いられている NaCl、2-プロパノールの他に、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素を入れることで、分子の大きさによる阻止率の違いが明確となり、膜の分離性能を的確に評価できることがわかった。

表Ⅲ. 2. 3-11 各種RO膜の各輸送係数

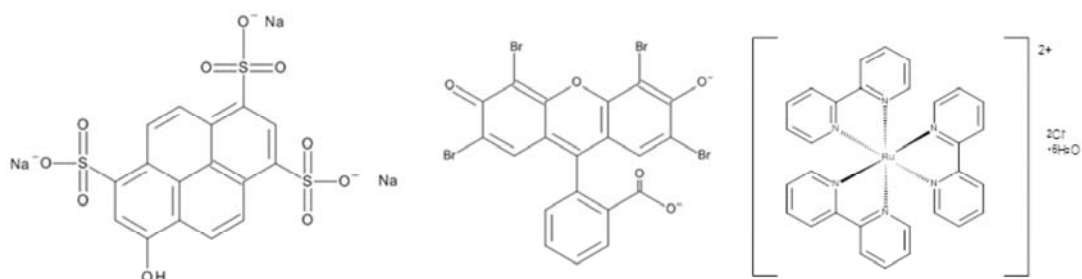
		M	N	O
純水 (最初) (最後)	L_p	6.65E-12	1.22E-11	1.02E-11
	$(m^3/m^2/s/Pa)$	6.38E-12	9.93E-12	9.38E-12
NaCl	σ	0.997	0.996	0.98
	P (m/s)	1.00E-08	1.00E-08	1.77E-07
2-プロパ ノール	σ	0.951	0.963	0.94
	P (m/s)	4.95E-07	2.93E-07	6.10E-07
1-プロパ ノール	σ	0.875	0.9	0.847
	P (m/s)	2.91E-06	1.76E-06	2.12E-06
エチレン グリコール	σ	0.797	0.818	0.797
	P (m/s)	3.41E-06	2.69E-06	3.47E-06
尿素	σ	0.551	0.733	0.637
	P (m/s)	4.03E-06	4.56E-06	5.14E-06

非公開部分あり

(3)NF膜の評価方法の検討

本プロジェクトにおいては、RO膜、NF膜を用いて、純水及び、各種溶質を含む水溶液による分離性能を測定し、膜性能を評価する上で必要な溶質の選定を行っている。現状では、膜の分離性能について、膜の透過液の導電率やTOCによる有機物濃度を測定している。しかしながら、その濃度は、ppm オーダーであるばかりでなく、混合溶液を用いた場合には透過物質を特定することができない。そこで、分子固有の光エネルギー

ギー吸収・放出能を利用した計測システムの構築を行うことを目的として、計測システムの構築を検討した。なお、透過する溶質の濃度としては、1 ppb での計測も可能とすることを目指した。



図Ⅲ. 2. 3-48 高い蛍光性能を示す分子（ピラニン、ローダミン6 G、ピピリジルルテニウム錯体）

溶質として用いる物質として蛍光性能に注目して選定した分子量 500-600 程度の分子の一例を図Ⅲ. 2. 3-48 に示す。これらの分子は高い蛍光性能を有しており、高感度検出に適用可能である。また、分子のイオン性や形状に配慮し、膜透過性と分子の性質の相関を検討することが可能である。

高感度分析のために、励起光照射によって生じるこれらの分子の蛍光を検出する二つのシステムを検討した。一つはキセノンランプによって励起する定常光型であり、もう一つはパルスレーザーによって励起する時間分解型である。

定常光型の光源にはキセノン光源を用い、365 nm の波長で励起し、発光を分光器と検出器を組み合わせて検出できるシステムである。

時間分解型システムは、IBH 社製 Compact lifetime spect R0 fluometer system を用いて測定した。励起は 408 nm のパルスレーザーダイオードによって行った。試料は、スクリーキャップ付石英セルに入れて、ホコリなどの混入を避けて測定した。

まず、定常光型によるピラニンの水溶液の蛍光スペクトルを、図Ⅲ. 2. 3-49 に示す。なお、励起波長は 365 nm とした。ピラニン分子に特有の強い緑色蛍光が観測され、蛍光強度が溶液濃度に比例していることがわかった。これにより蛍光分子の同定と定量が可能となることがわかった。

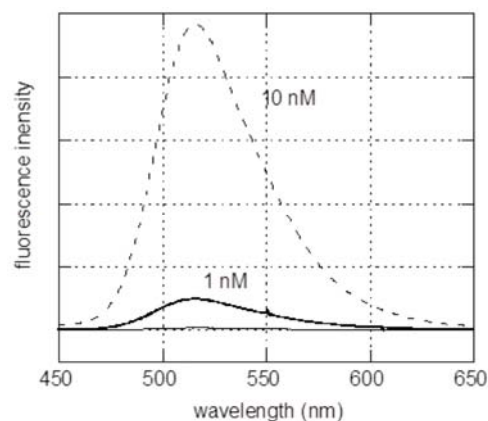
次に、測定可能な感度を評価するために、ピラニンにおける蛍光強度の濃度依存性を調べた結果を図Ⅲ. 2. 3-50 に示す。1 pM では検量線が直線から外れており、計測に問題がある事がわかった。これは励起光由来の迷光や水中の不純物（ホコリなど）に起因するバックグラウンドの存在によるものであると確認できた。検出感度の 10 pM は 0.005 ppb に対応し、十分な感度での計測が可能といえるが、バックグラウンドが感度を決定するため、試料の取り扱いには十分に注意する必要があると考えられる。同様の検量線を他の分子についても計測し、十分な感度と定量性があることが確認できた。

上記の定常光型で問題となるバックグラウンド信号の効率的な除去について検討するため、時間分解型の装置によって蛍光寿命の計測を行った。

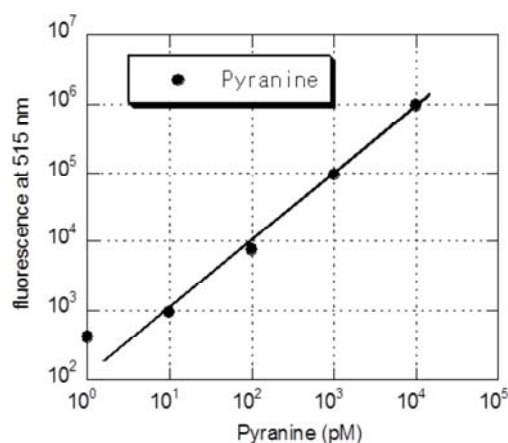
蛍光寿命はパルスレーザーで瞬間的に励起後、時間とともに指数関数減衰する蛍光強度の減衰速度定数に対応する。このことは、時間変化を計測するため、部屋の照明による迷光など定常的な光のバックグラウンド信号は時間変化しない成分として容易に取り除くことが可能となる。

ピラニンにおける蛍光寿命測定の一例を図Ⅲ. 2. 3-51 に示す。ここで、縦軸に蛍光強度の対数値、横軸に時間を示す。図から明らかなように蛍光強度は指数関数で減衰しており（つまりこのプロットでは直線になるということ）蛍光寿命が評価でき

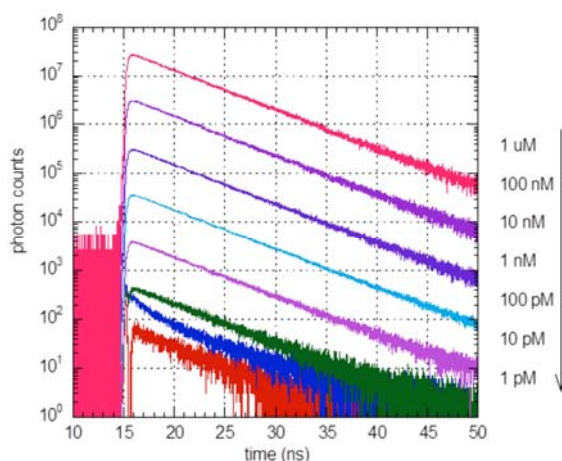
ていることがわかった。また、1 pM の濃度においても蛍光寿命が観測されており、定常光型と比べて感度が向上していることがわかった。なお、この計測感度は ppt レベルであり、非常に高い感度で標準分子の定量が可能であることを示している。



図Ⅲ. 2. 3-49 ピラニン水溶液の蛍光スペクトル



図Ⅲ. 2. 3-50 ピラニンにおける検量線



図Ⅲ. 2. 3-51 ピラニン水溶液における蛍光寿命測定結果

(4)陽電子消滅法による分離膜中の細孔と膜性能との相関

市販RO膜の阻止率および透過流速を評価した結果、RO膜の分離性能を評価する物質としては、今まで用いられているNaCl、2-プロパノールの他に、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素を用いて測定することがよいことがわかった。また、ほぼ同じ分子量をもつこれら非イオン性溶質分子に対する阻止率は、分離膜の種類に応じて有意差が観測された。ここでは、同系統の組成を持つ3種類の分離膜を選び、陽電子消滅法による細孔計測値と分離性能評価から求められた阻止率との相関について考察した。

上記5種類の溶質分子に対する阻止率を表Ⅲ.2.3-13にまとめた。ここで取り上げた3種の分離膜についても、NaCl、2-プロパノール、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素の順に阻止率が低くなることがわかる。

表Ⅲ.2.3-13 各溶質分子の阻止率(括弧内の数字は分子量を示す)

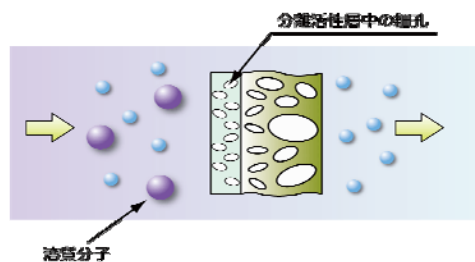
ID	操作圧力 [MPa]	阻止率 [%]				
		NaCl (58.0)	尿素 (60.1)	エチレングリコー ル (62.1)	1-プロパノール (60.1)	2-プロパノール (60.1)
M	1.5	99.5	49.8	64.7	74.3	91.1
J	1.0	74.6	7.8	18.2	18.3	36.5
L	1.5	62.3	6.1	15.5	14.1	23.9

次に、表Ⅲ.2.3-14に陽電子消滅寿命法により実験的に求められた細孔サイズを示した。分離活性層中の細孔を選択的に評価するため、低速陽電子消滅測定によるSパラメータおよび陽電子3光子消滅率の陽電子照射エネルギー依存性の結果から、寿命測定は、陽電子照射エネルギー1 keVの条件で行った。そして、陽電子寿命により見積もられた細孔半径Rから、球形近似により細孔体積 $V_f = 4/3 \pi R^3$ を算出した。

表Ⅲ.2.3-14 検討した3種類の分離膜の分離活性層中の陽電子寿命と細孔サイズ(陽電子照射エネルギーは1 keV、また、 $V_f = 4/3 \pi R^3$ である)

ID	寿命 [ns]	半径 R [nm]	V_f [nm ³]
M	1.31	0.211	0.0393
J	1.92	0.282	0.0939
L	1.99	0.285	0.0970

陽電子寿命から見積もられた分離活性層中の平均細孔サイズは、L>J>M の順に小さくなり、その範囲は細孔体積に換算して、0.039 nm³ から 0.097 nm³ の範囲であることがわかった。



図Ⅲ. 2. 3-52 分離膜による溶質分子の分離イメージ

高分子系分離膜による溶質分

子の分離機構は、現状では概して、「溶解拡散モデル」もしくは「分子ふるいモデル」の二つの理論モデルのいずれかに基づいて説明されており、何れのモデルにおいても、溶質分子と分離膜活性層の「分子の通り道＝細孔」の有効な大きさ同士を比較することにより、阻止率もしくは透過流速といった巨視的な分離性能を予想している(図Ⅲ. 2. 3-52)。しかしながら、現時点では陽電子消滅法により実験的に得られた分離膜中の細孔の大きさと、各モデルで仮定されている「細孔」との厳密な比較は難しい。よって、分離機構を実験的に説明するためのモデルを確立するための第一歩として、ここでは、溶質分子の見かけの大きさ、陽電子寿命による細孔サイズ、および、分離性能を単純に比較することにより、陽電子消滅法によって評価された細孔が、どのように分離膜の分子分離過程を反映しているかを検討した。

表Ⅲ. 2. 3-15には、阻止率を評価するために用いた4種類の非イオン性溶質分子のバルク密度 ρ 、および、その密度から算出した分子1個あたりの大きさ(V_m)を示した。なお、 V_m [nm³]は以下の式により算出した。

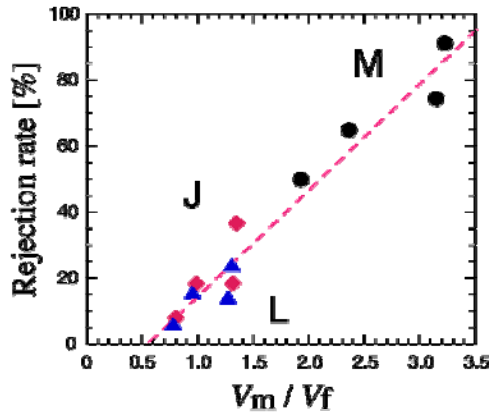
$$V_m = \frac{M_w}{N_A \rho}$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 ρ は密度である。

表Ⅲ. 2. 3-15 非イオン性溶質分子の各パラメータ

溶質分子	分子量 M_w [g/mol]	密度 ρ [g/cm ³]	分子サイズ V_m [nm ³]
尿素	60.1	1.32	0.076
エチレングリコール	62.1	1.11	0.093
1-プロパノール	60.1	0.80	0.124
2-プロパノール	60.1	0.79	0.127

そして、実験的に得られた細孔サイズ V_f と分子サイズ V_m の比 V_m/V_f に対する、各分離膜の阻止率を図Ⅲ. 2. 3-53 にプロットした。



図Ⅲ. 2. 3-53 阻止率に対する溶質分子と分離活性層の細孔のサイズ比の依存性

図Ⅲ. 2. 3-53の結果から、各分離膜における溶質分子に対する阻止率の V_m/V_f の依存性は、一つの相関で示されることがわかった。これにより、実験的に評価されたRO膜の細孔と溶質分子との相対サイズ比が阻止性能に重要であることが確認された。以上により、陽電子消滅法は分離膜の構造評価および分子透過機構の解析に有用であることが示された。

さらに、分離活性層の分子構造が異なる別の系統の膜に関し、同様の検討を行った。阻止率を表Ⅲ. 2. 3-16にまとめた。表Ⅲ. 2. 3-13に示される膜と同様に、ここで取り上げた3種の分離膜についても、NaCl、2-プロパノール、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素の順に阻止率が低くなることがわかった。

表Ⅲ. 2. 3-16 各溶質分子の阻止率(括弧内の数字は分子量を示す)

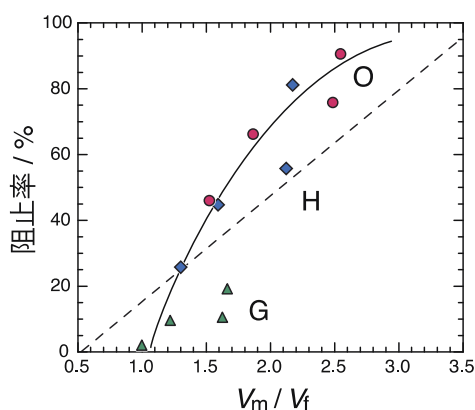
ID	操作圧力 [MPa]	阻止率 [%]				
		NaCl (58.0)	尿素 (60.1)	エチレングリコー ル (62.1)	1-プロパノール (60.1)	2-プロパノール (60.1)
O	1.5	96.8	46.2	66.4	76.0	90.8
H	0.7	94.5	25.9	44.9	55.9	81.3
G	0.7	48.9	2.2	9.7	10.7	19.4

次に、表Ⅲ. 2. 3-17 に陽電子消滅寿命法により実験的に求められた細孔サイズを示した。

表Ⅲ. 2. 3-17 検討した3種類の分離膜の分離活性層中の陽電子寿命と細孔サイズ(陽電子照射エネルギーは1.0 keV、また、 $V_f = 4/3 \pi R^3$ である)

ID	寿命 [ns]	半径 R [nm]	V_f [nm ³]
O	1.48	0.229	0.0503
H	1.57	0.241	0.0586
G	1.76	0.263	0.0762

陽電子寿命から見積もられた分離活性層中の平均細孔サイズは、 $G > H > O$ の順に小さくなり、その範囲は細孔体積に換算して、0.050 nm³から0.076 nm³の範囲であり、先ほどの表Ⅲ. 2. 3-14と比較して、細孔サイズが異なることがわかった。そこで、先ほどと同様に、得られた分子サイズ V_m と $E = 1.0$ keVにおける寿命から見積もられた V_f との比 V_m/V_f を阻止率と比較した結果を図Ⅲ. 2. 3-54に示す。阻止率の V_m/V_f の間には一定の相関があることが確認でき、本分離膜試料間の比較においても陽電子寿命で評価された空孔構造が分子透過機構に重要な役割をもつことが示唆された。また、図Ⅲ. 2. 3-54には、図Ⅲ. 2. 3-53に示した構造の異なる分離膜で得られた相関を破線で示した。分離膜M、J、Lで得た相関の傾きが急であるとともに、二つの相関は同じ溶質化合物で得られたことから、分離膜G、H、Oでは平均空孔サイズが大きくても分子が透過しにくいことを意味している。仮に溶質分子の透過が高分子マトリックスとの相互分子拡散に依存する場合、本膜試料の方が高分子鎖の運動性が低いことが推察される。以上から、本プロットを適用することによって、分離活性層中の微視構造に依存した溶質透過機構を推察し、比較できることが示唆された。



図Ⅲ. 2. 3-54 阻止率に対する溶質分子と分離活性層の細孔のサイズ比の依存性

(5)まとめ

海水淡水化用RO膜、及び、RO膜による純水及び各種溶質を含む水溶液における分離性能測定を行い、以下の結果を得た。

- ①純水の膜透過流束の経時変化から、膜の圧密化による膜透過流束の現象が観察され、その影響が膜の種類により、異なることがわかった。
- ②NaCl の阻止率について、連続式膜試験装置による平膜試験結果と各メーカーのカタログ値を比較した場合、ほぼ同等の阻止率を得た。
- ③RO膜の分離性能を評価する物質としては、今まで用いられている NaCl、2-プロパノールの他に、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素を入れて測定することがよいことがわかった。
- ④膜性能の耐塩素性評価方法の検討を行った。分離膜の劣化を評価する一つの手法として、「走査型電子顕微鏡を用いた高分子分離膜の低加速電圧による高倍率画像評価技術」を確立することができた。
- ⑤蛍光性分子を標準物質として用いる事で ppt レベルまでの超高感度計測が可能になった。
- ⑥低速陽電子消滅法によるRO膜の細孔と溶質分子との相対サイズ比が阻止性能に重要な役割をもつことを実験的に明らかにした。RO膜の表面近傍の積層構造、化学構造、及び、分離活性層の細孔サイズ評価への低速陽電子消滅法の有効性が示された。

2.3.3 RO膜及びNF膜の性能試験方法に関する標準化に向けた試験研究

RO膜及びNF膜の性能試験方法に関する標準化に向けた試験研究のために、(1)膜の性能評価、(2)膜洗浄方法、(3)耐塩素性試験、(4)リサイクルシステムでの問題となる物質に関して文献及び特許検索を行うとともに、膜メーカー及びエンジニアリングメーカーへのヒアリング調査を実施し、基礎資料を収集し、それらを整理し、まとめた。

(1)膜の性能評価方法

まず、日本工業規格 (JIS)について調査した。JIS では、K3805 逆浸透膜エレメント及びモジュールの性能試験方法として規定されており、溶質としてはNaCl、MgSO₄及び2-プロパノールが規定されている。近年、排水の再利用あるいは硬度成分などの特定成分の除去に使用されるNF膜については規定がなく、NF膜に関する規定が必要であり、標準化に向けてはNF膜に関する規定を整備すべきと考えられる。

次いで、各国の試験方法を調査した結果、米国材料試験協会規格 (ASTM D4191-82、D4194-03) のみが検索された。D4191-82 と D4194-03 の主な相違点は、D9141-03 にNF膜の試験が追加されたことである。溶質としては、NaCl、MgSO₄、CaCl₂ が規定されているが、排水の再利用を考えると、再利用の際に問題となるような溶質を加えるべきと考えられる。また、本開発プロジェクトで目指している陽電子消滅法による細孔計測をベースとする標準化を考える場合には、ASTM に規定された塩のみでは不十分で、アルコール、中性物質等を溶質として選定する必要があると考えられた。

文献検索の結果、RO膜については、淡水化用途が中心であり NaCl 以外の特別な性能評価よりも、性能比較、解析またはシミュレーションプログラムが主なものであった。一方NF膜は、その用途が淡水化よりも排水再利用、特殊成分除去等広範囲にわたっており性能評価もそれらの用途によって大きく異なっている。膜性能の評価に関する統一的方法は見当たらなかった。

膜メーカー (4社)、エンジニアリングメーカー (6社) へのヒアリングの結果、以下のことが明らかになった。

- ①膜メーカーは、評価手法を独自に定めて実施している。
- ②エンジニアリングメーカーでは、評価手法を定めていない所もあった。
- ③試験条件については、各社とも独自の試験液条件、試験圧力、試験時間を定めているほか、エンジニアリングメーカーでは、実液試験のみ行っているところもあることが判明した。

以上の調査の結果から、標準化に向けて以下の検討が必要であることが分かった。

- ①JIS、ASTM で定められている物質以外に評価物質に追加する候補として、イオン性物質の他に、アルコール及び糖類等の中性物質、有機物質を選定し、既存膜での性能評価試験を行う。
- ②平膜による性能評価の試験方法については、海水淡水化用RO膜と低圧RO膜及び

NF膜では、性能特性が異なるので溶質濃度、運転圧力が異なる設定となる。

(2)膜の洗浄方法

RO膜等は使用するに従い、供給水中の無機及び有機の微量成分が濃縮に伴い、膜面、流路材（スペーサー）に付着蓄積し、膜性能の低下を招くことから、酸性溶液あるいはアルカリ性溶液で洗浄される。使用できる薬品は膜の材質によっても制限を受ける。ポリアミド系膜の洗浄方法を調査した結果、膜汚染物質が微生物の場合は、水酸化ナトリウムを主剤とした洗浄液が、金属酸化物の場合は、シュウ酸又は塩酸を主剤としたものが使用されている。

炭酸カルシウムの場合は、クエン酸又は EDTA（エチレンジアミン四酢酸）が、シリカスケールの場合は水酸化ナトリウムが主剤として使用されている。

また、有機物又は油の場合は LAS 系界面活性剤又は水酸化ナトリウムが使用され、洗浄液の pH を 10 以下に調整する必要がある。膜メーカーによっては、トリポリリン酸ソーダやドデシル硫酸ナトリウムなどが使用される場合がある。なお、基本的にはポリアミド膜は重合部分の結合を切断する酸化剤（次亜塩素酸ナトリウムなど）は使用出来ないことが特記されているケースもあった。

以上のことから、以下のことが明らかになった。

- ①膜付着物の成分によって、適切な洗浄剤を選び、膜メーカー等の推奨する濃度範囲で行う必要があることがわかった。
- ②ポリアミド膜は、酸化剤に弱いことから、酸化剤の混入が起らないよう留意する必要があることが判明した。

(3)耐塩素性試験方法

本研究開発で開発される新規の膜は、実用に耐えうる耐塩素性を有することとなっているために耐塩素性についても、その評価方法に関して調査を行った。

耐塩素性の評価については、浸積試験および循環試験が行われているほか、膜を構成する特性基（Amide 基、Urea 基、Calbo 基など）の塩素感受性指標（Chlorine Susceptibility Index ;CSI）をもとに予測した塩素耐性とポリアミドRO膜の長期間試験と一致することが報告されている。

一方、実際の塩素耐久性は、1 mg/l 程度の低濃度塩素の供給水が流下する条件での耐塩素性の評価であり、これを標準化試験とする場合、供給液の塩素濃度の制御に難しさがある。低濃度の塩素耐久性連続試験の結果と、浸積試験での結果から、標準化塩素接触溶質透過係数と純水透過係数が標準化塩素接触量に対し、比例関係があることが見いだされている。

長期の耐塩素性の精度を向上させるためには、より実用レベルでのモジュール規模での低濃度での流通試験方法が求められ、また、原水中、あるいは膜面に付着した促進物

質による影響も実用的には必要とされる。

以上の検討の結果から、以下のことが明らかになった。

- ①耐塩素性評価の試験方法としては、同一塩素濃度の試験液に浸漬時間を変えた対象膜に対して膜性能を測定する加速試験手法が、標準手法として最適であることが明らかになった。これにより、試験設備の簡略化、試験期間の短縮が図れる。
- ②実際に低濃度の塩素にさらされる耐塩素性は、原水中、あるいは膜面に付着した促進物質によっても、その耐久性は異なることから、この試験方法をおこなう場合は、膜の耐塩素性に影響する促進物質の存在にも留意した上で試験を行う必要があることが判明した。

(4)リサイクルシステムを設計する場合に問題となる物質の検討

近年、多くの水処理分野においては排水等の再利用用途が拡大しており、これらの処理システムにRO膜及びNF膜が使用されてきているので、これらのリサイクルシステムを設計する際に問題となりうる物質について検討を行った。

種々の原水と処理水の用途と膜の組み合わせは表Ⅲ.2.3-18のとおりであり、原水中の分離対象の問題物質は、表Ⅲ.2.3-19のとおりである。

また、NEDO 事業の省水型・環境調和型水循環プロジェクトにおける原水と対象物質についてまとめた結果を、表Ⅲ.2.3-20に示す。

表Ⅲ.2.3-18 種々の原水と処理水の用途と膜の組み合わせ

原水／用途	都市用水	工業用水			農業用水
	飲料水	プロセス用	発電用	超純水	
海水	RO	RO	RO	/	RO
かん水	RO, NF	RO, NF	RO, NF	/	RO
河川水	RO, NF	RO, NF	RO, NF	RO, NF	RO, NF
排水	RO, NF	RO, NF	RO, NF	/	RO, NF
純水	/	/	RO, NF	RO, NF	/

表Ⅲ. 2. 3-19 原水中の分離対象の問題となる物質

原水／用途	分離対象の問題となる物質
海水	Ca, Mg, B, Si
かん水 河川水 排水	化学物質の環境リスク評価からの問題物質（詳細評価の候補とされる物質） 化学物質排出移動量届け出制度（PRTR）から環境水中に排出量の多い物質 水道基準の農薬類、 農薬に係る届出外排出量の多い物質

表Ⅲ. 2. 3-20 省水型・環境調和型水循環プロジェクトにおける対象水と対象物質

事業	原水分類	対象物質	処理システム
難分解性化学物質分解	排水	ジオキサン	オゾン酸化 ＋生物処理
中国大都市周辺部における 省エネルギー・循環型水処理 事業	排水	有機物質	メタン発酵 ＋好気処理
中南米における水環境・水循環 事業	生活排水 工場廃水 農業排水	有機物質	未定
東南アジア地域での高濁度河 川水利用型浄水供給システム による水循環事業	高濁度河川 水	無機物質、 フッ素、ヒ素	セラミック膜 ろ過
中国唐山市の工業地域での水 循環システム事業	工業廃水 生活排水	有機物質	M B R + N F / R O

このように、環境中に排出される物質には、多くの有機物質があり、処理水の用途を考慮したリサイクルシステムを設計する際の問題物質としては、特定しにくい。

一方、環境に排出されている化学物質のうち、環境リスク評価の対象となっている化学物質が 269 種あり、このうち、環境水中における問題と考えられる 36 の化学物質、化学物質で、排水量が多く、環境水中に排出されて問題となる排出量の多い 7 物質、農薬については、届け出外で排出量の多い 14 の化学物質が問題物質の候補として考えられる。

処理水の用途を飲料水または飲料水の原水となる河川へ排出される環境水の利用との観点に立てば、環境に排出されている化学物質が分離対象となるが、

灌漑用水、工場用水、中水道用水に限れば、これらの化学物質の環境水中の濃度が低く、仮に阻止率が低くても、利用できると考えられる。

以上のことから、リサイクルシステムを設計する際の問題物質としては

- ①処理水の用途を第1条件として検討する必要があることがわかった。
- ②処理水の用途が、灌漑用水、工場用水等であれば、原水の環境水中の有害物質の濃度レベルが高くないと考えられることから、有害物質の阻止率が問題とされるケースはすくないと考えられる。
- ③処理水の用途が飲料水である場合には、水質基準項目に上げられる50項目と水質管理目標設定項目の27項目、102種類の農薬類について阻止率を検討する必要がある。

(5)まとめ

RO膜及びNF膜の性能試験方法を標準化する上で、性能試験方法に関して文献及び特許検索を行うとともに、膜メーカー及びエンジニアリングメーカーへのヒアリング調査を実施した。以下に本調査研究で得られた成果をまとめる。

- ①評価物質として追加する候補は、アルコール及び糖類等の中性物質、有機物質を選定する必要がある。
- ②低圧RO膜及びNF膜について、海水淡水化用RO膜と分離機構の違いがあることから、これらを加味した膜性能評価方法を検討する必要がある。
- ③処理水の用途を考慮したリサイクルシステムを設計する際の問題物質は、特定しにくいので、現状では、処理水ごとの膜性能試験を行う必要がある。
- ④処理水の用途が飲料水である場合には、水質基準項目等に指定されている物質について阻止率を検討する必要がある。
- ⑤RO膜及びNF膜の性能試験方法を標準化することを考えると、数種類のモデル物質の選定が必要と考えられる。

2.3.4 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

陽電子消滅法によるRO膜とNF膜の細孔を計測する手法を開発することを目的として、陽電子寿命の相対値で10%以下、かつ、照射エネルギーで0.2 keV以下の精度での計測技術を達成した。さらに、RO膜分離機能層の0.5 nmから1.0 nmのナノ細孔評価のための低速陽電子消滅法の校正技術基準を確立し、マニュアル化を行った。

また、RO膜及びNF膜の膜性能を各種測定条件での測定を行い、RO膜による評価手法を確立した。RO膜の評価物質としては、今まで用いられているNaCl、2-プロパノール他に、1-プロパノール、エチレングリコール、尿素を追加した。

市販高分子系複合膜の細孔サイズ及び溶質分離性能を比較し、相関があることを明らかにした。陽電子消滅法による細孔構造が分離特性を制御していることを世界で始めて実験的に示した。

高分子系複合膜の0.5 nmから10 nmの細孔評価のための陽電子消滅法の校正技術基準を確立するとともに、市販RO膜評価のための測定方法(細孔サイズ、膜の透過流速、溶質による阻止率、耐塩素性評価等)をマニュアル化した。

小型陽電子ビーム細孔測定装置及び膜評価用マニュアルを整備するとともに、ユーザーのためのRO膜、NF膜評価共同利用設備を構築することにより、本プロジェクトの開発膜試料を評価する体制を整えた。

以上のことから、中間目標、及び最終目標を達成した。

(2) 成果の意義

RO膜及びNF膜の分離性能は、それら膜表面近傍の分離活性層に存在する細孔構造に依存すると考えられている。革新的性能を有する新規分離膜の開発には、これら分子レベルの大きさをもつ細孔と分離性能との相関の解明し、分離膜合成における分子設計に役立てることが有効である。本テーマでは分離活性層中のナノメートルスケールの細孔を定量的に評価できる唯一の手法である陽電子消滅法による高信頼性細孔計測の要素技術の開発を行うとともに、それら成果を基に、RO膜のための校正技術基準を確立した。今後、本プロジェクトで開発する分離膜を用いて、検証する予定である。

RO膜など分離膜の細孔評価のための陽電子消滅方法の校正技術基準はこれまでにない細孔評価の標準技術基盤を提供することができ、分離膜の研究開発分野において信頼性の高い細孔評価技術の活用が可能となる。現状では分離膜中の細孔評価のための陽電子寿命測定 ISO規格などの標準は存在せず、膜開発技術者にとって初めて同測定方法を利用する際の大きなハードルとなっている。本プロジェクトで確立する校正技術基準に基づいた標準規格を制定し、専門外技術者への陽電子寿命測定法を普及促進することにより、革新的分離膜の開発加速が期待できるとともに新規開発膜の優位性を示すことが可能となる。

(3)知的財産権等の取得(および標準化の取組)

標準化を目指すという観点から、特許の出願は行っていない。

本プロジェクトにて確立した標準規格としての校正技術基準について、実証研究を行うことにより適用範囲や技術内容の妥当性を評価した上で課題を明らかにし、付加的な技術開発を行うとともに、ユーザーなどによる新規開発分離膜の細孔評価に対する適用試験を実施した上で、国際標準化に向けた指針を作成する。

(4)成果の普及

本研究の成果を基に、「Low-energy Positron Annihilation Study of Composite Reverse Osmosis Membranes」を国際誌 (Journal of Physics: Conference Series) 等に発表するとともに、学会等で発表を行った。(表Ⅲ. 2. 3-21 参照)

表Ⅲ. 2. 3-21 特許、論文、外部発表等の件数

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表 等)
	国内	外国	PCT*出願	査読付き	その他	
H21FY	0件	0件	0件	0件	0件	2件
H22FY	0件	0件	0件	1件	0件	4件
H23FY	0件	0件	0件	1件	0件	9件
H24FY	0件	0件	0件	3件	0件	15件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

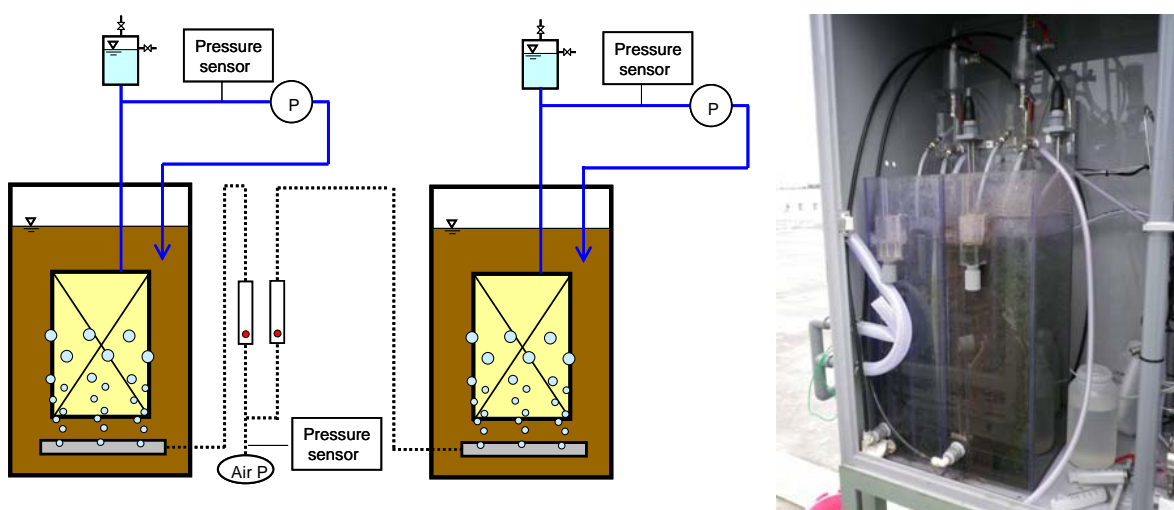
2) 省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発

2.4 担体添加型MBRシステムの開発

2.4.1 担体添加による膜分離条件の確立

(1) 膜面洗浄散気量制御方式の確立

図Ⅲ.2.4.1-1 に担体を添加したMBRにおける Flux 高速化の検討において用いた小型ろ過実験装置の構造模式図を示し、表Ⅲ.2.4.1-1 に本装置の仕様を示す。膜ろ過実験においては、ポンプによる吸引定量ろ過を行い、膜ろ過運転中の膜間差圧を圧力センサーで連続的に計測した。また、膜ろ過運転中の槽内の汚泥濃度 (MLSS) を一定とするため、膜ろ過水を槽内に戻すフローとした。担体添加条件における汚泥ろ過性能を検討するため、汚泥 MLSS 及び担体充填率をパラメーターとし、運転可能な Flux 範囲を実験的に評価した。従って、本実験ではファウリング物質の蓄積が殆ど無いと考えられることから、膜面洗浄についての機械的力学的な効果を評価する実験系となっている。



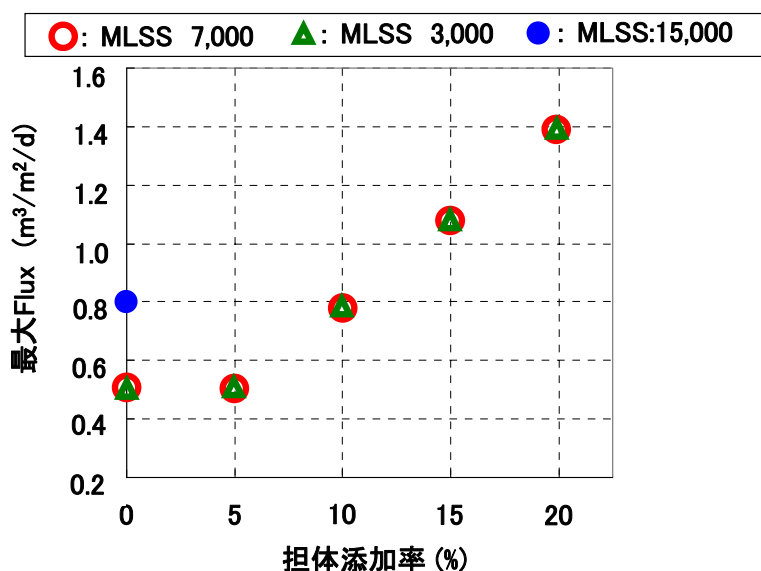
図Ⅲ.2.4.1-1 小型ろ過実験装置

表Ⅲ.2.4.1-1 小型ろ過実験装置の仕様

機器	仕様
実験装置槽形状	角槽型、255×110×700 ^H (mm)
ろ過ポンプ	最大流量 0.2L / min
膜面洗浄用散気ポンプ	最大風量 60L / min

従来型MBRの MLSS 運転範囲以下の汚泥濃度 (10,000mg/L 以下) 条件における担体添加の効果を示す結果として、図Ⅲ.2.4.1-2 に MLSS と担体添加率 (体積比率) が Flux に及ぼす影響を示す。担体充填率が高くなるに従い、運転可能な最大 Flux が増加

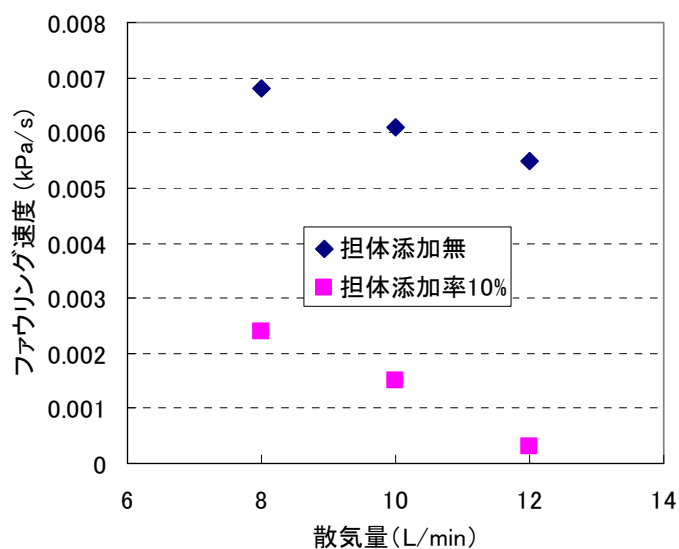
する傾向が示されている。また、担体添加型のろ過条件では、従来型MBRの運転条件範囲外である低汚泥濃度条件下においても担体添加率に伴って運転可能な最大 Flux が向上することが示された。本実験において、担体を添加しない従来型平膜方式における運転可能な最大 Flux に対し、担体を 10%以上添加することにより Flux が 1.3 倍以上増加することが確認された。また、低汚泥濃度条件（10,000mg/L 以下）においては高汚泥濃度条件（通常の平膜汚泥濃度）に比べ、担体無添加の場合の運転可能 Flux は低くなるが、担体添加率が 10%以上の条件では、高汚泥濃度条件（図Ⅲ.2.4.1-2 の 15000mg/L のプロット）における運転可能 Flux と同等以上の Flux を得ることが確認された。このことは、実際の下水処理運転において汚泥性情が悪化する場合においても、本方式MBRの運転安定性が高い可能性を示している。



図Ⅲ.2.4.1-2 MLSS と担体充填率が Flux に及ぼす影響

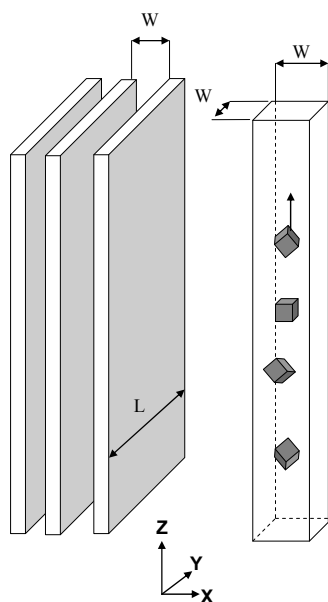
上記汚泥ろ過性能検討では、従来型平膜方式MBRが運転される汚泥濃度以下（10,000mg/L 以下）の条件において、担体体積充填率が 10%以上では Flux が 1.3 倍以上高速化する効果が示された。そこで、担体添加充填率が 10%の場合について、同一 Flux の条件で膜面洗浄散気量の低減効果について検討した。図Ⅲ.2.4.1-3 に、膜面洗浄散気量と、膜表面洗浄効果の指標の一つであるファウリング速度（（膜間差圧）の時間変化）の関係を、MLSS が 10,000 から 15,000mg/L の場合について示す。本実験系での膜面洗浄の定格流量は 12L/min であるが、担体を添加した場合には、3分の2以下の流量（8L/min）におけるファウリング速度は従来型条件のファウリング速度よりも十分に低い値を示している。このことから、従来方式での洗浄効果を得るために必要な散気量を 3分の2まで下げても十分効果があり、原理的には膜面洗浄散気量を 30%

以上削減できる可能性が示された。



図Ⅲ. 2. 4. 1-3 散気量とファウリング速度の関係

また、膜間流路と担体サイズの比について、膜面洗浄効果が最も高くなる条件について解析と実験による検討を行った。図Ⅲ. 2. 4. 1-4 に、膜間流路と担体のサイズ比に関する解析モデル模式図を示す。



図Ⅲ. 2. 4. 1-4 解析モデル模式図

ここでは、膜間流路の Y 方向（長幅方向）に一様に担体が分散していることを仮定する。また、X 方向（狭小幅方向）について、担体は 1 個のみ存在することを仮定する。

本解析モデルの説明にあたり、下記に各パラメーターの説明を示す。

J ・・・混相流（気相、液相、固体（担体））の混合容積流速、
 u_p ・・・固体（担体）の速度、 u_F ・・・混相流（気相、液相）の混合容積流速、
 α_p ・・・固体（担体）のボイド率、 d ・・・担体の一辺の径、
 $\Delta\rho$ ・・・気液二相流密度と担体の密度差、 Vol ・・・担体の体積
 g ・・・重力加速度、 ρ_L ・・・気液二相流密度、 A ・・・担体の投影面積
 C_D ・・・担体の抗力係数、 μ ・・・気液二相流の粘性
 d_e ・・・担体と等価体積球の直径（等価直径）、 W ・・・膜間流路幅（狭小幅）

式（１）から式（３）に、本解析モデルの基本構成式を示す。式（１）は、気相（気泡）、液相（汚泥）、及び固体（担体）の物質収支を示す保存式である。膜間流路内では、これら気相、液相、及び固体の湧き出しや吸い込みが存在しないことから、この物質収支式が一定となる。式（２）は、担体と流体（気液二相流体）との力の釣り合いを示す式である。ここで、気液二相流と固体の運動は定常状態であることを仮定している。

ここでは、担体の直径をそれと同体積球の直径を用いて等価直径を与える（式（３））。ここで担体は上述の通り一定量（一定添加率）になるように調整されている。また、液体についても、当該流路内にて一定流量で流れている。更に、散気装置から生成される気泡についても一定流量で散気されているので、これについても一定流量で流れている。当該流路内には、これら担体、液体、及び気体の吸い込みや湧き出しが存在しないことから物質量は保存されている。そこで、液体と気体の二相流体相についてこの混相流体（以下、液相と気相を混合流体として扱い、混相流体と称する）の流速を u_F とし、担体の速度を u_p とすると、担体のボイド率（断面積比率） α_p を用いて、物質収支の関係式が式（１）である。ここで、 J は担体と当該混相流体全体の体積フラックスであり、上記の通り一定流量で与えられるものであるから一定値をとる。

$$J = \alpha_p \cdot u_p + (1 - \alpha_p) \cdot u_F \quad (1)$$

$$\Delta\rho \cdot Vol \cdot g = \frac{1}{2} \rho_L \cdot A \cdot C_D \cdot (u_F - u_p)^2 \quad (2)$$

$$d_e = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \cdot d \quad (3)$$

次に、この式（１）と式（２）を連立させることで式（４）を得る。ここで、担体の抗力係数 C_D は Re 数の関数であるが、混相流体と担体の密度差は小さいので大きくなり、従って流速差も大きくないので Re 数は大きくなり、 Re 数に反比例する式で表される（層流と仮定できるため）。ここで Re 数は式（５）、抗力係数 C_D は式（６）で表される。式（６）中の係数 K は45程度の値で与えられる。以上、式（１）から式（６）

から、担体のドリフト速度を与える式（7）を得る。ここで、担体のボイド率（断面積比率） α_p は、その定義から式（8）で与えられるため、式（7）は式（9）に変形される。

$$u_p = u_F - \sqrt{\frac{2\Delta\rho \cdot Vol \cdot g}{\rho_L \cdot A \cdot C_D}} = \frac{J - \alpha_p \cdot u_p}{(1 - \alpha_p)} - \sqrt{\frac{2\Delta\rho \cdot Vol \cdot g}{\rho_L \cdot A \cdot C_D}} \quad (4)$$

$$Re = \frac{(u_F - u_p) \cdot d_e}{\nu} \quad (5)$$

$$C_D = \frac{K}{Re} \quad (6)$$

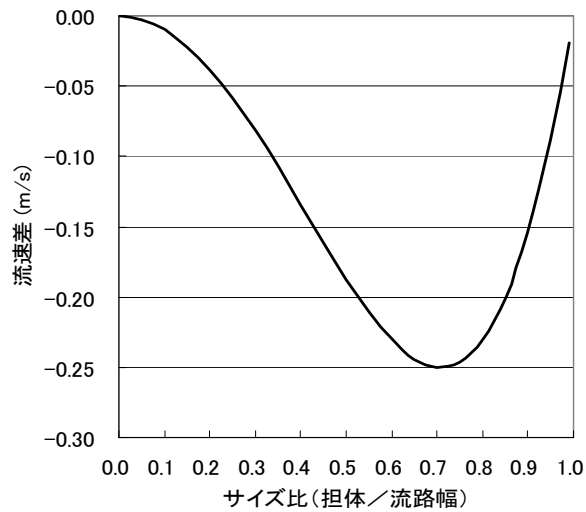
$$u_p - J = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho \cdot g}{\rho_L \cdot \nu \cdot K} \cdot (1 - \alpha_p) \cdot d_e^2 \quad (7)$$

$$\alpha_p = \left(\frac{d_e}{W}\right)^2 \quad (8)$$

$$u_p - J = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot W^2}{\rho_L \cdot \nu \cdot K} \cdot \left(1 - \left(\frac{d_e}{W}\right)^2\right) \cdot \left(\frac{d_e}{W}\right)^2 \quad (9)$$

式（9）に示した速度差が最大になる場合、担体周りの流れに関するレイノルズ数が最大になる。従って、その場合、担体に作用する抗力が最大となり、一様な分散性が高まると同時に、担体周りに効果的に渦を誘導することによってせん断応力を発生し易くなることから、膜面洗浄が効果的に実現されると考えられる。加えて、後述する通り、担体が長幅方向に一様に分散することで、流速とせん断応力が一様均等化し、膜面洗浄が向上すると推測される。その為、上記の速度差が最大になる条件では、担体に作用する抗力が最大化することから、当該一様分散性が極大化するものと考えられ、この効果によっても膜面洗浄性能が向上すると考えられる。

図Ⅲ. 2. 4. 1-5 に、サイズ比と担体と液相の流速差に関する計算結果を示す。



図Ⅲ. 2. 4. 1-5 サイズ比と流速差の関係

式（9）を微分することから極大値（図においては極小値を示す）は、式（10）に示す担体サイズと膜間流路幅の比において与えられる。図Ⅲ. 2. 4. 1-5 においても示されるように、当該サイズ比が 0.7 付近において極大化しており、この値が最適条件と考えられる。

$$\frac{d_p}{W} = \sqrt{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

非公開部分あり

更に、担体と同じ密度、大きさ、及び抵抗係数を有する固体粒子を加えた三相流解析（気泡、液体、担体）を行い、小型ろ過実験装置の膜間流路内の流動状態を計算した。式（11）から式（15）に本解析の基本構成式を示す。ここで、気泡と担体は連続相ではなく分散相として取り扱い、これらの運動は、式（11）に示す運動方程式を解くことにより Lagrange 的に求めた。これら二つの運動を解くため、実際の計算では二種類の運動方程式を用いているが、ここでは二つを一つにまとめて式（11）で示している。式（12-1）と式（12-2）に、それぞれ気泡の抗力係数と担体の抗力係数を示す。これらの抵抗係数は、式（13）で定義される気泡と担体のレイノルズ数の関数として表される。ここで、分散相の仮想質量係数 C_v は、気泡と担体はいずれも 0.5 の条件を与えた。

式(14)は流体の運動方程式であり、ここでは連続相として取り扱われる液相(汚泥)の運動方程式を示す。連続相である液相と、分散相である気泡と担体は相互作用する Two-Way Coupling の効果を取り入れている。液相から気泡と担体への作用は、式(11)中の右辺第1項の抗力により表現されている。また、気泡と担体が連続相へ反作用として作用する摩擦抗力は、式(14)の右辺第3項により表現されている。この相関摩擦抗力の影響は、式(15)で現される。ここで、分散相である気泡と担体の相互作用は小さいと考え、本解析モデルでは無視することとした。式(14)の解法に関しては、ここで取り扱う流れが乱流であることから、標準型の $k-\epsilon$ モデルを用いた。

$$(\rho_p + C_V \cdot \rho_w) \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \rho_w \cdot \frac{\pi \cdot D_p^2}{4} \cdot C_D \cdot |\vec{v} - \vec{u}| (\vec{v} - \vec{u}) + (\rho_w - \rho_p) \cdot \frac{\pi \cdot D_p^3}{6} \cdot g \quad (11)$$

$p \dots$ 気泡、または担体

気泡の抗力係数

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{3}{Re^{0.5}} + 0.94 \quad (12-1)$$

担体の抗力係数

$$C_D = \frac{45}{Re} + \frac{3}{Re^{0.5}} + 1 \quad (12-2)$$

$$Re = \frac{|\vec{v} - \vec{u}| \cdot D_p}{\nu} \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot \vec{u}_i) + \nabla (\rho \cdot \vec{u}_i \vec{u}_j) = -\nabla p + (\mu \cdot (\nabla \vec{u}_i + \nabla \vec{u}_i^T)) + \vec{F}_D \cdot Q \cdot \Delta t \quad (14)$$

$$\vec{F}_D = \frac{\mu}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \frac{18 \cdot C_D \cdot Re}{24} \cdot (\vec{u} - \vec{v}) \quad (15)$$

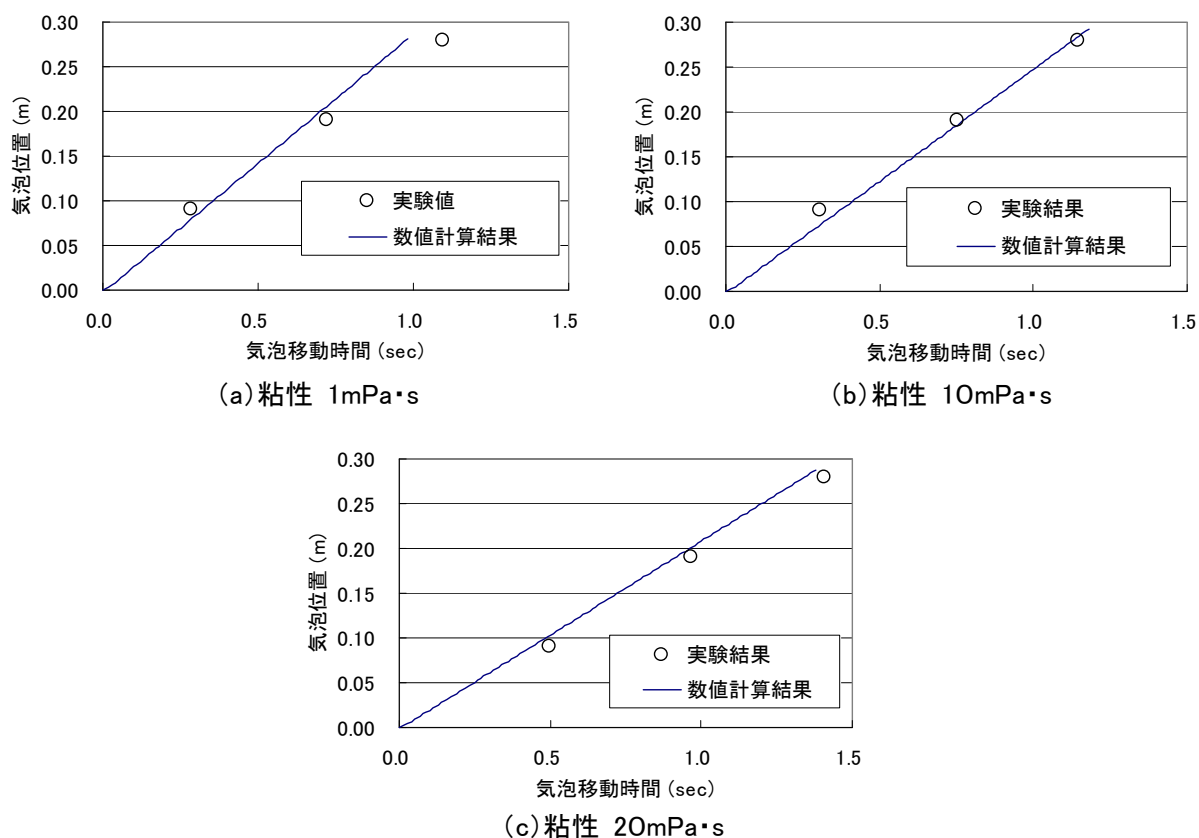
ここで、式(11)から式(15)中のパラメーターは下記の通りである。

$\rho_p \dots$ 担体もしくは気泡の密度、 $\rho_w \dots$ 液相密度、 $C_V \dots$ 仮想質量係数、
 $D_p \dots$ 担体もしくは気泡の径、 $C_D \dots$ 担体もしくは気泡の抵抗係数、
 $g \dots$ 重力加速度、 $\vec{v} \dots$ 担体もしくは気泡の速度、 $\vec{u} \dots$ 液相の流速、
 $Re \dots$ 担体もしくは気泡のレイノルズ数、 $p \dots$ 圧力、 $\mu \dots$ 液相の粘性係数
 $\vec{F}_D \dots$ 抗力、 $Q \dots$ 粒子(担体もしくは気泡)流量 [kg/m³],
 $\Delta t \dots$ シミュレーションでのタイムステップ

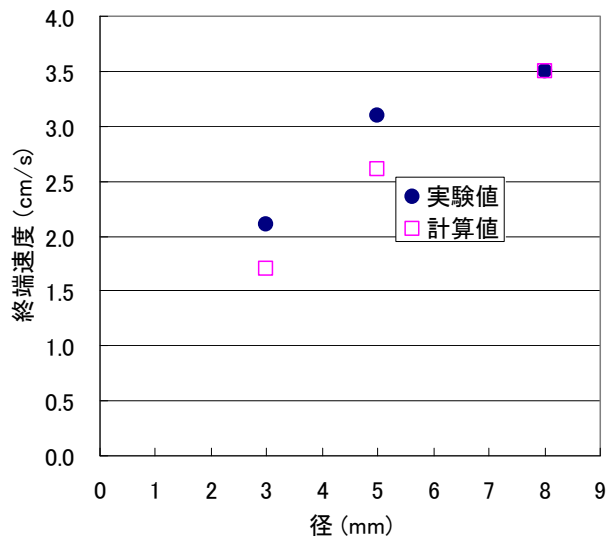
図III.2.4.1-8 に、気泡の抵抗係数の検証結果を示す。図には、静止流体中で上昇す

る気泡の終端速度の計測結果と、式(12-1)に与えた抵抗係数を用いて算出した上昇速度の計算結果を示し比較している。計測では、径が約6mmの気泡について粘性が異なる場合についての上昇速度を計測した。計算結果と計測結果との違いは殆どなく、式(12-1)に示した抵抗係数の妥当性を確認することができた。

図III.2.4.1-9に、担体の抵抗係数の検証結果を示す。図には、静止流体中で自然沈降する担体の終端速度の計測結果と、式(12-2)に与えた抵抗係数を用いて算出した沈降速度の計算結果を示し比較している。計測には、本研究開発で用いた包括固定化担体と同種類の立方体形状の担体でサイズの異なる担体を用いた。計算結果と計測結果との違いは殆どなく、式(12-2)に示した抵抗係数の妥当性を確認することができた。

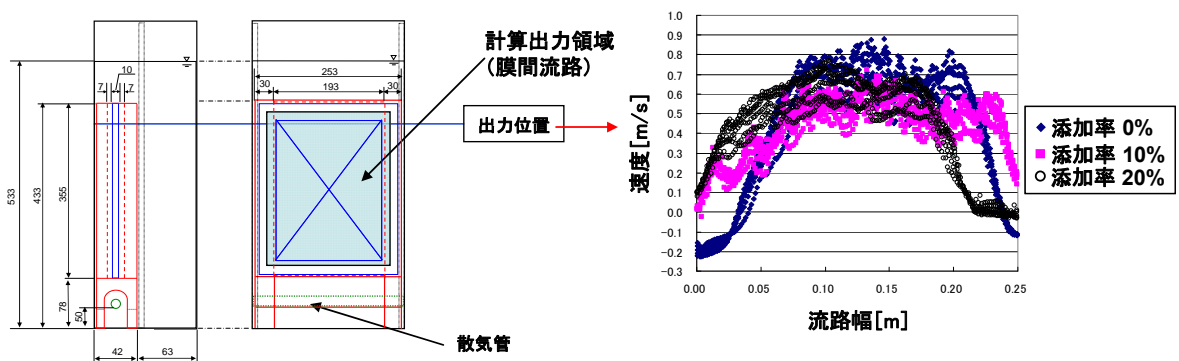


図III.2.4.1-8 気泡上昇速度の計算及び計測結果

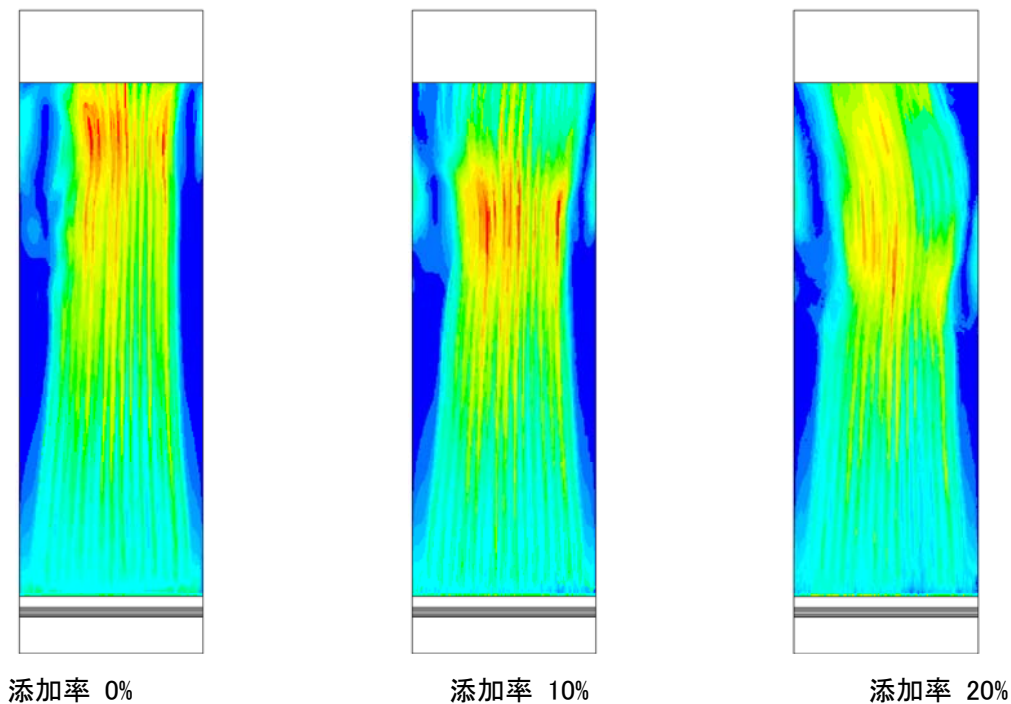


図Ⅲ. 2. 4. 1-9 担体沈降速度の計算及び計測結果

図Ⅲ. 2. 4. 1-10 に、出口部付近の流速強度の計算結果を示す。担体無添加条件では、膜の幅方向に関して流速が中央部に集中する傾向があるのに対し、担体添加条件では幅方向に関して広がる傾向が示されている。また、図Ⅲ. 2. 4. 1-11 に、同解析において得られた膜面上のせん断応力の主流方向成分についての強度分布の一例を示す。担体添加率がゼロの場合は、膜間流路の中央部にせん断応力が集中している傾向が認められる一方で、担体添加率が 10 及び 20% の場合については、該せん断力が幅方向に広がる傾向が認められた。本せん断応力分布の解析については非定常計算であることから時間プロファイルを検証中である。



図Ⅲ. 2. 4. 1-10 担体添加が流速分布に及ぼす影響

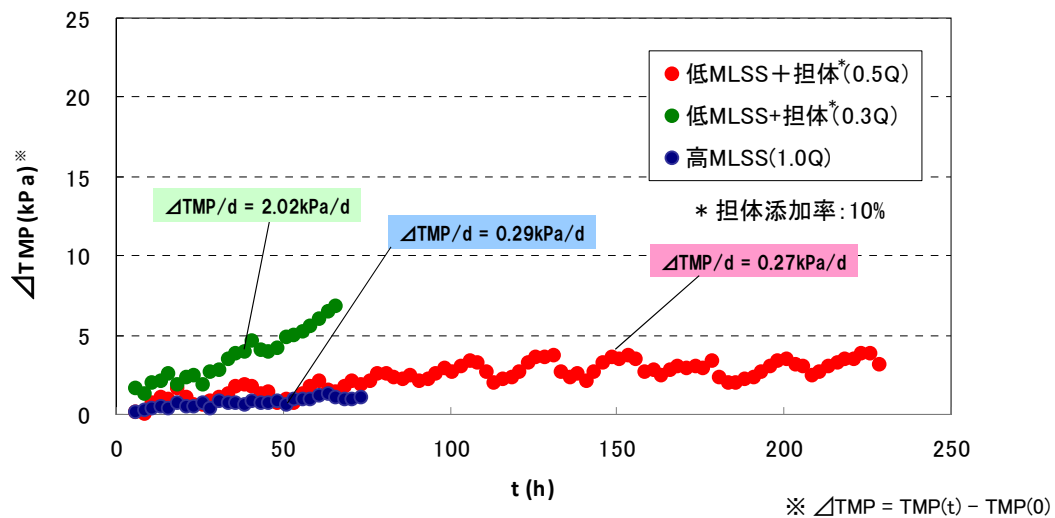


図Ⅲ. 2. 4. 1-11 担体添加がせん断応力分布に及ぼす影響

以上の結果から、担体は分散しながら移動する整流器の作用をすることで、流速やせん断応力をカスケード的に一様分散するものと推測される。即ち、膜面全面付近の流速とせん断が均等化され、膜面が洗浄され易くなるものと推測される。その際、担体と膜間流路のサイズ比が前述通り流速差が極大となる条件であれば、分散が最適化され一様に近くなり、洗浄効果を高めるものと推測される。この場合、担体添加により Flux が向上する他、散気量の低減が可能になると考えられる。これら上記の結果に基づいて、平成 2 2 年度はベンチスケール装置等の計製作を行った。平成 2 3 年度は、当該装置等を用いた研究を継続し、担体添加型 MBR の設計基準理論の構築を図る予定である。

本節の以下において、平成 2 3 年度中間評価以降の、膜面洗浄散気量制御方式の確立に関する検討内容と成果について述べる。

先ず、平成 2 3 年度のベンチスケール装置（後述の図Ⅲ. 2. 4. 1-30）を用いた検討内容を述べる。担体を添加した条件（容積充填率 10%）で実液処理運転を、後述の図Ⅲ. 2. 4-30 に示すベンチスケール装置で実施した。図Ⅲ. 2. 4-12 に、従来膜（旧（株）日立プラントテクノロジーが事業用として東レ（株）から購入している膜製品）を用いた場合について、前述の直交散気方式を用い Flux が $0.8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ の条件で散気量削減効果についての結果を示す（ $1Q$ は定格散気量、 $0.5Q$ は定格の 50%、 $0.3Q$ は 30%であることを示す）。本結果に示される通り、膜面洗浄散気量を 50%削減した場合でも安定運転が可能であることが示された。



図Ⅲ. 2. 4. 1-12 担体添加効果と散気削減評価

非公開部分あり

次に、担体添加による膜面洗浄効果のメカニズム解析についての内容と成果について述べる。図Ⅲ. 2. 4. 1-10 に示した膜間流路の流速主流方向成分、並びに図Ⅲ. 2. 4. 1-11 に示したせん断応力の分布の傾向については、時間経過によっても同様の膜間流路の水平幅方向へ均等化する当該傾向が認められた。そこで、他のパラメーターの空間分布についても、同様の特徴が得られるかどうかの確認を行った。本検討で選んだパラメーターは、速度勾配、渦度、並びにマイクロスケールの3つのパラメーターである。

膜間流路内の主流方向（上昇方向）に関する平均流速成分と、膜面上のせん断応力の当該方向成分についての評価では、当該流路内の主流方向成分が支配的であることを前提としている。しかしながら、流速は3成分の次元を持ち、せん断応力は対称テンソルであることから6成分を持ち、全ての成分の影響を考慮した一意的な評価は複雑かつ困難である。そこで、せん断応力については、せん断応力に比例する速度勾配のスカラ量的な代替パラメーターとして、式（16）に示す凝集工学で採用されているG値（速度勾配）を採用した。しかし、本研究で扱っている流動状態は、固体、気体、液体が混在する三相流であり乱流状態である。その為、式（16）の定義で用いている動粘性係数は適切ではなく、前述の液相の解析ソルバーの標準 $k-\epsilon$ モデルで用いている乱流粘性係数（式（17）（18））が望ましいと考えた。そこで、乱流エネルギーと乱流エネル

ギー散逸率を用いて速度勾配を式（19）で定義した。本検討では、式（19）で定義される速度勾配を用いて、担体添加の効果を評価した。

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (16)$$

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (17)$$

$$C_\mu = 0.09 \quad (18)$$

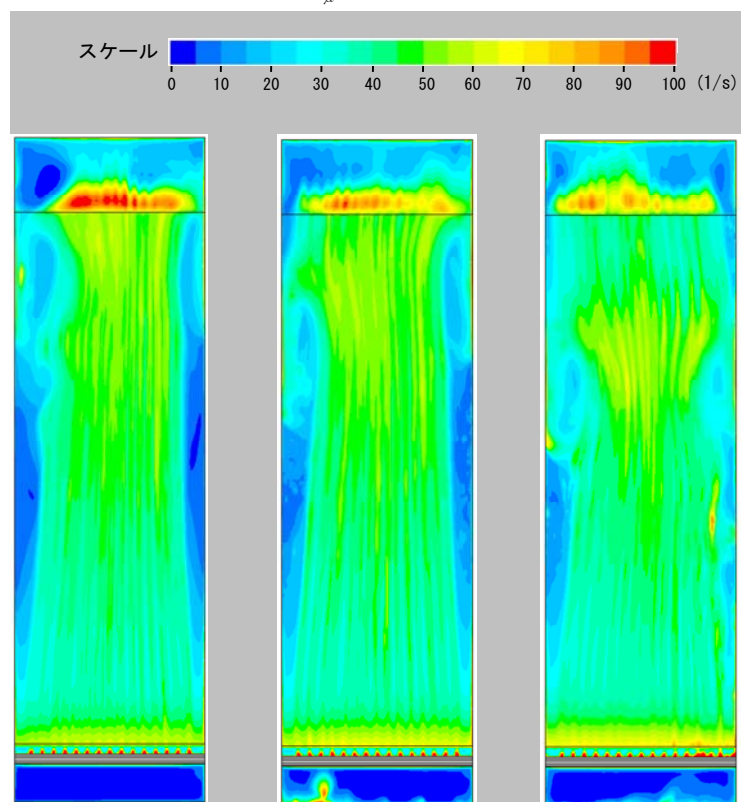
$$\frac{du}{dx} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu_t}} = \sqrt{C_\mu^{-1} \frac{\varepsilon^2}{k^2}} \quad (19)$$

ここで、式（16）から（19）中の記号は、以下の通りである。

G ・・・速度勾配（G値）（1/s）、 ε ・・・乱流エネルギー散逸率（ m^2/s^3 ）、

ν ・・・液相動粘性（ m^2/s ）、 ν_t ・・・乱流粘性（ m^2/s ）、

k ・・・乱流エネルギー（ m^2/s^2 ）、 C_μ ・・・乱流モデルの係数 0.09



図Ⅲ. 2. 4. 1-14 速度勾配の分布

担体が添加されない場合と担体を体積充填率として 10 または 20% 添加した場合について、速度勾配の分布に違いが出るか評価した。図Ⅲ. 2. 4. 1-14 に、各条件での速度勾

配の分布を示す。速度勾配の出力位置は、図Ⅲ.2.4.1-10の最右図の小型ろ過装置の膜表面全体を含む領域である。担体が無添加の場合、抵抗が低くなる膜エレメント間流路内の中央部に速度勾配が高い領域が生じる。これに対し、担体添加率を増やすに従い、紙面の幅方向に分散している傾向が確認できる。これは、流速とせん断応力主流方向成分の分布について確認したのと同様の傾向を示している。

非公開部分あり

処理システム全体のウイルス除去性能については、ベンチスケール装置の流入水および処理水を分析し評価を行った。ここでは、膜の薬液注入洗浄や運転条件の変更がウイルス除去率に与える影響を評価した。評価項目としては、エンテロウイルス、ノロウイルス、アデノウイルスの定量評価を実施した。そのうち、評価期間において検出濃度の高かったエンテロウイルスをウイルス除去率評価の対象に選定し、薬液注入洗浄、汚泥低濃度化、Flux並びに膜面洗浄散気量の設定変更が除去率に与える影響を評価した。

評価範囲においては薬剤注入や運転条件変更に伴う除去率への大きな影響は認められず、対数除去率 3Log 以上が維持されることを確認した。とりわけ、本システムの汚泥濃度低濃度化によるウイルス除去性能への影響は検討範囲 3,000mg/L 以上では認められなかった。

非公開部分あり

中間評価以降において、本研究開発では、流体シミュレーションによる解析で、膜分離装置、特に膜モジュール構造の装置設計と運転デザインに係わる手法の構築を引続き行った。流動状態は、液相の粘度と運転パラメーターである膜面洗浄散気量により決まる。そこで以下に、粘度と散気量が膜面洗浄に及ぼす影響について解析評価した結果について述べる。中間評価までにおいて、本プロジェクトで開発した散気管構造とユニット構造について、各膜エレメント間流路に気泡が等分配されることを確認していることから、当該装置を対象モデルとした。その為、今回の検討では、散気量を膜エレメント間流路の総断面積（当該流路断面積の総和）で除した気相線速度をパラメーターとし、該パラメーターと粘度が、該流路内の液相流速と膜面上のせん断応力の主流方向成分に及ぼす影響を解析評価した。本解析では、表Ⅲ.2.4.1-4 に示した計算条件から得られ

た計算結果を、運転パラメーターである膜面洗浄散気流量 Q_G を膜間流路の総断面積 A で除して定義される気相の見かけ速度 (式 (26)) により整理解析した。

$$J_G = \frac{Q_G}{A} \quad (26)$$

また、式 (26) から式 (37) の数式中に現れるパラメーターは、次の通りである。

J_G ・・・膜間流路内の気相線速度 (m/s)、 J_F ・・・膜間流路内の気相線速度 (m/s)、

α ・・・膜間流路内のボイド率 (-)、

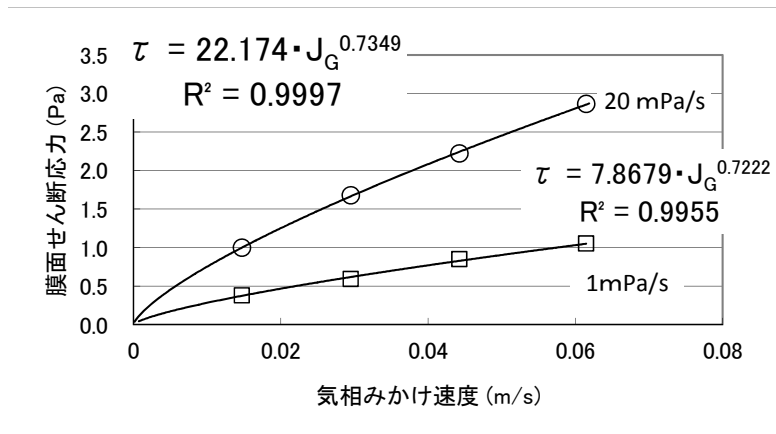
β ・・・膜間流路内のガスホールドアップ (-)、

τ ・・・膜面に作用するせん断応力 (Pa)、 μ ・・・液相の粘度 (mPa・s)

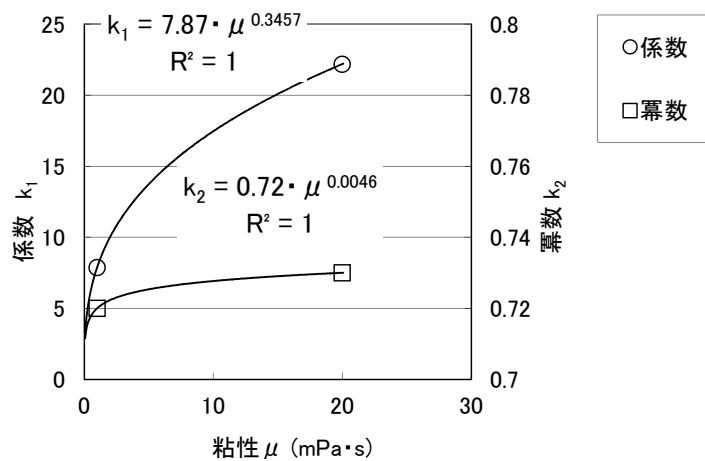
表Ⅲ. 2. 4. 1-4 エレメント間流路内の解析条件

No	粘度 (mPa・s)	散気量 (L/min)
1	1	30
2		60
3		90
4		125
5		190
6	20	30
7		60
8		90
9		125

図Ⅲ. 2. 4. 1-33 に、粘度が 1 及び 20mPa・s の場合について、気相見かけ速度とせん断応力の関係を示す。図中には、各々についての相関式と二乗相関係数を示している。いずれの条件についても高い相関で、せん断応力が気相見かけ速度の累乗で近似される。次に、図Ⅲ. 2. 4. 1-33 中に示した近似式の係数と冪数について、粘度との関係を図Ⅲ. 2. 4. 1-34 に示す。ここで、係数と冪数についての境界条件として、粘度がゼロの場合はゼロ、無限大の場合は無限大の境界条件を与えた。



図Ⅲ. 2. 4. 1-33 気相みかけ速度と膜面せん断応力の関係



図Ⅲ. 2. 4. 1-34 膜面せん断応力モデル式の係数と冪数に粘度が及ぼす影響

図Ⅲ. 2. 4. 1-34 に示される通り、粘度と係数と冪数については高い相関関係がある。以上の結果から、せん断応力は、次の式 (27) から (29) のように、気相の見かけ速度と粘度の関数として近似的に表現することができる。これらの式中のパラメーターである、気相みかけ速度 J_G と粘度 μ は、それぞれ m/s と $mPa \cdot s$ の次元を有する経験式である。以下、液相流速とボイド率についても、同様に次元を有するパラメーターを用いた経験式となることを注記しておく。

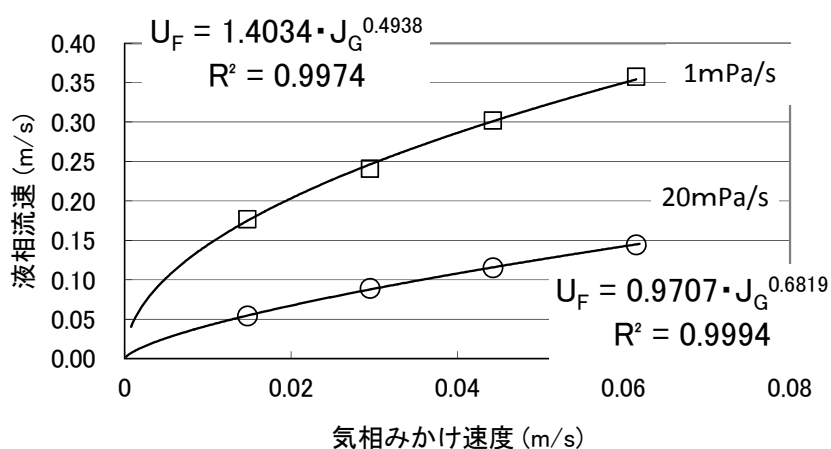
$$\tau = \tau(J_G, \mu) = k_1 \cdot J_G^{k_2} \quad (27)$$

$$k_1 = 7.87 \cdot \mu^{0.3457} \quad (28)$$

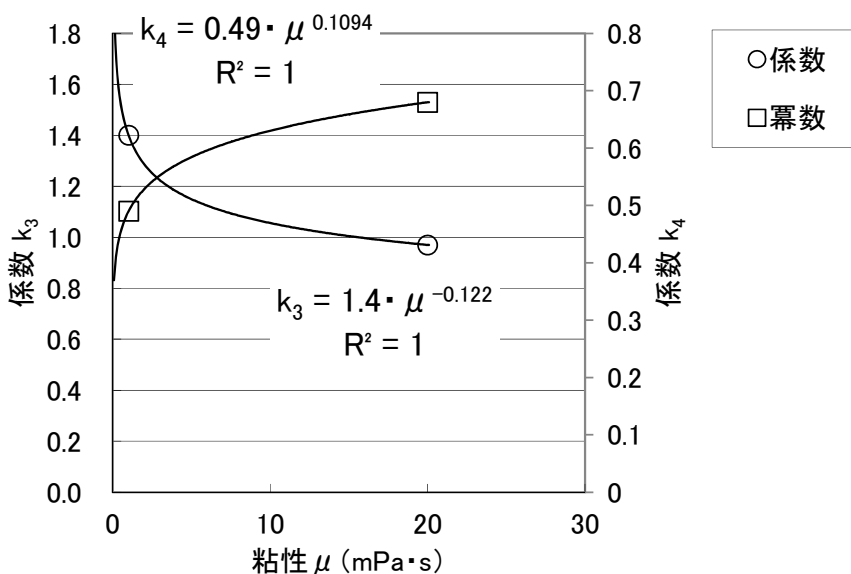
$$k_2 = 0.72 \cdot \mu^{0.0046} \quad (29)$$

図Ⅲ. 2. 4. 1-35 に、粘度が 1 及び 20mPa・s の場合について、気相見かけ速度と液相流速の関係を示す。図中には、各々についての相関式と二乗相関係数を示している。いずれの条件についても高い相関で、液相流速が気相見かけ速度の累乗で近似される。

次に、図Ⅲ. 2. 4. 1-35 中に示した近似式の係数と冪数について、粘度との関係を図Ⅲ. 2. 4. 1-36 に示す。ここで、係数と冪数についての境界条件として、粘度がゼロの場合はゼロ、無限大の場合は無限大の境界条件を与えた。図Ⅲ. 2. 4. 1-36 に示される通り、粘度と係数と冪数については高い相関関係があることから、液相流速は、次に示す式(30)から(32)のように、気相の見かけ速度と粘度の関数として近似的に表現することができる。



図Ⅲ. 2. 4. 1-35 気相みかけ速度と液相流速の関係



図Ⅲ. 2. 4. 1-36 液相流速モデル式の係数と冪数に粘度が及ぼす影響

$$U_F = U_F(J_G, \mu) = k_3 \cdot J_G^{k_4} \quad (30)$$

$$k_3 = 1.4 \cdot \mu^{-0.123} \quad (31)$$

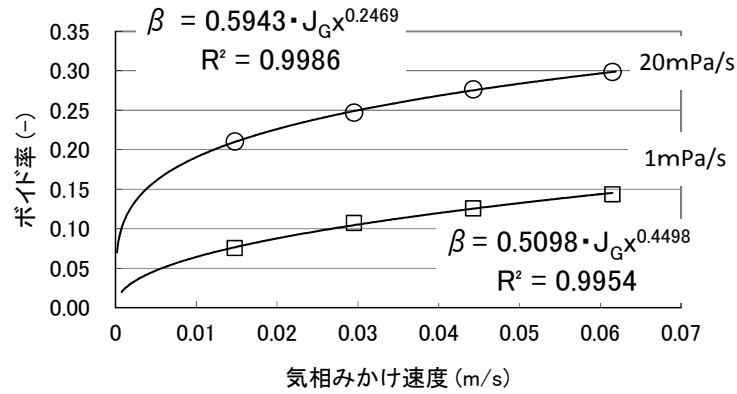
$$k_4 = 0.49 \cdot \mu^{0.109} \quad (32)$$

図Ⅲ.2.4.1-37 に、粘度が 1 及び 20mPa・s の場合について、気相見かけ速度とボイド率の関係を示す。ここで、本解析に用いた DPM ではボイド率を求めることができないことから、式(33)で定義されるガスホールドアップ β でボイド率を定義した。また、液相の見かけ速度 J_G は、モジュールと膜分離槽に挟まれた単相流の下降流分の平均流速により液相の循環流量を求め、この液相循環流量を膜間流路の総断面積で除して与えた。図中には、各々についての相関式と二乗相関係数を示している。いずれの条件についても高い相関で、液相流速が気相見かけ速度の累乗で近似される。一般的に気液二相流の上昇流においては、気相実速度 U_G と液相実速度 U_L の間に $U_G \geq U_L$ の関係があることから、(34)の関係に示される通り、ガスホールドアップ β は、ボイド率 α より高い値を示す。しかしながら、(3)項において、図Ⅲ.2.4.1-21 の気液二相流の可視化データを用いて説明した通り、膜エレメント間流路内を上昇する数 cm オーダーの大きさの気泡については、ボイド率とガスホールドアップが、ほぼ等しいと近似する仮定をおけることから、前記の通りガスホールドアップを用いたデータの整理・解析を行った。

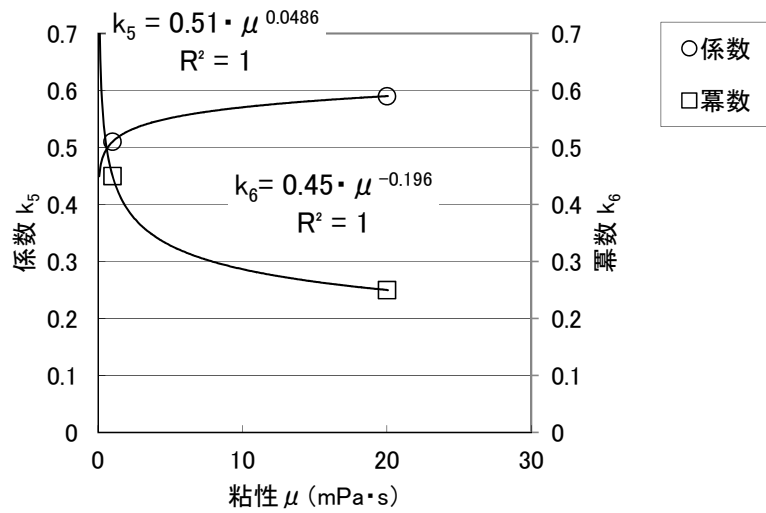
$$\beta = \frac{J_G}{J_G + J_F} \quad (33)$$

$$\beta = \frac{J_G}{J_G + J_F} = \frac{\alpha \cdot U_G}{\alpha \cdot U_G + (1 - \alpha) \cdot U_F} = \frac{\alpha}{\alpha_G + (1 - \alpha) \cdot \frac{U_F}{U_G}} \geq \alpha \quad (34)$$

次に、図Ⅲ.2.4.1-37 中に示した近似式の係数と冪数について、粘度との関係を図Ⅲ.2.4.1-38 に示す。ここで、係数の境界条件として、粘度がゼロの場合はゼロ、無限大の場合は無限大の境界条件を与えた。また、冪数の境界条件については、粘度がゼロの場合は無限大、無限大の場合はゼロ大で与えた。図Ⅲ.2.4.1-38 に示される通り、粘度と係数と冪数については高い相関関係があることから、ボイド率は、次の式(35)から(37)のように、気相の見かけ速度と粘度の関数として近似的に表現することができる。



図Ⅲ. 2. 4. 1-37 気相みかけ速度とボイド率の関係



図Ⅲ. 2. 4. 1-38 ボイド率モデル式の係数と冪数に粘度が及ぼす影響

$$\beta = \beta(J_G, \mu) = k_5 \cdot J_G^{k_6} \quad (35)$$

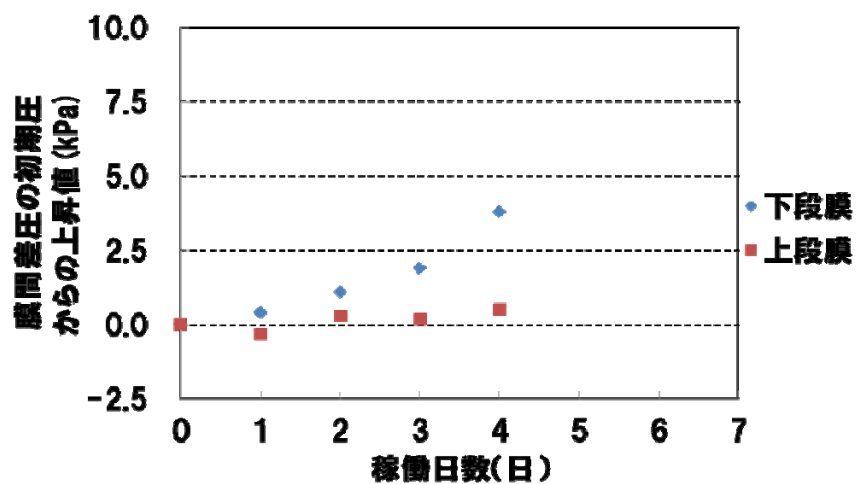
$$k_5 = 0.51 \cdot \mu^{0.049} \quad (36)$$

$$k_6 = 0.45 \cdot \mu^{-0.196} \quad (37)$$

非公開部分あり

大型下水処理場案件において適用が想定される膜ユニット段積み構造（1.5m 高さの膜ユニットを二段で構成）について、パイロット装置を用いた構造設計の課題抽出を試

みた検討内容について述べる。上下膜ユニット間の膜間差圧上昇の比較を行った結果、現行設計では上段の膜ユニットと比較して下段の膜間差圧上昇が顕著となる傾向が認められた（図Ⅲ.2.4.1-39）。



図Ⅲ.2.4.1-39 上段と下段の膜ユニットのろ過圧上昇傾向

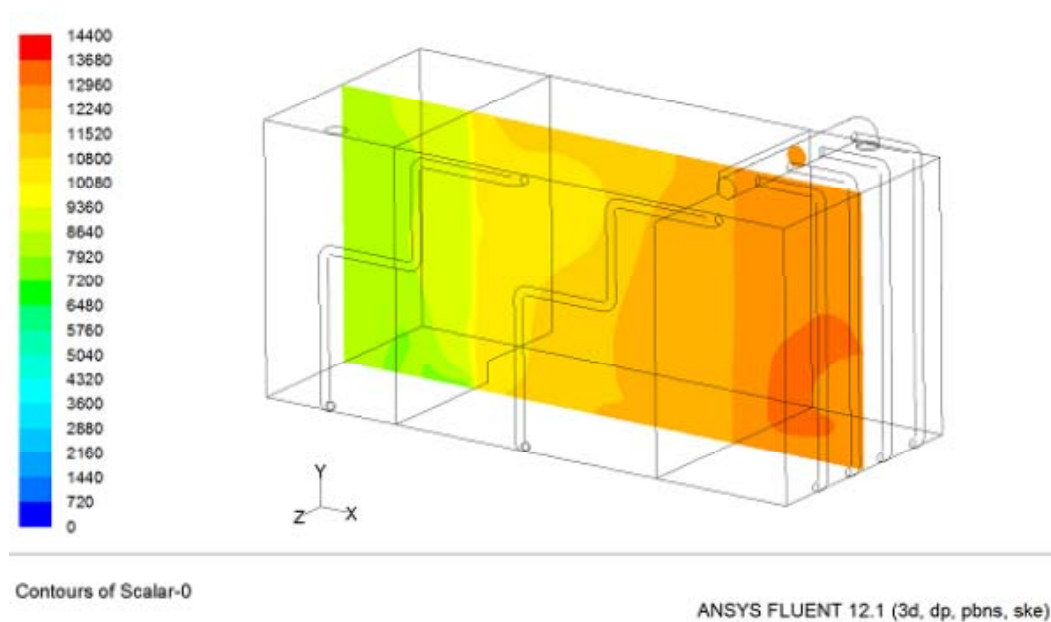
非公開部分あり



図Ⅲ. 2. 4. 1-69 パイロット試験装置の外観

以下に、パイロット試験装置を用いた実験評価について、CFDを用いた検討結果も含めて報告する。

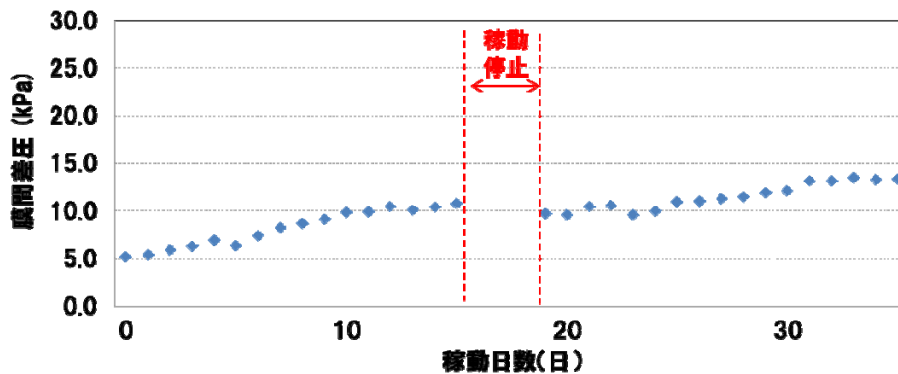
本パイロット装置の製作においては設計段階において、膜分離槽だけでなく生物反応槽（嫌気槽、無酸素槽、好気槽）も含めた、流体シミュレーションによる検討を行い、流体の短絡や死水部等の不具合箇所の有無について事前の検討を行った。本報告書では、その一例として生物反応槽についての検討結果を図Ⅲ. 2. 4. 1-70 に示す。本検討は、当該設計以前の段階で、ベンチスケール装置の設計において同様の手法について検証していたことから、本解析手法をパイロット装置の設計検討にも採用した。図Ⅲ. 2. 4. 1-70 は、該生物反応槽の下水の流入口から生物反応処理水の出口に至るまでの各位置における、液相が完全に置換される分布を示しており、出口境界の置換時間が反応槽内の液相が完全置換される時間、即ち滞留時間を示す。本生物反応槽の滞留時間の設計値（HRT、反応槽容積を処理流量で除した値）は 3.36 時間（約 12,000 秒）であるのに対し、本シミュレーションの結果も略 12,000 秒となっている。従って、短絡や死水部がなく、設計値の滞留時間が確保され、生物反応に必要な反応時間についても担保されることから、本反応槽構造をパイロット装置の生物反応槽として採用した。



図Ⅲ. 2. 4. 1-70 パイロット装置生物反応槽内の完全置換時間分布

パイロット装置を用いて、担体添加による膜面洗浄削減効果を検証した。ろ過運転に伴う、膜間差圧上昇の評価結果の一例を図Ⅲ. 2. 4. 1-71 に示す。汚泥濃度 7,000mg/L、膜面洗浄散気量 50%削減の条件においても担体を添加することにより、Flux0.6m/d で膜間差圧上昇を低く、安定な連続が可能であることが示され、小型ろ過装置、ベンチスケール装置を用いた実験的検討、およびCFDを用いた検討結果等から得られていた、本プロジェクトで開発した新型の散気管と担体添加による膜面洗浄の効率化を、本パイロット装置スケールで検証することができた。

非公開部分あり



図Ⅲ. 2. 4. 1-71 パイロット装置における膜間差圧上昇

表Ⅲ. 2. 4. 1-10 汚泥性状および担体添加条件

汚泥濃度 mg/L	7,000~9,300 (平均 8,000)
粘度 mPa・s	24~40 (平均 33)
担体添加率 %	10

更に、散気量削減を目的に、膜間流路内の散気気泡の上昇流速と液相の上昇流速の速度差をつけることで流れの乱れを促進する膜面洗浄散気方法の制御を検討した。具体的には、膜面洗浄散気を行う時間と停止する時間帯を設け、離散的に散気を行う。この際、散気を開始してから循環流が発達するまでの間の液相流速が上昇する過渡状態、そして散気停止時間中の膜間流路内の液相流速が駆動力を失うことにより次第に低下する過渡状態では、気泡自体の大きさや浮力により決まる上昇速度（ドリフト速度）は変わらないことから、液相との速度差が広がる。それにより、気泡の後流の乱れが大きくなり、膜面洗浄性能が向上することが期待される。本検討における膜間差圧上昇の評価結果を図 1. 3-5 に示す。汚泥濃度は 7,000mg/L 前後とし、Flux0.4m/d において膜面洗浄散気量を検討した。ここで示した比率は、散気運転時間を当該散気運転時間と停止時間の和で除した値である。従来の散気方法と比較して、流れの乱れを促進する散気方法を適用することで、従来の散気方法よりも少ない散気量で、従来散気方法を上回る洗浄効果が得られる見通しが得られ、最大で 75%の散気量削減効果（処理水量あたりの散気量 50%削減：従来比）を確認した。

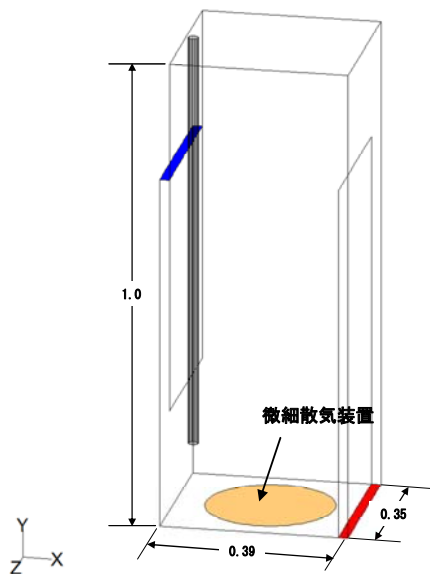
非公開部分あり

(5) 生物処理散気量制御方式の検討

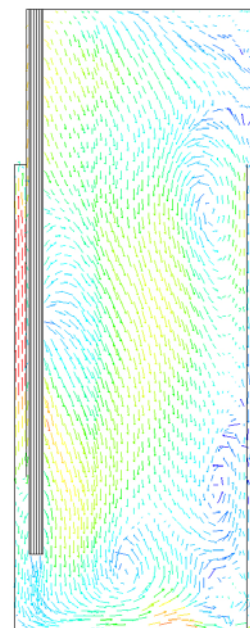
本研究開発の目的である散気量削減は、膜面洗浄散気と生物処理用散気（好気槽内の微細散気）である。本節では、生物処理散気の効率化検討に関し、流体力学的な評価検討内容について述べる。

本流体解析は、式（1.1）から式（1.6）に示したのと同様の気液二相流解析手法を用いた。生物処理反応槽では、酸素溶解効率を高める必要があることから、通常 2 から 3mm 程度の微細気泡を発生させている。本解析においては、気泡径として 3mm の条件を用いて計算を行った。

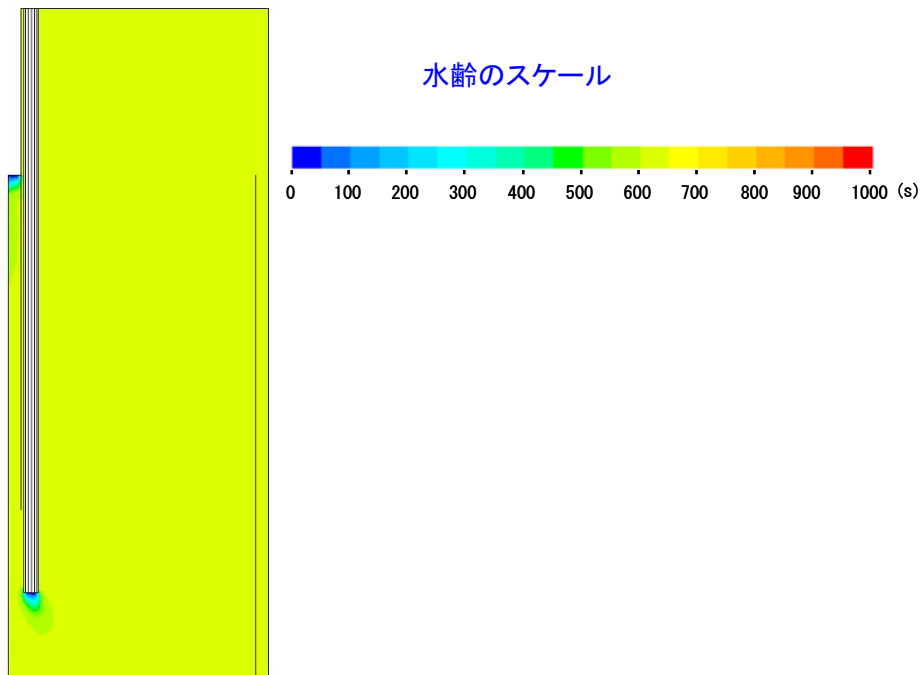
図Ⅲ.2.4.1-84 に本解析の対象モデルの模式図を示し、図Ⅲ.2.4.1-85 から図Ⅲ.2.4.1-87 に解析結果を示す。本解析では、ベンチスケール装置の好気槽についての検討結果を示す。本解析結果は、ベンチスケール装置の設計に適用した。図Ⅲ.2.4-85 は該反応槽内の流速分布（ベクトル図）、図Ⅲ.2.4.1-86 は当該反応槽内の液体が完全に置換される時間分布を示す水齢の解析結果、図Ⅲ.2.4.1-87 は槽内の乱流エネルギー散逸率である。図Ⅲ.2.4.1-85 においては、反応槽内に流体の短絡部が生じる状態は認められない。短絡の有無を確認する手法としては、このような定性的な手法の他に、滞留時間を定量的に評価する手法がある。通常、滞留時間の設計値は槽の容積を流量で除した水理的滞留時間が用いられるが、実際の槽内の流れ場プラグフローではなく、流れ場を考慮した滞留時間の算出が必要である。本研究では、槽内の液相が完全に置換される時間である水齢を滞留時間として定義した。その結果、好気槽の反応時間として定めた仕様値である 600 秒に対し、図Ⅲ.2.4.1-86 に示した結果では略 600 秒の値が得られた。このことから、対象とした解析モデルの槽構造の仕様をベンチスケール装置の構造設計仕様として選択した。



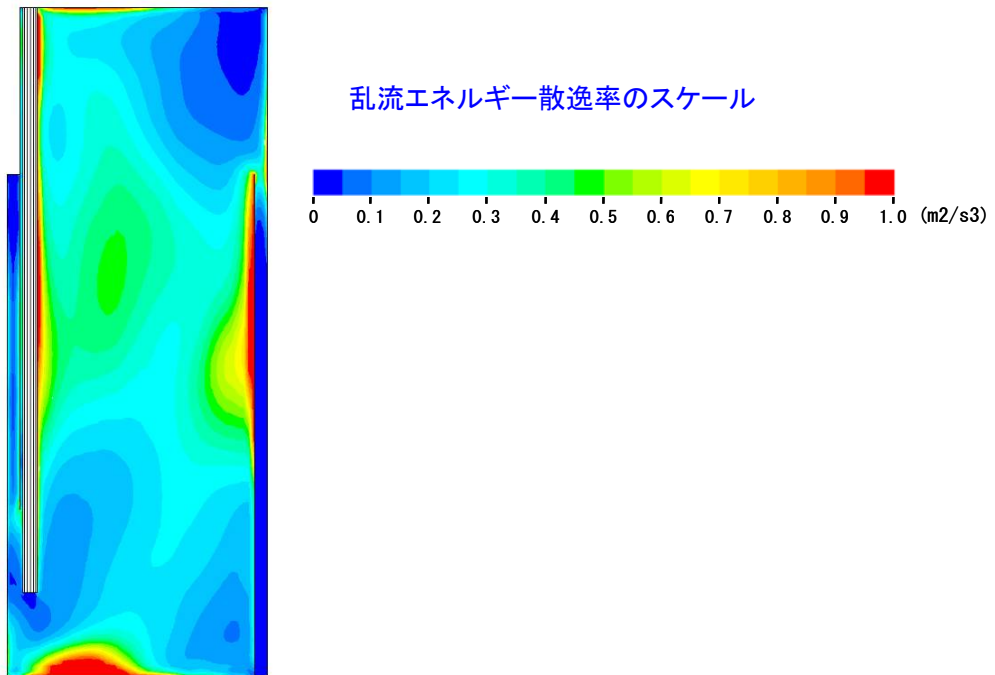
図Ⅲ.2.4.1-84 解析対象モデル



図Ⅲ.2.4.1-85 流れ場計算結果
(ベクトル図)



図Ⅲ. 2. 4. 1-86 水齢計算結果



図Ⅲ. 2. 4. 1-87 乱流エネルギー散逸率計算結果

酸素溶解効率の向上が、当該生物処理の散気効率化の方法である。本研究開発では、汚泥濃度の低減による酸素効率の向上を主たる手法として採用している。これに加え、酸素溶解効率の向上手法の一つとして流動状態による溶解効率向上についても検討して

いる。式(26)と式(27)に反応槽中の酸素溶解効率のモデル式を示す。式(27)は、反応槽内の微細散気装置から発生される気泡の溶解移動に関して一次反応を仮定したモデル式である。本式中の総括物質移動容量係数 k_L を式(27)で示す。式(27)を与えるにあたっては、式(28)に示すDankwertzの提唱する表面更新モデルを採用した。接触頻度 s は速度勾配であり、次元解析から乱流状態では速度勾配は乱流エネルギー散逸率 ε を用いて式(29)で与えられることがわかる。そこで、式(29)を式(28)に代入することにより、総括移動容量係数 k_L を式(27)で表した。

$$\frac{dC_I}{dt} = k_L a \cdot (C_S - C_I) \quad (26)$$

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.25} \quad (27)$$

$$k_L = \sqrt{D \cdot s} \quad (28)$$

$$s = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (29)$$

ここで、式(26)から式(27)中のパラメーターは次の通りである。

C_I ・・・反応槽内の酸素濃度、 C_S ・・・飽和酸素野独活、 a ・・・気泡の比表面積、

D ・・・拡散係数、 ρ_L ・・・液相密度、 μ_L ・・・液相粘性係数、 ν ・・・液相の動粘性、

ε ・・・乱流エネルギー散逸率、 k_L ・・・総括物質移動容量係数、

s ・・・接触頻度、 D ・・・気泡表面から液相への境膜内拡散係数、

この式が示す通り、乱流エネルギーの散逸率 ε は酸素溶解効率の向上を与える。その為、 ε を有る程度高い値にすると同時に、槽内に一様に分布させることが望ましい。図III.2.4.1-87の結果からは、乱流エネルギー散逸率 ε に関して著しい分布の差は認められず、比較的高い値で分布していると考えられる。但し、まだ当該パラメーターに関する一様性改善の余地はあり、今後反応槽の設計検討を加えることで更に溶解効率を向上させ、酸素溶解効率の向上と、それに従う生物処理散気量の低減を進めていく予定である。

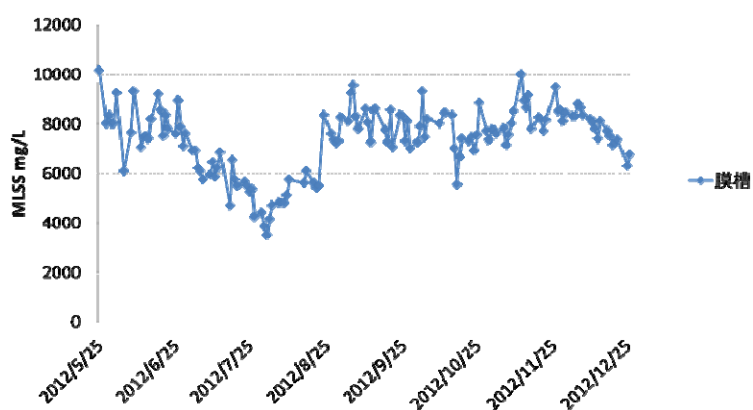
本流体解析による酸素溶解効率向上検討の実験的評価は、ベンチスケール装置を用いた実験により検証評価中である。本ベンチスケール装置を用いた実験では、MBRシステムとしての生物処理性能を評価分析し、本解析の精密化に適用し、担体添加型MBRシステムの設計基準理論の構築を行う。平成23年3月11日の震災以降、茨城県日立市の伊師浄化センターに設置しているベンチスケール装置の稼働は、試験設備の不具合、

並びに周辺インフラの罹災により停止中である。当該罹災状況が回復次第、該ベンチスケール装置を用いた評価実験を再開継続する。

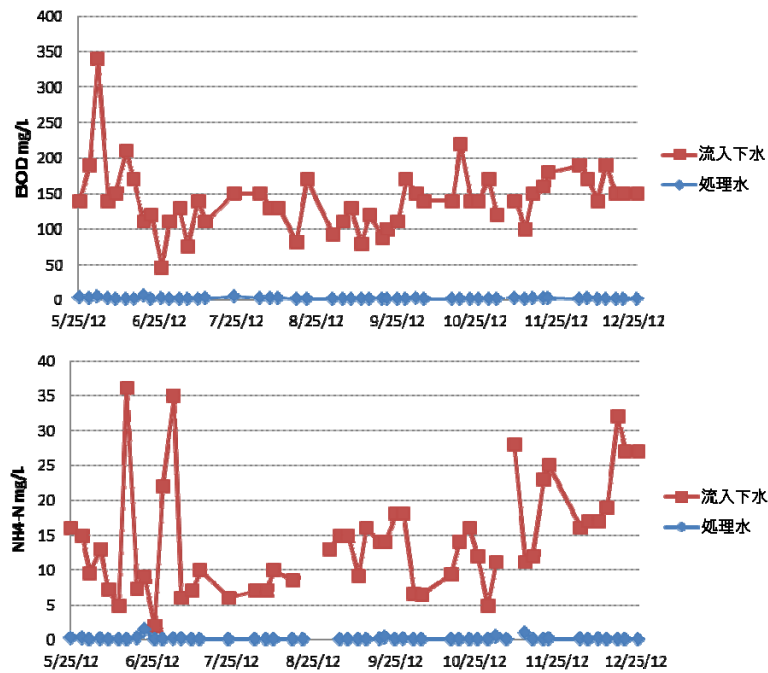
非公開部分あり

次に、中間評価以降の研究内容として、前（４）項の最後で触れた、パイロット試験装置の連続運転で得られた生物処理性能について述べる。運転条件は、前（４）項の表Ⅲ. 2. 4. 1-10 に示した通りである。

評価期間内では、BOD除去、硝化性能の低下は確認されず、汚泥濃度を7,000mg/L前後で運転した場合には生物処理性能は低下しないことを確認した。このことから、汚泥の低濃度化による酸素溶解効率の向上により、生物処理に必要な酸素供給に関わる散気量を削減可能となった。



図Ⅲ. 2. 4. 1-91 パイロット装置における汚泥 MLSS 濃度の推移



図Ⅲ. 2. 4. 1-92 パイロット装置における生物処理性能

なお、パイロットプラント装置では生物学的リン除去を目的に、膜型UCTプロセスを採用したが、流入原水中の溶解性BOD濃度が低く、計画処理水質を満足しなかった。このような流入下水水質でリンを除去する場合には凝集剤の添加が必要と考えられたが、本実証試験においては凝集剤添加が膜ろ過性能に与える影響を排除するため、凝集剤添加は実施しなかった。

非公開部分あり

以上までの検討結果を含め、パイロット装置(30m³/日)を用いた担体添加型MBRの実証試験において、Flux0.6m/d の条件で処理水 1m³ あたりの散気量(SAD)が 7.2 m³-air/m³(従来 9.0)となることを確認し、更に間欠散気による低 Flux (0.4m/d) 運転条件において、前記SADが 4.5 m³-air/m³となる見通しを得た。処理規模 20,000m³/日の下水処理場に、本開発のMBRシステムを適用した場合の試算結果を、表Ⅲ.2.4.1-22 に示す。

表Ⅲ.2.4.1-22 動力削減効果

	散気構造	担体	散気方式	Flux m ³ /(m ² ・d)	処理水量あたり SAD* m ³ -air/m ³	システム 動力 kWh/m ³
槽別置型生物処理散気制御	従来	—	連続	0.8	9.0	0.64
ベンチスケール装置**	本開発型直交散気	有	連続	0.8	4.5	—
Case1 パイロット装置 実証	本開発型直交散気	有	連続	0.6	7.2	0.33
Case2 パイロット装置 実証	本開発型直交散気	有	間欠	0.4	4.5	0.30

*SAD・・・処理水量あたりの膜面洗浄散気量

**ベンチスケール装置・・・ここでは、膜ユニット段積み想定 of 試算

これらの成果に加え、担体添加による汚泥の低濃度化による酸素溶解効率の向上効果により、生物処理に必要な酸素供給に関わる散気量を削減可能な見通しが得られ、さらにアンモニア負荷変動に応じた散気制御をすることで好気槽における送風量を 60%削減可能な評価結果を得た。その他、ブロー動力に次いで所要動力が大きい循環ポンプに

についても、前記の通り、弊社が開発したエアリフトポンプ適用による循環ポンプ動力85%削減が可能である。これら省エネ技術とパイロット装置における膜面洗浄散気量削減に関する実証値に基づく動力試算を行った結果、開発目標である処理水 1m³ あたりのシステム動力 0.42kWh 以下を達成可能な評価結果を得た。

当初は、上記の膜面洗浄と生物処理の散気量の低減に、高透水性の膜による高 Flux 化の効果を加えることで、目標値である処理水 1m³ あたりのシステム動力を 0.42kWh 以下にすることを目指していた。しかしながら、ウォータープラザ北九州・テストベッドでのパイロット装置の実証において、高 Flux における膜間差圧上昇速度が大きく、連続運転による評価試験が出来なかった。その一方で、低 Flux 運転条件であっても、膜面洗浄の散気を風量の強弱をつける間欠的な散気制御を行うことによって、大幅に膜面洗浄散気量の大幅な削減等によって前述の目標を達成することができた。

2.4.2 高耐久性 PVDF 平膜の開発

(1) 膜の課題抽出

本研究の低濃度汚泥+担体混合系においては、担体による膜の損傷や微生物等による膜の汚れ（ファウリング）が膜の課題であると考えられる。そこで、既存の PVDF 平膜（ブランク膜）や平成13年～17年にかけて実施した「ゼロエミッション対応型バイオリクター」の開発で得られた「低ファウリング PVDF 平膜」など数種類の膜を用いて、膜の課題の抽出を行うための実験を行った。

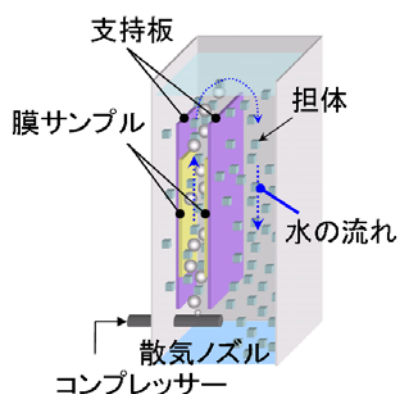
(担体接触実験)

① 実験方法

膜の課題を抽出するために、実担体を用いて膜の担体接触実験を日立プラントテクノロジーにて実施した。

装置仕様（図Ⅲ.2.4.2-1、図Ⅲ.2.4.2-2）

- ・ 槽容積：1.5L（100mm×50mm×300mm）
- ・ 支持板に膜（最大 80mm×150mm）を貼付
- ・ 支持板間隔 7mm
- ・ 槽側面からコンプレッサーで送風
- ・ 支持板間流路に送風することで上向流を与え、担体を膜に接触させる
- ・ 装置 1 機あたり、1 回の試験で 2 枚の膜が評価可能



図Ⅲ.2.4.2-1 装置概略図



図Ⅲ.2.4.2-2 装置写真

実験条件

- ・ 水道水に微生物を固定化していない担体（ゲル素材のみで固化）を添加
- ・ MLSS：8,250mg/L
- ・ 担体充填率：10%（水道水：担体=0.9L：0.1L）
- ・ 送風量一定
- ・ 実験室内（25-30℃）で実施

実験手順

1. ウェット状態のサンプル膜をカットして、支持板に貼付
2. 図のように実験装置に膜を設置
3. 送風開始（運転時間：48時間）
（この間、水位が一定になるように水をつぎたした）
4. 支持板から膜を切りだし、評価用のサンプルとした

評価膜

ブランク膜及びESB-001～013を、原料ポリマーの分子量、添加剤、濃度等の組成を変えて作製した。

②実験結果と考察

担体接触実験実施前後の各膜のPSt 阻止性能の変化率を表Ⅲ.2.4.2-1に示した。PSt 阻止性能の変化率は、全ての膜サンプルで、担体接触実験実施前後でほとんど差異がみられなかった。

各膜サンプルの中央部を5mm角に切り出しその範囲をSEMにて膜表面を観察したが、削れや欠点等は観察されなかった。

表Ⅲ.2.4.2-1 担体接触実験前後の性能評価結果

	ESB-1	ESB-2	ESB-3	ESB-6	ESB-7	ESB-9	ESB-10	ESB-11	ESB-12	ESB-13	ブランク膜
PSt 阻止性能 変化率 (-)	1.0	1.0	0.99	0.97	0.95	0.95	1.01	0.98	0.98	0.99	1.0

③結論

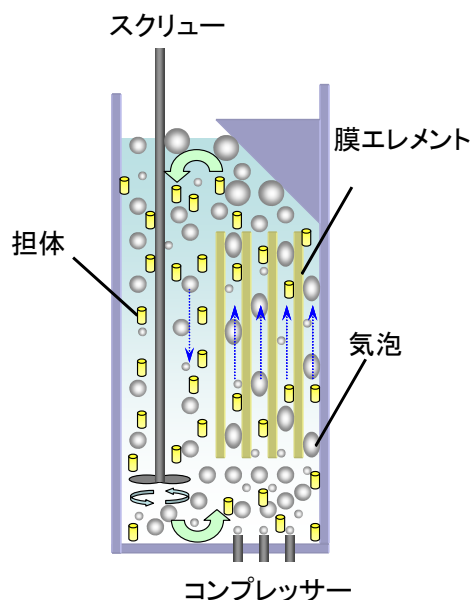
- ・ 担体による接触実験では、いずれの膜サンプルにおいても、PSt 阻止性能の変化率はほとんど同等であり、膜表面の削れ等も見られなかったことから、実担体を用いた48時間の実験では、耐久性の評価を行うのは困難であることが分かった。
- ・ 耐久性の評価を短時間で可能にするために、実担体でなく、より硬度が高い粒子を用

いて耐久性の評価を行う方法の検討を行った。

(2) 摩耗加速試験装置の作製

2.4.2(1)で行った、実担体を用いた 48 時間の担体接触実験では、担体との接触による膜面へのダメージがほとんど確認されなかったことから、実担体ではなく、より硬度の高い他の粒子を用いて、短時間で実験室にて膜の耐久性を評価することができる装置の作製を行った。装置仕様、使用する粒子、実験条件等について鋭意検討した結果、下記のような装置仕様、実験条件にて、粒子としては水槽内の循環も可能なポリスルホン穴開きペレットを用いることにより、短期間で耐久性を比較評価できる目処を得た。

実験装置の概略図を図Ⅲ.2.4.2-3 に、実験装置の写真を図Ⅲ.2.4.2-4 に示した。



図Ⅲ.2.4.2-3 摩耗加速試験装置概略図

図Ⅲ.2.4.2-4 摩耗加速試験装置写

真

評価膜

- ・ ブランク膜
- ・ E S B - 2 1 (低濃度ポリマー膜)
- ・ E S B - 2 2 (低粘度ポリマー膜)
- ・ E S B - 2 3 (高分子量ポリマー膜)

装置仕様

- ・ 槽容積 : 17.5L (247mm×140mm×510mm)
- ・ 支持板に膜 (最大 180mm×300mm) を貼付

- ・支持板間隔 3mm
- ・槽底面から送風
- ・支持板間流路への送風により上向流を与え、スクリーを回転させることにより粒子の循環を容易にする
- ・装置 1 機あたり、1 回の試験で 3 枚の膜が評価可能

実験条件

- ・ポリスルホン穴開きペレット (Φ2mm×2mm) (図Ⅲ.2.4.2-5) を添加
- ・粒子充填数：4000 個 (0.4vol%)
- ・送風量：25L/min
- ・スクリー回転速度：750rpm
- ・実験時間：7hr
- ・実験室内 (20-30℃) で実施



図Ⅲ.2.4.2-5 ポリスルホン穴開きペレット写真

実験手順

1. ドライ状態のサンプル膜をカットして、支持板に貼付
2. 図のように実験装置に膜を貼付した支持板を設置
3. 送風、スクリー回転開始
4. 支持板から膜を剥がし、評価用のサンプルとした

(3) 摩耗加速試験による耐久性評価

2.4.2(2)にて作製した摩耗加速試験装置を用いて、ブランク膜を含む、4種類の異なる耐久性を持つことが予想される膜の耐久性評価を行った。各膜サンプルについて、摩耗加速試験による膜面へのダメージを定量的に分析するために、摩耗加速試験実施前後の平均孔径と PSt 阻止性能の変化率を測定した。

なお、ブランク膜及び ESB-21～23 を原料ポリマーの分子量、添加剤、濃度等の組成を変えて作製した。

表Ⅲ.2.4.2-2 に、摩耗加速試験実施前後の各膜の平均孔径、PSt 阻止性能の変化率を示した。

表Ⅲ.2.4.2-2 摩耗加速試験前後の性能と表面構造

	ブランク膜	ESB-21	ESB-22	ESB-23
平均孔径(μm)	1.70	1.78	2.58	1.61
変化率(-)				
PSt阻止性能	0.93	0.92	0.83	0.99
変化率(-)				

E S B - 2 1 はブランク膜とほぼ同じような変化を示しており、ブランク膜と同程度の耐久性であることが分かった。E S B - 2 2 は平均孔径、PSt 阻止率の変化率が、ブランク膜よりも大きく、耐久性が低いことが分かった。E S B - 2 3 は、平均孔径、PSt 阻止率共に変化率が、ブランク膜よりも小さく、耐久性が高いことが分かった。即ち、膜の耐久性はE S B - 2 3 >ブランク膜≒E S B - 2 1 >E S B - 2 2 であることが分かった。

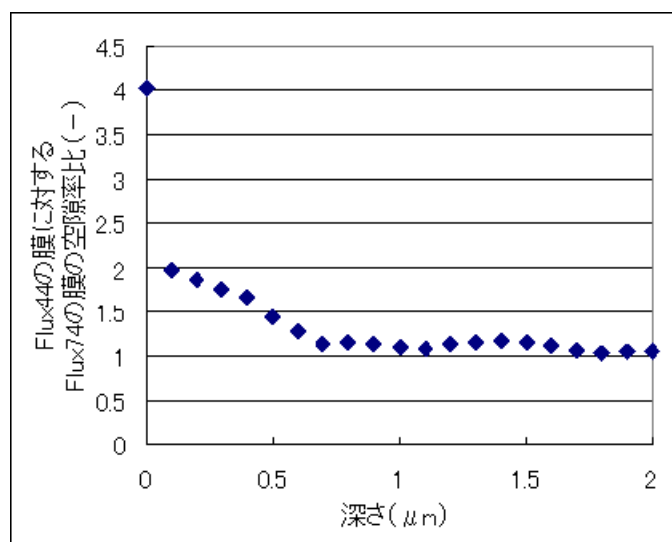
以上のように、摩耗加速試験装置を用いることにより、ブランク膜と対比して膜の耐久性の差異を比較評価することが可能であることが確認された。しかし、E S B - 2 3 は透水性が低く、耐久性と透水性を両立した膜の創出が必要である。

(4)透水性と耐久性両立への対応

①透水性と膜構造の関係説明

透水性と耐久性を両立させた膜の創出のため、透水性を支配する膜構造に関する知見を得るべく、表層部付近の膜断面画像を連続的に撮影することができる、収束イオンビームと走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) による観察を外注し、膜表層部付近の断面構造を観察した。撮影された画像の解析を行い、膜表層からの断面深さごとの空隙率を算出した。

純水透過係数が $44 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ の膜と純水透過係数が $74 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ の膜の解析を行ったところ、共に深さ $2 \mu\text{m}$ 以上では空隙率は大きく変化しないことが分かった。そこで、深さ $2 \mu\text{m}$ 未満の表層部における空隙率の変化を比較するため、両者の空隙率の比を算出した結果を、図Ⅲ. 2. 4. 2-6 (図中、純水透過係数を Flux と記載) に示した。



図Ⅲ. 2. 4. 2-6 膜表層部空隙率

純水透過係数の大きい膜の方が表層部付近に空隙がより多く存在しており、深さ $2\ \mu\text{m}$ 付近においても僅かに空隙率が高いことが確認された。したがって、純水透過係数の大きな膜の創出は、深さ $2\ \mu\text{m}$ 以下の空隙率を大きくすることにより可能であると言える。

一方、耐久性の面では表層部付近の空隙は少ない方が、耐久性はより高いものと考えられるため、透水性と耐久性を両立する膜の創出のためには、膜の最表層部の空隙率は低く、内部ではすぐに空隙率が大きくなるような構造を持つ膜を創出することで可能であると考えられる。

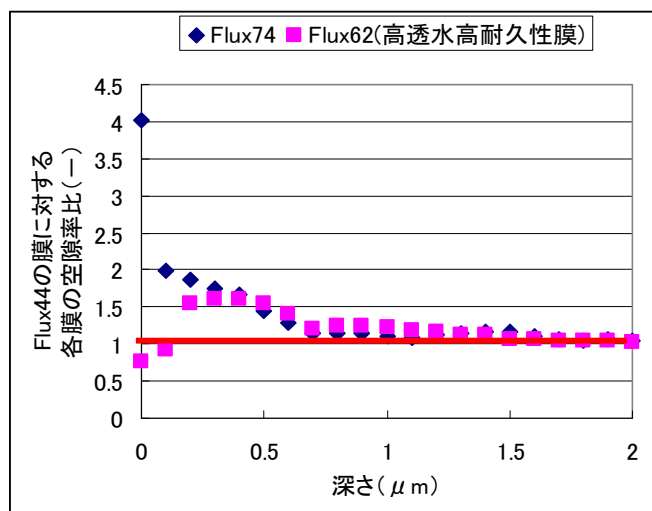
②製膜技術検討

高透水性と高耐久性を併せ持つ膜を作製するための製膜技術を、ベンチ製膜機を用いて検討を行い、ポリマー原液の組成変更によって、表膜の最表層部の空隙率は低く、内部ではすぐに空隙率が大きくなるような構造を持つ膜を作製した。作製した膜は、日立プラントテクノロジーの A4 サイズ程度の膜による小型ろ過試験装置を用いて、運転を行う予定である。

③高透水高耐久性膜の性能評価、構造観察

ベンチ製膜機により作製した膜の純水透過係数は $62 \times 10^{-9}\ \text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ であり、透水性の高い膜を創出することができた。また、2.4.2(2)で作製した摩耗加速試験装置を用いて摩耗加速試験を実施し、 $0.052\ \mu\text{m}$ の PSt 阻止率の測定を行った。その結果、摩耗加速試験実施前後の PSt 阻止率の変化率は、ブランク膜が 0.83 であるのに対して、この膜では 0.96 と、摩耗加速試験によるダメージが少なく、耐久性が高いことが分かった。

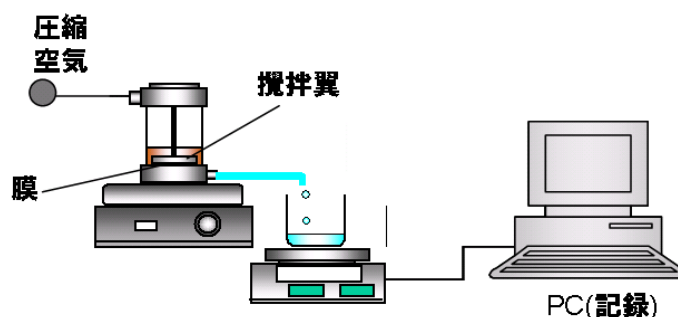
また、この膜について、FIB-SEM による膜表層部の断面構造の観察を外注した。撮影された画像を解析し、空隙率を算出した結果を図 III.2.4.2-6 に追加する形で、図 III.2.4.2-7 に示した。この高透水高耐久性膜では、最表層部付近の空隙率は低く、内部になると空隙率が急激に高くなっており、狙い通りの膜構造を実現することができていることが確認された。



図Ⅲ. 2. 4. 2-7 膜表層部空隙率

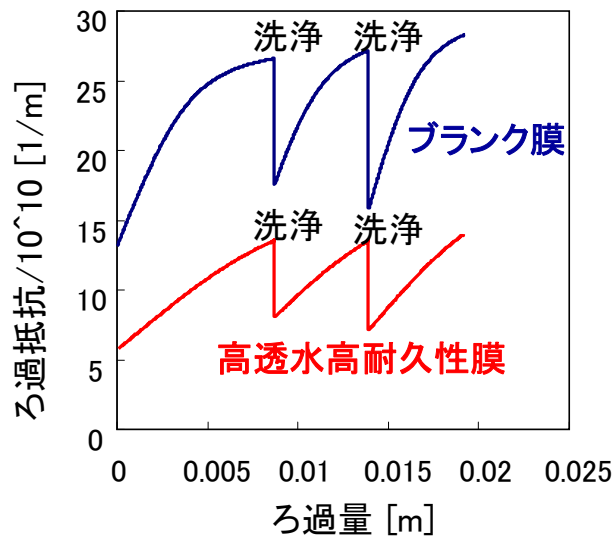
④高透水高耐久性膜の耐汚れ性の評価

生産機試作された高透水高耐久性膜を用いて、実験室レベルで耐汚れ性を評価する試験を行った。耐汚れ性試験は、活性汚泥液を用いてろ過試験を行い、ろ過量を経時的に記録し、洗浄を行いながら、膜面への汚泥の付着、剥離や細孔への目詰まりを観察する試験である。実験装置の概略図を図Ⅲ. 2. 4. 2-8 に示した。

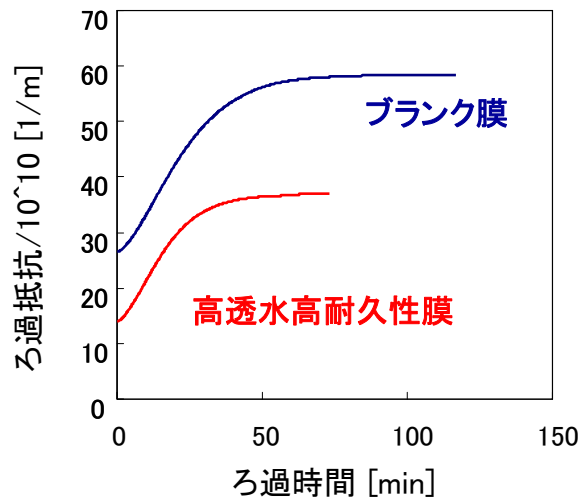


図Ⅲ. 2. 4. 2-8 耐汚れ性試験装置概略図

図Ⅲ. 2. 4. 2-9 にブランク膜と高透水高耐久性膜の間欠ろ過実験の結果を示した。ブランク膜に比べて、高透水高耐久性膜ではろ過抵抗が小さく、膜面への付着によるろ過抵抗の上昇も少ないことが分かった。さらに、細孔の閉塞を加速的に進行させる実験の結果を図Ⅲ. 2. 4. 2-10 に示した。高透水高耐久性膜では、ブランク膜に比べて細孔閉塞の進行度合も小さいことが分かった。



図Ⅲ. 2. 4. 2-9 間欠ろ過実験結果



図Ⅲ. 2. 4. 2-10 閉塞抵抗上昇度

したがって、高透水高耐久性膜では、ブランク膜に比べて耐汚れ性に優れ、透水性も高い。耐汚れ性試験の結果から、東レ独自の手法を用いて実運転時の運転フラックス値を予測したところ、高透水高耐久性膜はブランク膜よりも $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 以上高フラックスで運転可能であることがわかった。すなわち高濃度高開孔率 PVDF 膜は $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 以上の運転が可能であると期待される。

(5) ポリマーアロイによる膜素材の化学組成設計

膜に更なる耐久性を付与するために、PVDFよりも高いガラス転移温度を有するポリマー (PVP) を少量使用した膜を作製した。この膜について、X線光電子分光法 (XPS)

による測定を外注した。XPSは、超高真空中においた試料表面に軟X線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。光電子が物質中を進むことができる長さ(平均自由行程)が数nmであることから、本分析手法における検出深さは数nmとなる。物質中の束縛電子の結合エネルギー値から表面の元素情報が、また各ピークのエネルギーシフトから価数や結合状態に関する情報が得られる。さらにピーク面積比を用いて定量することができる。

測定条件

装置：ESCALAB220iXL

励起X線：monochromatic Al K α 1,2線 (1486.6 eV)

X線径：0.15mm

光電子脱出角度：90° (試料表面に対する検出器の傾き)

データ処理

スムージング：11ポイント

横軸補正：C1s ピークにおけるCF*2-CH2 に帰属されるピークを 290.4eV にした。

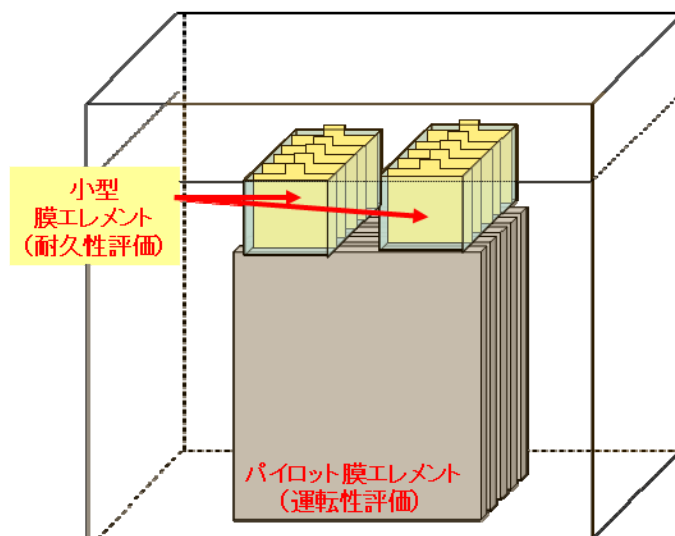
膜表面のポリマー存在比を分析した結果、ガラス転移温度が高いポリマー (PVP) は、仕込み比 (PVDF : PVP = 13 : 2) と比べて PVDF よりも膜表面に局在化しており、表面硬度向上に寄与する可能性が示唆された (表Ⅲ. 2. 4. 2-3)。

表Ⅲ. 2. 4. 2-3 原液組成と膜表面のポリマー存在比分析結果

	PVDF	PVP	その他
原液組成	13	2	85
表面における各ポリマー由来の炭素の割合(推定値)	62	30	11

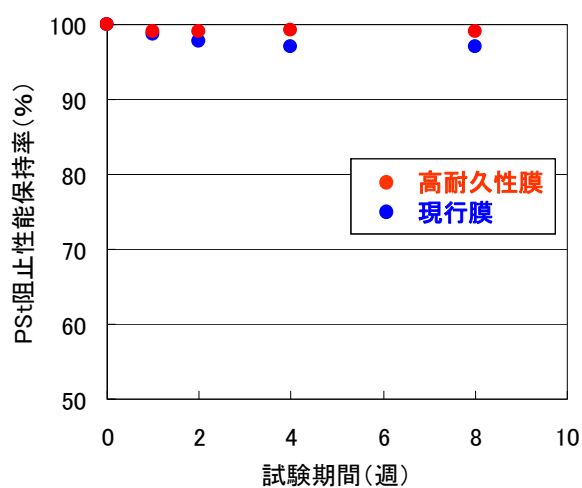
(6)パイロット装置による耐久性評価

パイロット装置による運転性評価を実施する際に、実運転での膜の耐久性を評価するため、パイロット装置の膜エレメント上部に、試作膜を貼り付けた小型膜エレメントを設置して、実運転による担体からのダメージを再現するテストを実施した。評価装置の概略図を図Ⅲ. 2. 4. 2-11 に示す。小型膜エレメントには、現行膜と高耐久性膜を入れて同時に評価することで、両者の耐久性を比較した。耐久性の評価は、それぞれの膜エレメントを浸漬期間1～8週間で随時取り出した時の、表面膜構造とポリスチレンラテックス阻止率の変化率を測定することにより行った。



図Ⅲ. 2. 4. 2-11 耐久性評価用小型膜エレメントの概略図

膜の分離性能の目安となる、ポリスチレンラテックス阻止性能の推移について比較した結果を図Ⅲ. 2. 4. 2-12 に示す。いずれも8週間の運転期間においては、高い阻止性能を保持していた。このことから、現行膜、高耐久性膜ともに、担体添加型システムの実運転に対して、十分な耐久性を有しているものと考えられるが、とりわけ高耐久性膜は、現行膜に比べて長期運転においても優れた阻止性能を保持することが示された。



図Ⅲ. 2. 4. 2-12 耐久性試験におけるラテックス阻止性能の保持率の推移

2.4.3 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

中間評価までは、担体添加の条件において、新型開発膜を用いない条件において、担体を添加することにより Flux が向上することを実験的に確認した。汚泥性状の比較的悪い冬季においても、担体添加率が 10%以上で従来定格散気量の条件において、担体無添加の条件と比較して Flux が 1.3 倍以上増加することを確認した。また、やはり従来膜を用いた場合で、該担体添加率 10%の条件では、担体無添加条件に対し、散気量を 3 分の 2 以下にしても、同等の Flux を得ることが出来ることを確認した。当該膜面洗浄効率化の評価結果を基にシステム動力を推算した結果、膜面洗浄散気量を 30%以上、生物処理散気量を 65%削減することが可能であり、全散気量として中間目標の 50%削減に対し、41%以上削減できると評価された。中間評価以降は、生物処理散気を含めた散気方法や条件、散気構造、並びに散気制御方法等の最適化により、平成 24 年 1 月にはパイロット装置による実証検証に到達した。具体的には、Ⅲ. 2.4 に述べた通り、担体添加の効果、本プロジェクトで開発した新型散気管（直交型散気管）、並びに間欠的な散気運転制御により膜面洗浄散気量を 75%削減する評価結果を得た。最終的には、生物処理散気の 60%以上の削減、膜面洗浄散気量の 75%削減、循環ポンプ動力の 85%以上の削減効果により、処理水 1m³ あたりのシステム動力を、今回ベンチマークとした 0.64kWh に対し 0.3kWh となる試算評価結果を得た。これにより、システム動力を約 53%削減する評価結果を得た。

また、膜モジュール構造の研究開発においては、散気構造と方法の検討、及び該モジュールと反応槽を併せたユニット構造の検討を行った。当該検討により、効率的な散気の構造と方法を見出すことができ、各膜間流路に均等に膜面洗浄用気泡を均等に分配し、膜面洗浄を効率化する前述の新型散気管構造を得た。また、モジュールを含めた膜分離反応槽として駆動力の損失を低くし、省スペースになる構造と設計基準数値を見出すことができた。この他、該構造検討により、従来法（非開発膜を使用し、担体無添加の条件で、汚泥が標準的な MLSS 濃度（10,000mg/L 程度）や粘度（20mPa・s 程度）の条件）において、膜面洗浄散気量を 30%削減できる結果を得た。

高濃度高空隙率 PVDF 膜で、a) 従来膜以上の耐久性と汚泥ろ過性を有する膜の作製に成功、b) 耐汚れ性試験の結果から、東レ独自の手法を用いて実運転時の運転フラックス値を予測したところ、高透水高耐久性膜はブランク膜よりも 0.2m³/m²/d 以上高フラックスで運転可能であることがわかった。すなわち高濃度高開孔率 PVDF 膜は 1.0 m³/m²/d 以上の運転が可能であると期待される。

(2) 成果の意義

ベンチスケール装置で確認した、MBRにおける 1.0m³/m²/d 以上の運転性能は、世界最高水準であり、担体添加型 MBR システムとして、従来法に比べ、処理性能を維

持・向上しつつ、膜面洗浄散気に係わる動力を 50%削減することができる。更に、中間評価以降は、ウォータープラザ北九州テストベッドに設置したパイロット装置を用いた実証実験において、膜面洗浄散気量の 75%削減等の結果を得た。更に、膜モジュール構造の検討等により、最終的に処理水 1.0m³ あたりのシステム動力を 0.3kWh に低減できる試算評価結果を得た。

これらの成果により、MBR 市場の拡大につながることを期待できる。

(3) 知的財産権等の取得(および標準化の取組)

高耐久性 PVDF 平膜の開発における知的財産権等の取得はないが、担体添加MBR のシステムと仕組みに関する以下の特許を出願した。(表Ⅲ. 2. 4-16 参照)

- ・平成 21 年度 出願 国内 1 件
- ・平成 22 年度 出願 国内 3 件、海外 3 件
- ・平成 23 年度 出願 国内 1 件、海外 4 件
- ・平成 24 年度 出願 国内 1 件
- ・平成 25 年度 出願 国内 1 件

(4) 成果の普及

高耐久性 PVDF 平膜の開発における論文等の発表はない。但し、担体添加MBR のシステム、効果、及びメカニズム等に関し、平成 21 年度に下水道新聞に 1 件、平成 22 年度には学会発表 2 件(水環境学会年会、但し震災により中止)を発表した。その他は、下記表の通りである。(表Ⅲ. 2. 4-16 参照)

表Ⅲ. 2. 4-16 特許、論文、外部発表等の件数(内訳)

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT*出願	査読付き	その他	
H21 年度	1 件	0 件	0 件	0 件	0 件	2 件
H22 年度	3 件	3 件	0 件	0 件	0 件	3 件
H23 年度	1 件	4 件	0 件	0 件	0 件	1 件
H24 年度	1 件	0 件	0 件	0 件	0 件	5 件
H25 年度	1 件	0 件	0 件	0 件	0 件	2 件
H26 年度	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	1 件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(5) 成果の最終目標達成度評価

ベンチスケール装置により、処理水量 1m³ あたりの膜面洗浄散気動力中間目標 0.21

kWh/m³（膜面洗浄散気動力 50%削減）を、平成24年1月までに達成した。中間評価後は、膜面洗浄と生物処理散気に関する最適化（散気方法、散気構造、並びに散気制御方法等の最適化）、及び新型開発膜の高Flux化の開発を継続した。これにより、中間目標であるシステム全体動力 0.49kWh/m³ への到達と散気動力 50%削減に関し、平成23年度の中間評価後に開始した、パイロットプラントによる実証試験により平成24年2月までに達成する試算見通しを得た。また最終目標である処理水量あたりの動力 0.42kWh/m³ とシステム動力 30%削減に関しても、前項（1）と（2）に述べた通り、パイロットプラントによる実証試験により、最終年度の平成25年^{（注）}2月までには目標値を上回る試算評価結果を得た（Flux0.4m/日の条件で、処理水量あたりのシステム動力は 0.3kWh、ベンチマークの 0.64kWh に対して約 53%削減（表Ⅲ.2.4.1-22 中の Case2)）。平成23年3月11日の震災以降、日立市伊師浄化センターに設置しているベンチスケール装置の稼働がインフラの被害により停止中であったが、罹災影響を復旧し、当該装置を用いた処理水安全性や生物処理能力評価等の実験評価を再開し、本節冒頭に記載の膜面洗浄散気動力 50%の削減結果を得た。

2.5 省エネ型MBR技術の開発

2.5.1 膜素材・膜孔径の最適化

本研究開発項目では膜評価手法の確立及び膜シートの実液評価を通じて最適な膜素材・膜孔径を持つ膜シート、あるいは最適な構造の膜モジュールを開発することにより膜ろ過流束（フラックス）の向上に取り組んだ。以下にその概要を述べる。

(1)膜評価手法の確立

MBR用途向け膜シートとしては既に様々な膜素材、膜孔径を持つ膜シートが開発されており、今後も材料化学や高分子化学等の発展に伴い、様々な機能を持つ膜シートが開発されるものと予想される。したがって今後も継続的にMBR市場における競争力を維持・向上させるためには、様々な膜シートの中からMBRに最適な膜シートを選定するための評価方法を確立することが重要である。そこで本研究開発項目では膜シートの基本特性評価及び膜の基本特性が膜ファウリングに与える影響の評価に取り組んだ。

a. 膜シートの基本特性評価

ここでは膜素材、膜孔径の異なる各種膜シートを入手または内作り、テストピースを用いて膜孔径分布、透水性能、開孔率、ゼータ電位等膜の基本特性を調査し、小型試験において性能評価する膜シートの開発及び選定を行った。膜素材の異なる膜シートとしては従来のCPVCに加えて、PP、PVDF、PTFE等、膜孔径の異なる膜シートとしては従来の平均孔径 $0.19\mu\text{m}$ に加えて $0.1\sim 1.1\mu\text{m}$ の範囲の膜シートについてそれぞれ基本特性調査を行った。膜孔径分布が均一で透水性能が高い等基本特性に優れる膜シートを選定するとともにその他基本特性調査の結果を踏まえて、後述するA4膜エレメントを用いた小型試験において実液中で性能確認を行った。

非公開部分あり

b. 膜の基本特性が膜ファウリングに与える影響の評価(一部再委託先:神戸大学)

ここでは膜素材、膜孔径、膜構造等の異なる各種膜シートについて小型試験やラボ試験を実施し、パイロット試験装置で性能確認する膜シートの選定を行うとともに膜構造等基本特性の異なる膜シートの膜ファウリング特性について検討を行った。

1) A4膜エレメントを用いた小型試験

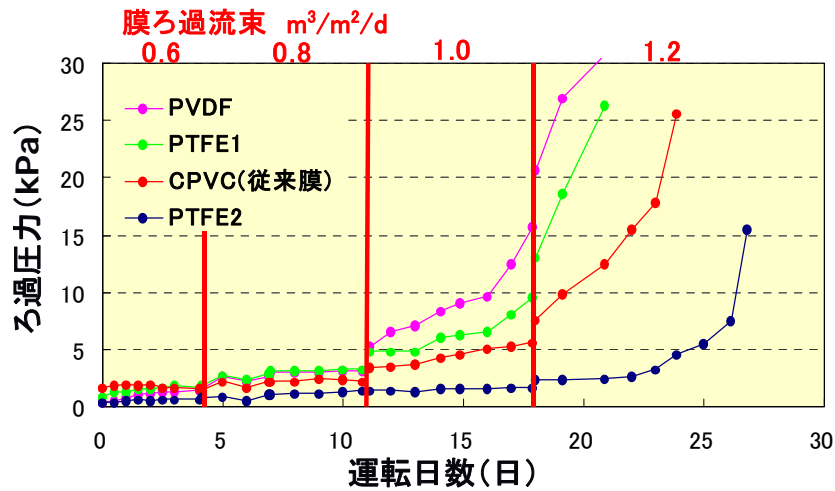
前述の膜シートの基本特性調査において膜孔径分布や膜透水性能等基本特性が優れていた膜シートについてA4サイズの膜エレメントを用いた小型試験を実施し、活性汚泥中での性能確認を行った。小型試験装置の写真及び仕様を図Ⅲ.2.5-3に示す。浄化槽汚泥を対象にA4膜エレメント2枚を1系列とする系列を4系列同時に運転できる膜分離槽を2槽製作し、膜ろ過流束(フラックス)とろ過圧力の関係等実液中の性能確認を行った。これまで小型試験はRun1～Run12まで実施しており、主な性能確認結果を図Ⅲ.2.5-4及び図Ⅲ.2.5-5にそれぞれ示す。図Ⅲ.2.5-4では材質がCPVCである従来膜シートとPVDF1種類及びPTFE2種類の膜シート計4種類をフラックス0.6～1.2m³/m²/dの運転条件において比較した結果、PTFE2が従来膜シートより膜ろ過性能に優れることを確認した。また、図Ⅲ.2.5-5では従来膜シートとPTFE2種類の膜シート計3種類をフラックス0.6～1.2m³/m²/dの運転条件において比較した結果、PTFE3が従来膜シートより膜ろ過性能に優れることを確認した。以上よりこれまで小型試験においては基本特性に優れる膜素材・膜孔径の異なる膜シートについて汚泥中における性能確認を実施し、2種類の新膜シートを開発した。なお、これら2種類の膜シートについてはさらに後述する膜シートの実液評価において実規模膜エレメントを用いた性能確認試験を実施した。

A4膜エレメント8枚×2槽

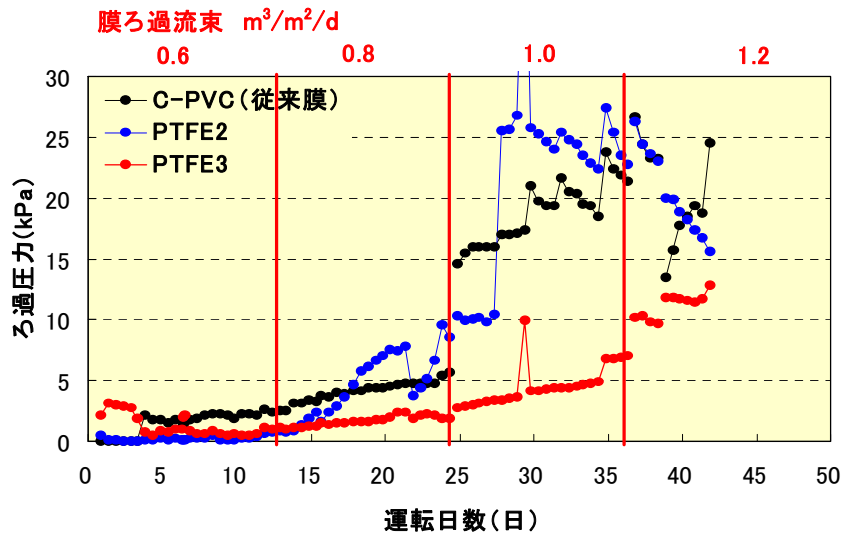


処理対象	浄化槽
膜分離槽	2槽
膜エレメント仕様	A4膜エレメント 2枚/系列×4系列×2槽
膜面積	0.22m ² /系列
膜ろ過流束	0.6, 0.8, 1.0, 1.2m ³ /m ² /d
処理規模	1系列当たり～270L/d
試験期間	1～2ヶ月

図Ⅲ.2.5-3 小型試験装置の写真及び仕様



図Ⅲ. 2. 5-4 小型試験における膜シートの性能確認結果 その1

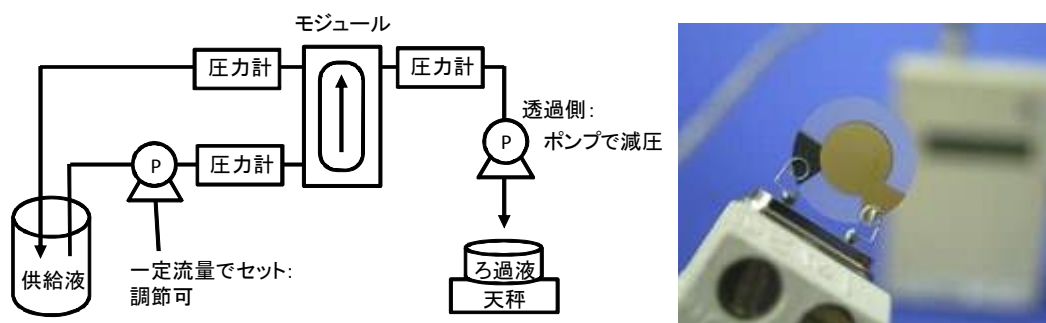


図Ⅲ. 2. 5-5 小型試験における膜シートの性能確認結果 その2

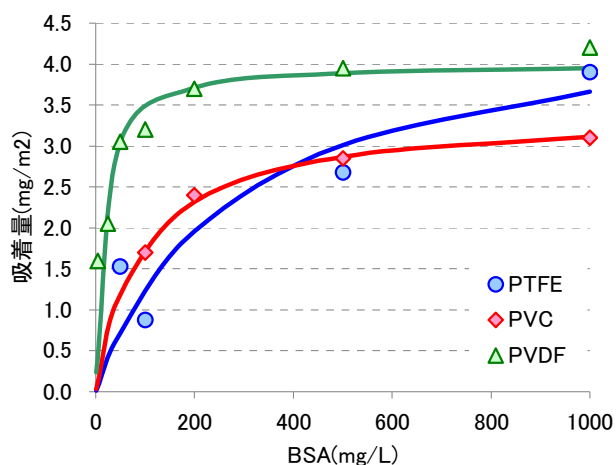
2) 基本特性の異なる膜シートに関するラボ試験(神戸大学)

本研究開発項目において神戸大学は膜素材、膜構造等の異なる膜シートを対象に膜ファウリングモデル物質を用いた小型試験及び水晶振動子を用いた試験を実施し、膜シートの膜ファウリング特性等について基礎的検討を行った。小型試験においては膜素材が同一で膜構造の異なる膜シート等について膜ファウリングモデル物質の単一溶液を図Ⅲ. 2. 5-6に示す小型試験装置に通水し、定圧ろ過した場合の各膜シートの透水性能及び溶質阻止性能の変化等膜ファウリング特性を調査した。なお、ここでは膜ファウリングモデル物質として糖類はアスパラギン酸ナトリウム、たんぱく質はウシ血清アルブミン (BSA)、フミン質はフミン酸をそれぞれ使い、検討の際には膜孔径の大きさと膜ファウリングモデル物質の大きさを考慮しながら透水性能と溶質阻止性能の変化について膜ファウリングが標準閉塞、完全閉塞、ケーキろ過等のいずれの機構により説明できるか

について基礎的知見を収集した。また、水晶振動子を用いた試験では図Ⅲ. 2. 5-6に示す電極上に製膜したPVDF、CPVC、PES等各種膜シートについて前記BSA等膜ファウリングモデル物質の付着し易さに関する検討を実施し、各膜素材のBSA等膜ファウリング物質の吸着特性、親水性等について基礎的知見を得た。主な試験結果を図Ⅲ. 2. 5-7に示す。図Ⅲ. 2. 5-7ではPVDFのBSA吸着量が最も多く、通常の汚泥中のタンパク質濃度範囲である100mg/L以下ではPVCとPTFEのBSA吸着量が少なく優れていることを確認した。



図Ⅲ. 2. 5-6 小型試験装置及び水晶振動子の概要



図Ⅲ. 2. 5-7 膜素材ごとのBSA吸着量

(2) 膜シートの実液評価

前述したA 4膜エレメントを用いた小型試験において従来膜シートに比べて膜ろ過性能が優れていた2種類のPTFE製新膜シートについて実規模膜エレメントを製作し、浄化槽や下水を対象とするパイロット試験を実施した。また、上記とは別に膜エレメントの構造、拘束方法、処理水集水方法等を抜本的に見直すことで膜充填密度を高めた大規模下水向け新型モジュールについて、パイロット試験にて性能確認を実施した。

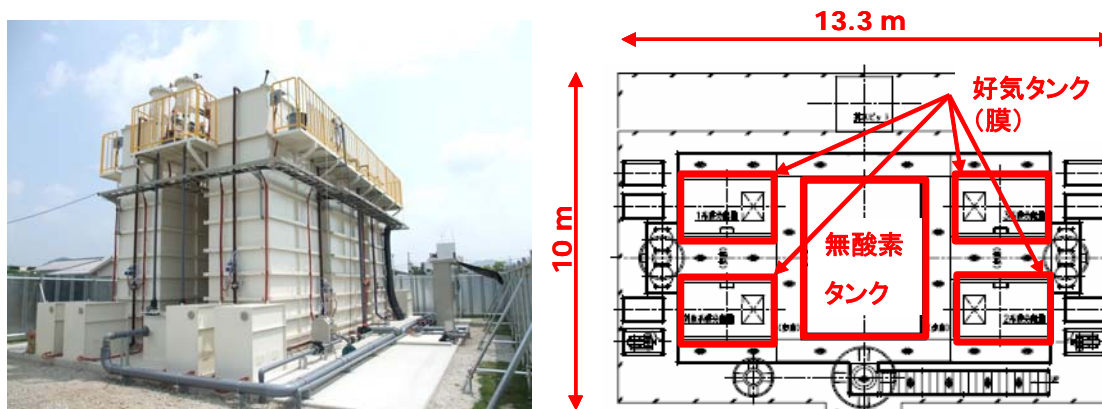
ここでは新膜シート2種類及び新型膜モジュールについてパイロット試験における性能確認結果を示す。

平成22年度に福崎浄化センター内に建設した下水パイロット試験装置の主な仕様を表Ⅲ. 2. 5-1、施設写真及び配置平面図を図Ⅲ. 2. 5-8にそれぞれ示す。下水パイロット試験装置は既存下水処理施設の流量調整槽より原水を取水しており、処理方式は循環式

硝化脱窒法である。パイロット試験装置の反応タンクは共通の無酸素タンク 1 槽と好気タンク 4 槽で構成され、各系列の処理規模は 100~150m³/d である。また、各好気タンクには 4 種類の異なる仕様の膜ユニットを設置した。下水パイロット試験装置に設置する膜ユニットは表Ⅲ.2.5-1 に示すように 1 系は対照系として従来膜シートと従来散気装置の組み合わせ、2~4 系は実験系としてそれぞれ新膜シート、改良型散気装置、新型膜ユニットを装填した膜ユニットを設置し、対照系の運転結果と比較しながらパイロット試験を実施した。

表Ⅲ.2.5-1 下水パイロット試験装置の主な仕様

項目		数値等
設置場所		兵庫県福崎町 福崎浄化センター内
処理規模・系列数		100-150m ³ /d、4 系列
取水先		既設流量調整槽
処理方式		循環式硝化脱窒法
反応タンク仕様	無酸素タンク	1 槽、66m ³
	好気タンク (膜)	4 槽、各 19m ³
膜ユニット仕様	系列 1 (対照系)	従来膜シート+従来散気管
	系列 2	新膜シート+従来散気管
	系列 3	新膜シート+改良型散気管
	系列 4	新型膜ユニット (従来膜シート+開発散気筒)

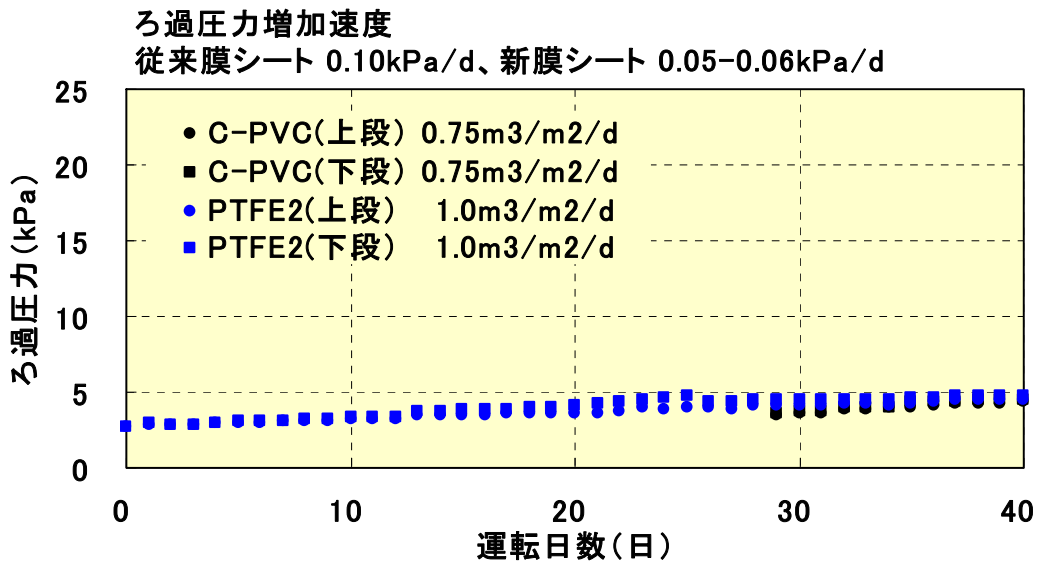


図Ⅲ.2.5-8 下水パイロット試験装置の施設写真及び配置平面図

1) 新膜シート PTFE2

新膜シート PTFE2 について下水パイロット試験装置において従来膜シートを対照系、新膜シートを実験系として比較試験を行った。なお、膜の運転フラックスについては対照系は 0.75m³/m²/d、実験系は開発目標値である 1.0m³/m²/d とした。図Ⅲ.2.5-9 に示すように実験系は運転フラックス 1.0m³/m²/d で 1 ヶ月以上安定運転が可能であった。上記結果より新膜シート PTFE2 は下水向け運転フラックス 1.0m³/m²/d で運転可能であ

ることを確認した。



図Ⅲ. 2. 5-9 下水パイロット試験における新膜シート PTFE2 の性能確認結果

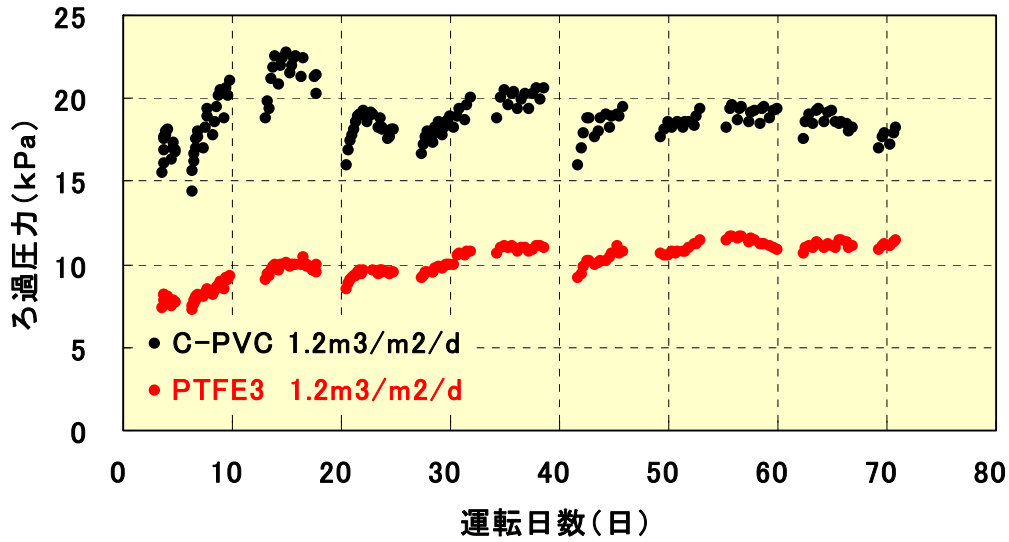
2) 新膜シート PTFE3

新膜シート PTFE3 については既設浄化槽施設において従来膜シートを対照系、新膜シートを実験系として比較試験を行った。なお、浄化槽では汚泥中の膜ファウリング物質濃度が下水に比べ低かったことから膜の運転フラックスを段階的に高く設定し、最終的には対照系、実験系ともに開発目標値を超える $1.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転した。浄化槽の膜分離槽に設置された対照系と実験系膜ユニットの写真及び運転条件と性能確認結果を図Ⅲ. 2. 5-10 及び図Ⅲ. 2. 5-11 にそれぞれ示す。図Ⅲ. 2. 5-11 より浄化槽においては対照系、実験系ともに運転フラックス $1.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で 2 ヶ月以上安定運転が可能であること及び実験系のろ過圧力は対照系の約半分程度と低いことがわかった。



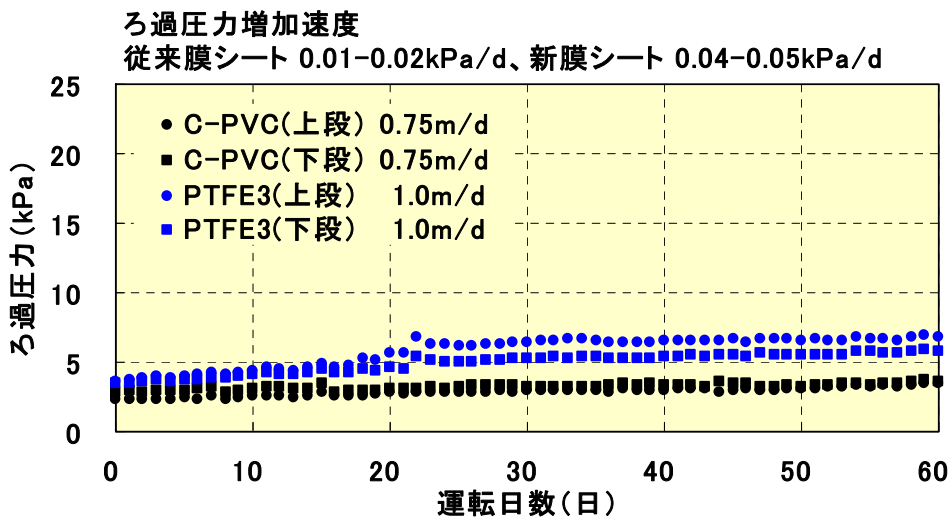
処理対象	浄化槽
膜エレメント仕様	実規模膜エレメント 48-72 枚/系列×2 系列
膜ろ過流束	0.6, 0.8, 1.0, 1.1, 1.2 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$
稼働時間	約 17 時間/日
試験期間	2~3 ヶ月

図Ⅲ. 2. 5-10 浄化槽の膜分離槽に設置された膜ユニットの写真及び運転条件



図Ⅲ. 2. 5-11 既設浄化槽における新膜シート PTFE3 の性能確認結果

また新膜シート PTFE3 について前項同様、下水パイロット試験装置において従来膜シートとの比較試験を行った。膜の運転フラックスについては対照系が $0.75\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、実験系は開発目標値である $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ とした。図Ⅲ. 2. 5-12 に示すように実験系は運転フラックス $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で 2 ヶ月以上安定運転が可能であった。上記結果より新膜シート PTFE3 についても下水向け運転フラックス $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転可能であることを確認した。

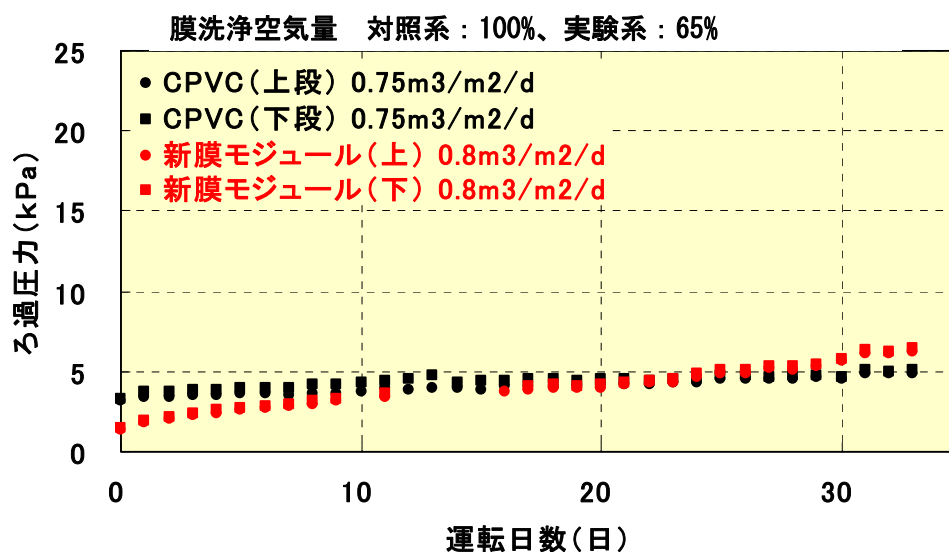


図Ⅲ. 2. 5-12 下水パイロット試験における新膜シート PTFE2 の性能確認結果

3) 新型膜モジュール

前述の新膜シート 2 種類とは別に膜エレメントの構造、拘束方法、処理水集水方法等を抜本的に見直すことで膜充填密度を高めた大規模下水向け新型モジュールについて下水パイロット試験装置にて適用性確認を実施した。なお、新型膜ユニットは従来膜ユニットと構造が異なるものの、同一の従来膜シートを装填して性能確認実験を行った。図Ⅲ.2.5-14 に示すように新型膜ユニットを運転フラックス $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転したところ、運転フラックス $0.75\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転した従来膜ユニットに比べ若干ろ過圧力の増加速度が高かったものの、安定運転可能であることを確認した。

非公開部分あり



図Ⅲ.2.5-14 下水パイロット試験における新型膜モジュールの性能確認結果

(3)まとめ

膜素材・膜孔径の異なる各種膜シートについて膜評価手法の確立及び膜シートの実液評価に取り組み、以下の結果を得た。

- ①膜シートの基本特性評価及び膜の基本特性が膜ファウリングに与える影響の評価に取り組み、膜ろ過性能が従来膜シートより優れる PTFE 製新膜シートを 2 種類開発した。
- ②新膜シート 2 種類の内 1 種類については実規模膜エレメントを試作し、下水パイロット試験装置にて運転フラックス $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転可能であることを確認した。
- ③新膜シート 2 種類の内残りの 1 種類については実規模膜エレメントを試作し、浄化槽パイロット試験装置にて運転フラックス $1.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転可能であることを確認した。また下水パイロット試験装置にて運転フラックス $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転可能であることも確認した。
- ④新膜シートとは別に新型膜モジュールを試作し、下水パイロット試験装置にて性能確認を実施し、従来膜シートを装填した条件にて運転フラックス $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ で運転可能であることを確認した。

2.5.2 膜洗浄手法の効率化

本研究開発項目では散気システムの効率化及び膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御を行うことにより、膜洗浄空気量の削減に取り組んだ。以下にその概要を述べる。

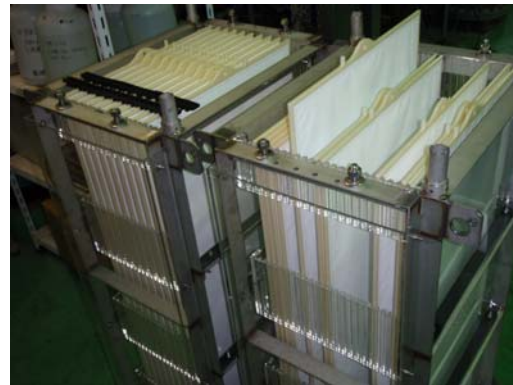
(1)散気システムの改良

a. 膜洗浄に影響を与える因子の検討

膜洗浄に影響を与える因子としては一般的には膜洗浄空気量、膜間流速、膜面せん断力、気泡径、気液比、膜洗浄方法等が挙げられる。ここでは図Ⅲ.2.5-15に示すように A4 膜エレメントを用いた A4 膜ユニット及び実規模膜エレメントを用いた実規模膜ユニットを製作し、清水試験及び実液試験を行なうことにより上記膜洗浄に影響を与える因子について基礎的検討を行った。



A4膜ユニット

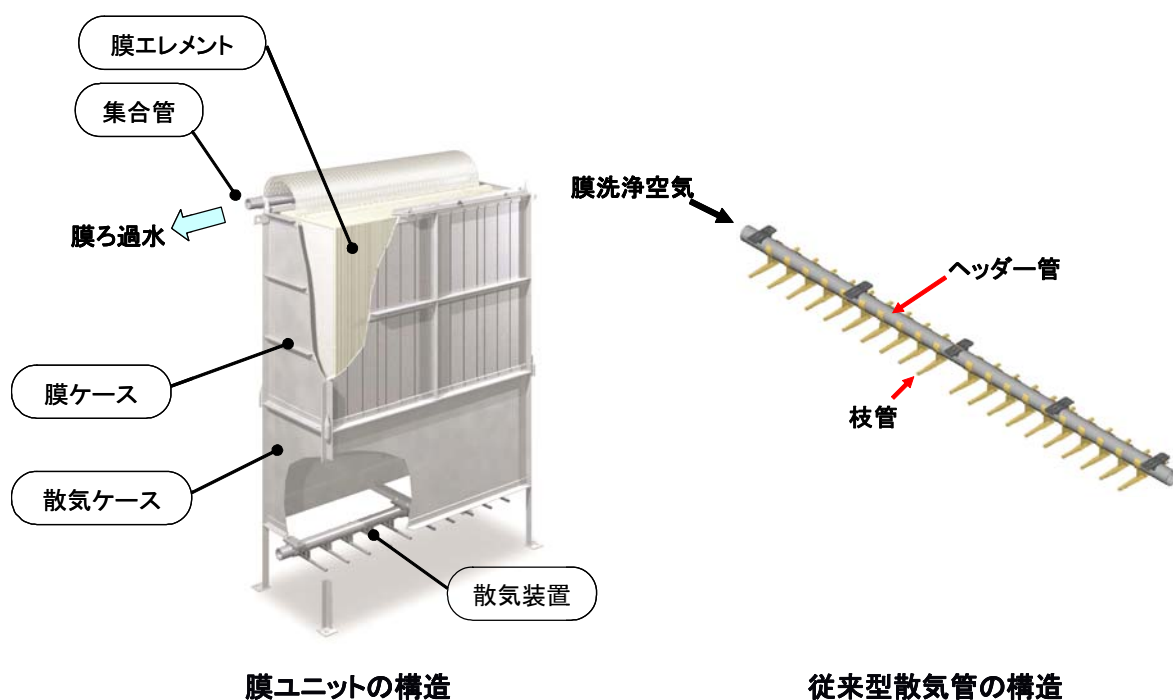


実規模膜ユニット

図Ⅲ.2.5-15 A4膜ユニット・実規模膜ユニットの写真

b. 改良型散気装置の性能確認

MBR用途向け膜ユニットは図Ⅲ.2.5-16 に示すように膜エレメントを収納する上部の膜ケースと散気装置を収納する下部の散気ケースで構成される。散気ケース内に設置される散気装置の主な役割は膜洗浄ブロウより供給する空気により発生する気泡上昇流により膜エレメントを洗浄すること及び活性汚泥による生物処理に必要な酸素を供給することである。また、散気ケースに設置される散気装置の種類としては粗大気泡を発生させる散気管や微細気泡を発生させる散気筒等があり、弊社では従来、メンテナンス性を重視して散気管を採用してきた。参考までに散気管と散気筒の一般的な特徴を比較した結果を表Ⅲ.2.5-2 に示す。粗大気泡を発生させる散気管と微細気泡を発生させる散気筒について両者にそれぞれ長所及び短所があることから本研究開発項目においては2つのアプローチにそれぞれ取り組むこととし、具体的には中小規模市場向け従来型膜ユニットに対しては従来から使用している粗大気泡散気管の改良、大規模市場向け新型膜ユニットに対しては弊社にて独自開発した微細気泡散気筒の適用をそれぞれ検討した。



図Ⅲ. 2. 5-16 膜ユニット及び従来型散気管の構造

表Ⅲ. 2. 5-2 散気装置の比較

散気装置タイプ		散気管	散気筒	
気泡種類		粗大気泡	微細気泡	
一般的な特徴	膜洗浄能力	均一さ	△	○
		膜間流速	○	△
		せん断力	○	△
	酸素供給能力		△	○
	メンテナンス性		○	△

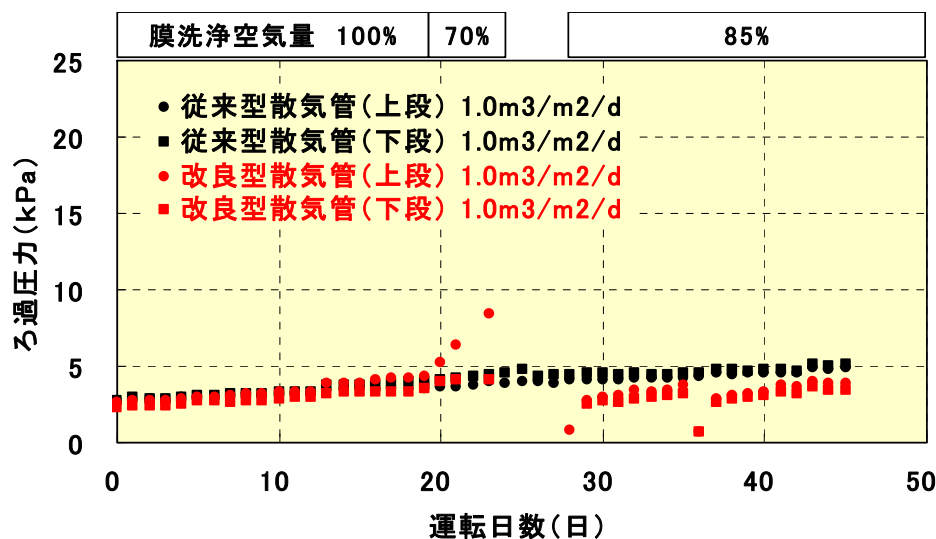
1) 粗大気泡散気管の改良

従来の粗大気泡散気管は図Ⅲ. 2. 5-16 中に示すように 1 本のヘッダー管と複数の枝管で構成されており、膜洗浄ブロウより供給された空気はヘッダー管を經由して各枝管に分配・供給され、最終的には各枝管に配置された空気噴出口より膜ケース下部に供給される。粗大気泡散気管の改良においては主として枝管の改良に取り組み、様々な枝管構造を持つ散気管を試作し、清水試験を行った。枝管構造の改良に当たっては特に低い膜洗浄空気量であっても各枝管から均等に膜洗浄空気が噴出されるように枝管内径を従来に比べて大きくするとともに枝管上に設置する空気噴出口の数、内径、形状及び配置位置を工夫することで少ない膜洗浄空気量から大きい膜洗浄空気量まで幅広い膜洗浄空気量に対して均一に空気を供給できる散気管を試作した。試作した散気管について浄化槽

や下水を対象とするパイロット試験装置にて従来型散気管を対象系として比較試験を行い、改良型散気管による膜洗浄空気量削減効果について検討した。なお、対照系、実験系ともに膜の運転フラックスは開発目標値である $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ とした。

非公開部分あり

図Ⅲ. 2. 5-18 に示すように、実験系である改良型散気管の膜洗浄空気量を従来型と同じ 100%として運転した期間においてろ過圧力はほぼ同等で推移したことから改良型散気装置は従来型と同等の膜洗浄能力を持っていることがわかった。しかしながら実験系の膜洗浄空気量を従来型の 70%にした期間においては実験系のろ過圧力の増加が対照系に比べ、大きくなる結果となった。試験後の点検の結果、槽内の循環流の影響が原因と考えられる汚泥閉塞が一部の枝管に確認された。これにより粗大気泡散気管の改良について枝管構造も含めた大幅な見直しが必要となり、当研究開発期間中の改良開発を断念した。



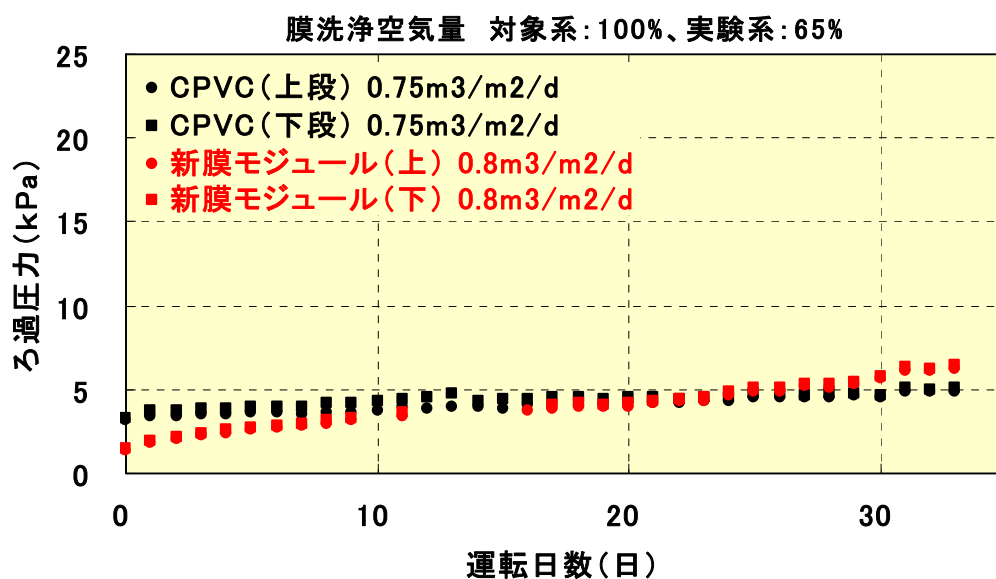
図Ⅲ. 2. 5-18 下水パイロット試験における粗大気泡散気管の性能確認結果

2) 微細気泡散気筒の適用

微細気泡散気筒の適用においては弊社にて独自開発した微細気泡散気筒を散気ケース（散気ブロック）に設置し、散気ケース上部に前述の新型膜モジュールを装填した膜ケース（膜ブロック）を積載して試験用新型膜ユニットとした。この膜ユニットを下水

パイロット試験装置にて従来型散気管を装填した膜ユニットを対照系として比較試験を行い、微細気泡散気管を搭載した新型膜ユニットによる膜洗浄空気量削減効果について検討した。なお、対照系、実験系の膜の運転フラックスはそれぞれ 0.75 、 $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ とし、実験系の単位膜面積当たりの膜洗浄空気量は対象系の 65% とした。パイロット試験装置での比較試験結果を図Ⅲ. 2. 5-20 に示す。図より実験系のろ過圧力の増加速度は若干対照系より大きいものの、微細気泡散気管により膜洗浄空気量を 35% 削減できる可能性があることがわかった。

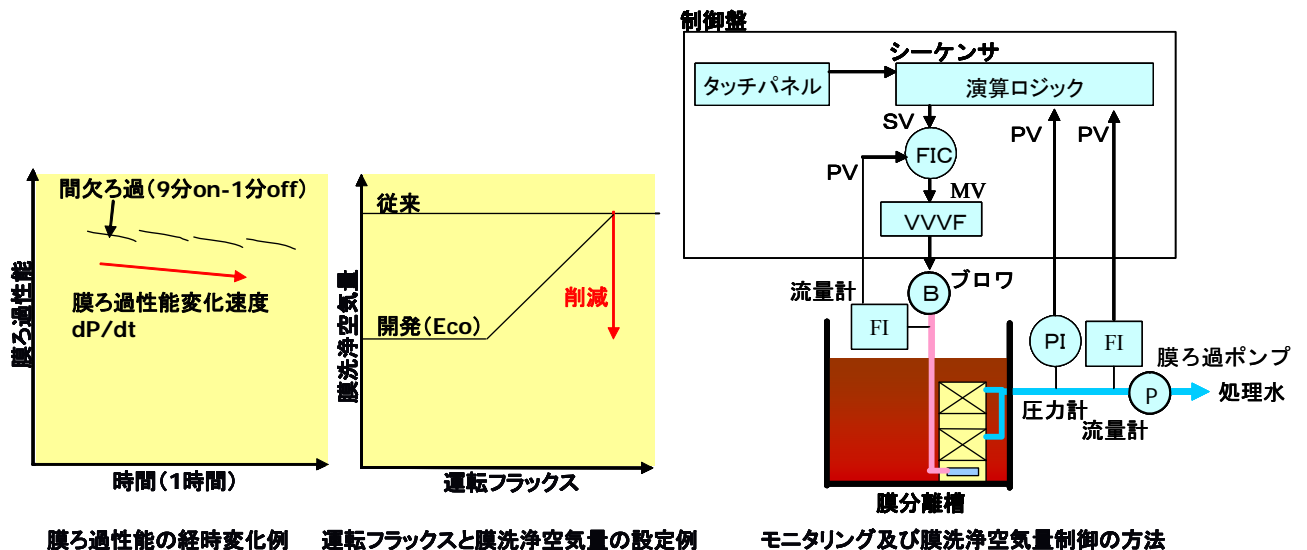
非公開部分あり



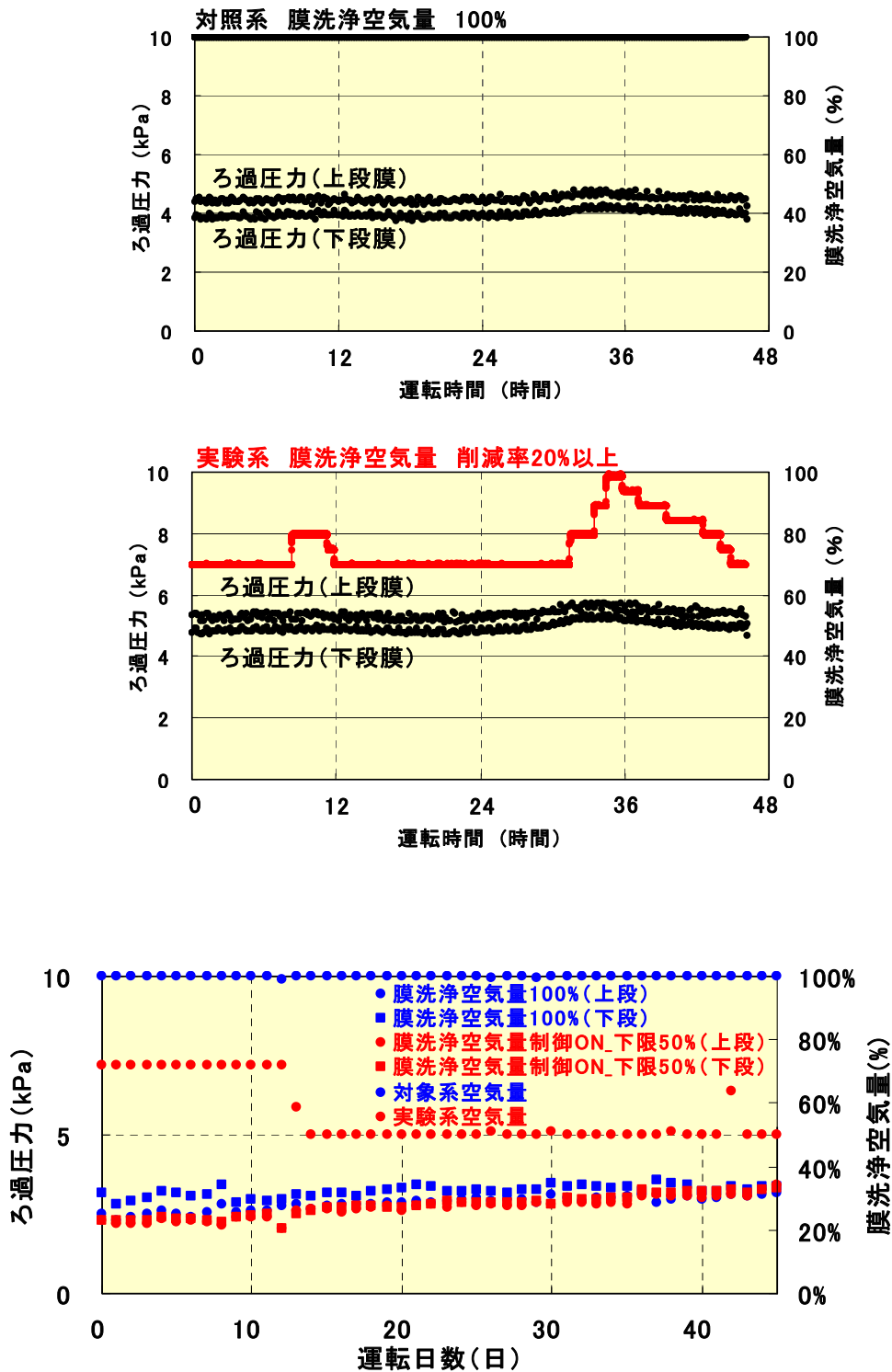
図Ⅲ. 2. 5-20 下水パイロット試験における微細気泡散気管の性能確認結果

(2) 膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御

前述のように膜ユニットの下部には散気装置が装填されており、従来の弊社MBRシステムにおいては散気装置に対して膜洗浄ブロウより一定流量の膜洗浄空気が連続的に供給される。本研究開発項目においては膜の運転フラックスをろ過圧力で除して算出する膜ろ過性能に着目し、図Ⅲ.2.5-21 に示すように膜ろ過性能の変化量を連続的にモニタリングしながら膜洗浄空気量を制御することで膜洗浄空気量を削減することに取り組んだ。平成21年度に旧下水パイロット試験装置にて得られた結果を図Ⅲ.2.5-22 に示す。旧下水パイロット試験装置では膜ケースに実規模膜エレメントを上下段に50枚ずつ合計100枚と散気ケースには従来型散気管を装填した膜ユニット2台を同一の膜分離槽に設置した。各膜ユニットは運転フラックス $0.6\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ の条件で運転し、対照系は100%の膜洗浄空気量で運転し、実験系は膜ろ過性能のモニタリングしながらろ過圧力が増加しない範囲で膜洗浄空気量の制御する運転を行ったところ、膜ろ過性能を低下させることなく膜洗浄空気量を20%以上削減できることを確認した。また下水パイロット試験装置にて得られた結果を図Ⅲ.2.5-23 に示す。下水パイロット試験では対照系、実験系ともに従来型散気管を装填した従来型膜ユニットを用い、共に運転フラックス $0.75\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ の条件で運転した。対照系は100%の膜洗浄空気量で運転し、実験系は膜ろ過性能をモニタリングしながらろ過圧力が増加しない範囲で膜洗浄空気量の制御する運転を行ったところ、膜ろ過性能を低下させることなく膜洗浄空気量を最大で50%削減できることを確認した。なお、本件については特許を出願している。



図Ⅲ.2.5-21 膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御概要



図Ⅲ. 2. 5-23 下水パイロット試験における膜洗浄空気量の削減結果

(3)まとめ

散気システムの改良及び膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の削減に取り

組み、以下の結果を得た。

- ①改良型散気管の開発に取り組み、下水パイロット試験において従来型散気管と同等の洗浄能力を有していることを確認したが、膜洗浄空気量の削減効果を得るまでは至らず、研究期間中の改良開発を断念した。
- ②微細気泡散気管の適用においては独自開発した微細気泡散気管を新型膜モジュールと組み合わせた膜ユニットを下水パイロット試験にて運転し、膜洗浄空気量を従来比 35%削減できる可能性があることを確認した。
- ③膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御により旧下水パイロット試験において膜洗浄空気量を 20%以上削減できることを確認した。また下水パイロット試験において膜洗浄空気量を最大 50%削減できることを確認した。

2.5.3 水処理システム全体の効率化

本研究開発項目では水処理システム全体に着目し、膜分離槽内の汚泥性状の評価・制御及び付帯機器の省略・高効率化により、膜ろ過流束（フラックス）の向上及び付帯機器の消費エネルギー削減に取り組んだ。以下にその概要を述べる。

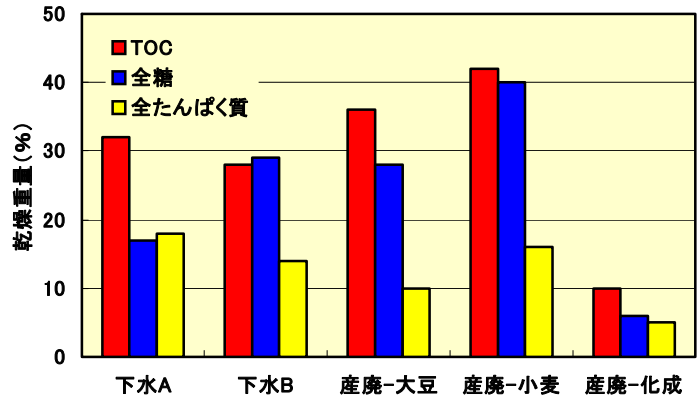
(1)膜分離槽内の汚泥性状の評価・制御

a. 膜ファウリングメカニズムの解明(一部再委託先:東京都市大学)

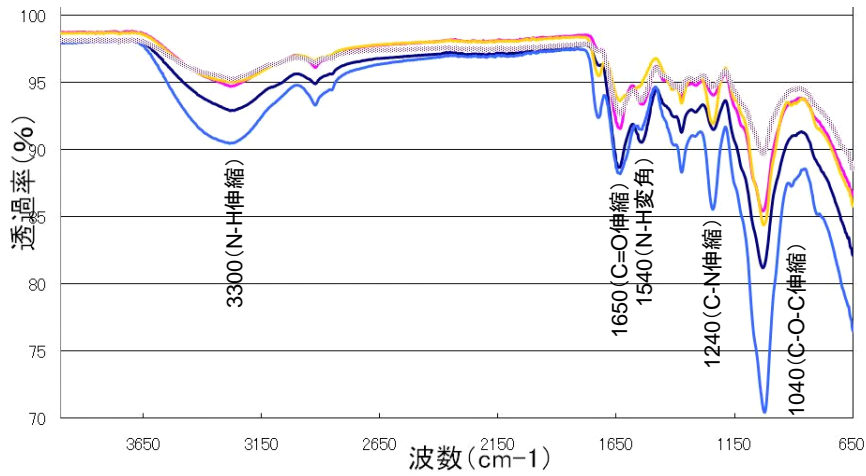
ここでは実下水、産業廃水を対象とする小型試験、実施設調査を実施し、膜面付着物質の詳細分析、汚泥性状の評価方法検討及び膜ファウリングを抑制するMBR運転条件に関する検討等を実施した。

1) 膜面付着物質の詳細分析

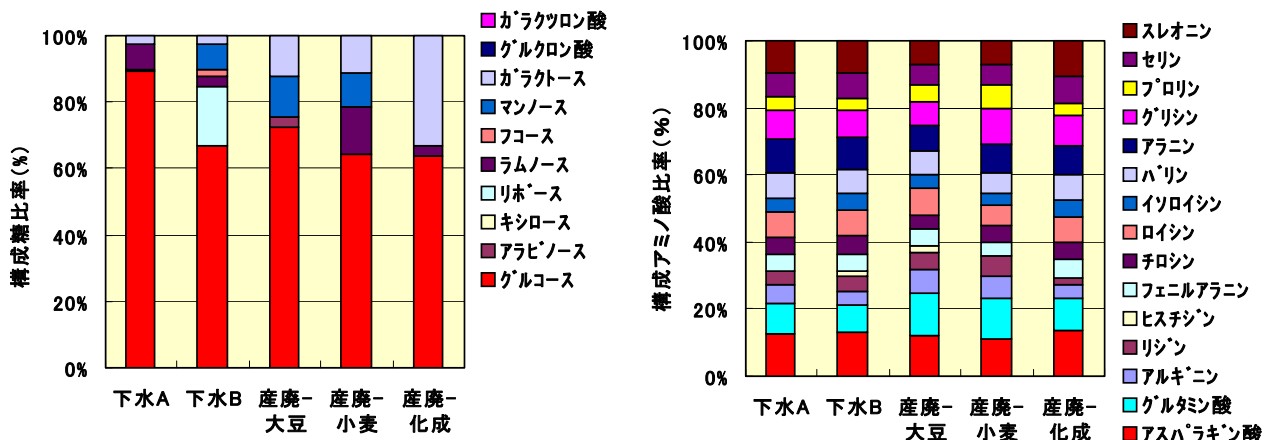
膜ファウリング物質は膜表面と膜孔内に存在するものに大別されるが、ここでは膜表面に付着しているゲル状物質に着目し、実下水や産業廃水を対象とする小型試験、実施設調査を実施し、膜シート表面に付着している膜ファウリング物質の詳細分析を行った。図Ⅲ.2.5-24 に示す成分分析及び図Ⅲ.2.5-25 に示す FT-IR 分析の結果より、膜表面に付着している膜ファウリング物質としては下水、産業廃水等の廃水種に関わらず有機物、特に糖やたんぱく質が比較的多く含まれていることがわかった。さらに上記サンプルについて糖やたんぱく質の構成成分の詳細分析を実施した結果を図Ⅲ.2.5-26 に示す。その結果、各サンプル間で構成糖や構成アミノ酸の含有量の差は大きいものの、各成分の構成比率については類似した結果となり、糖ではグルコース、アミノ酸ではアスパラギン酸やグルタミン酸等の構成比率が高いことがわかった。上記結果から、膜表面に付着している膜ファウリング物質は菌体外ポリマー物質（EPS）等の污泥中微生物の代謝産物に由来している可能性が高いものと考えられた。



図Ⅲ. 2. 5-24 膜面付着物質写真例と膜面付着物質の成分分析結果



図Ⅲ. 2. 5-25 膜面付着物質の FT-IR 分析結果



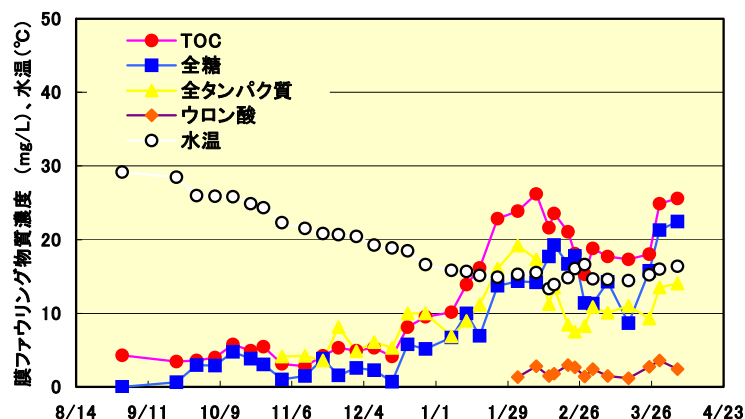
図Ⅲ. 2. 5-26 膜面付着物質の構成糖及び構成アミノ酸分析結果

2) 汚泥性状の評価手法検討

前述した膜面付着物質の分析では膜シート表面に付着している膜ファウリング物質を直接分析したが、ここではろ過対象である活性汚泥に着目し、活性汚泥の性状を膜ファウリングの観点から評価する方法を検討した。過去の文献等により膜ファウリングには汚泥中の溶解性有機物成分が影響を及ぼしていることを踏まえ、まず汚泥の前処理方法として汚泥中 SS 成分の除去方法について検討した。一般的に使用されているフィルターろ過法、ろ紙ろ過法、遠心分離法などを比較評価し、汚泥中の膜ファウリング物質を評価するためには重力加速度 2,000G 程度の緩和な遠心分離が最も適していることを確認した。次に実下水や産業廃水を対象とする小型試験において汚泥上清液中の TOC 濃度、全糖量濃度、全たんぱく質濃度、ウロン酸濃度、紫外線吸光度と膜ファウリングとの間に相関が高いことがわかった。

また、この汚泥性状評価方法を用いて下水パイロット試験における継続的なモニタリングを実施した。図Ⅲ.2.5-28 に示すように、MBR の汚泥性状は、①負荷変動等の運転条件によつての汚泥中の有機物濃度が変化すること、②次亜塩素酸ナトリウム溶液による膜の薬液洗浄によつて汚泥中の有機物濃度が増加すること、③冬季の低温条件において汚泥中の有機物濃度が増加すること等を確認した。上記の内、特に低水温条件における汚泥性状への影響は大きく、水温が概ね 17°C を下回る頃からマイナスの影響が出現することを確認した。

非公開部分あり



図Ⅲ.2.5-28 下水パイロット試験における汚泥性状の評価結果

3) 膜ファウリング物質の生成を抑制するMBR運転条件に関する検討

産業廃水（大豆加工）を対象に小型試験を実施し、異なる MLSS 濃度条件において、膜ファウリング物質の生成を抑制するMBR運転条件について検討した。小型試験装置写真を図Ⅲ.2.5-29 に試験条件及び試験結果を表Ⅲ.2.5-3 にそれぞれ示す。その結果、MLSS、SRT、BOD-SS 負荷などの運転制御因子が汚泥上澄 TOC や全糖濃度等の活性汚泥中膜ファウリング物質濃度と相関があり、これらの運転条件を最適化することによって膜ファウリングを抑制できる可能性があることを確認した。具体的には、低 MLSS、短 SRT、高 BOD-SS 負荷条件において膜ファウリングが起りやすく、高 MLSS、長 SRT、低 BOD-SS 負荷条件において膜ファウリングが起りにくい結果となった。ただし、高 MLSS 運転することで膜ファウリング物質の生成を抑制できる一方で、必要酸素量の増加、汚泥粘度の増加、酸素溶解効率の低下等それ以外のマイナスの影響発生が予想されるため、運転 MLSS 濃度等MBR運転条件の設定に当たってはMBRシステム全体のより詳細な最適化検討が必要であるものと考えられた。



小型試験装置
(水槽容積6L、A4膜エレメント1枚使用)

図Ⅲ.2.5-29 小型試験装置の写真

表Ⅲ.2.5-3 産業廃水を対象とする小型試験の試験条件及び試験結果

系列/項目	単位	1系	2系	3系	4系	5系	
試験条件	原水 BOD 濃度	mg/L	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
	MLSS 濃度	mg/L	6,000	10,000	14,000	18,000	23,000
	BOD-SS 負荷	kg/kg/d	0.25	0.15	0.11	0.08	0.07
	HRT	d	1	1	1	1	1
	SRT	d	16	30	48	66	98
試験結果	処理水 BOD 濃度	mg/L	4	2	2	2	1
	粘度	mPa・s	<15	<15	17.5	36.0	87.4
	汚泥上澄 TOC 濃度	mg/L	43	37	27	13	9.4
	汚泥上澄全糖濃度	mg/L	35	28	34	13	8.5
	クリティカルフラックス	m ³ /m ² /d	0.26	0.28	0.35	0.54	0.69

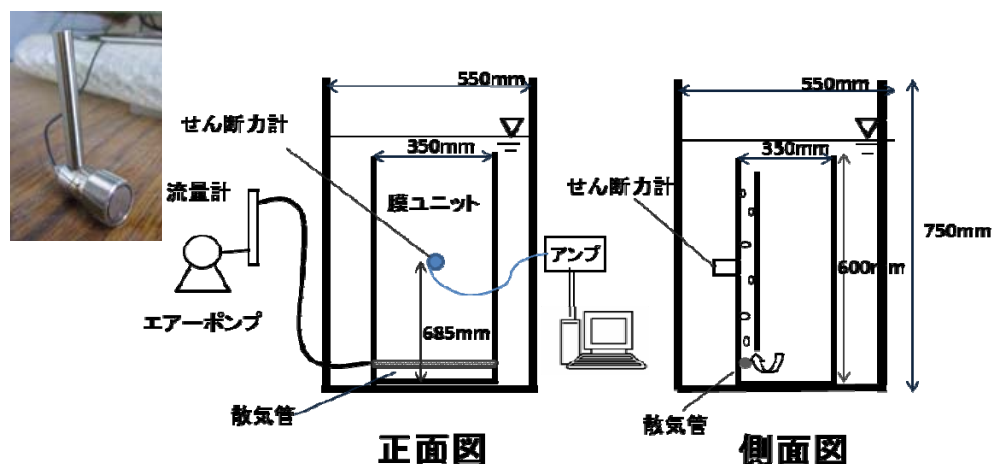
【備考】 水温 19～20℃、クリティカルフラックスは弊社独自の方法で測定

4) 膜孔内ファウリング物質の評価方法及び生物分解性に関する検討(東京都市大学)

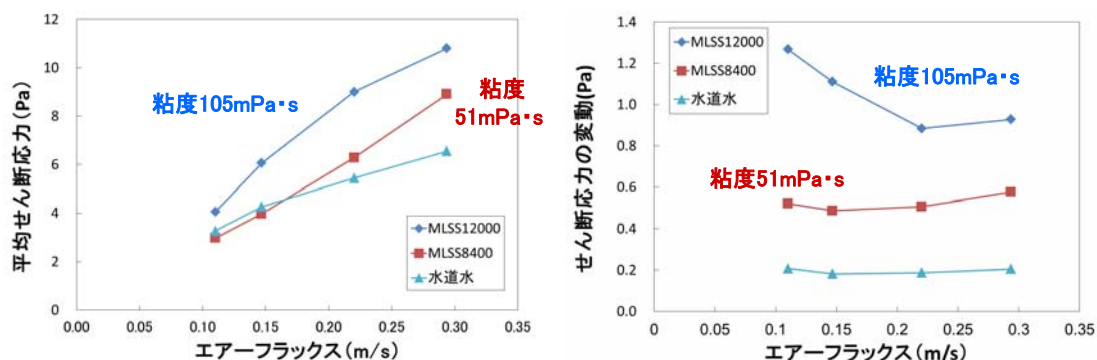
本研究において東京都市大学は膜孔内ファウリング物質の評価手法の検討ならびに生物分解性に関する基礎的研究に取り組んだ。膜孔内ファウリングの評価方法には不確実な抽出操作を必要としない FT-IR や XRF 等の非破壊検査方法の検討を進め、FT-IR では 1650cm^{-1} 付近に見られるカルボニル基のピークや 1050cm^{-1} 付近のエーテル結合由来のピーク、XRF ではタンパク質や糖由来の酸素のピークの増減を評価することにより、膜孔内ファウリング物質を定量できることが分かった。この評価手法は、汚染膜の膜孔内ファウリングの進行状況や分布状況を評価する上で有効な手段になると考えられる。

さらに膜孔内ファウリング物質の生物分解条件を明らかにする目的で、人為的に作成したファウリング膜の切片を清水中や活性汚泥中等の様々な条件に保管し、上記評価手法を用いて膜孔内ファウリング物質の生物分解性を評価した。その結果、数ヶ月に及ぶ保管期間を経過しても顕著な分解が認められなかったことから、膜孔内ファウリングは生分解性の低い不可逆的な物質で構成されている可能性が高いものと推察された。

また膜ファウリング抑制方法の検討として、膜面に発生するせん断応力と汚泥濃度との関係について調査した。図Ⅲ. 2. 5-30 に示すようなせん断応力測定装置を用い、下水パイロット試験での濃度の異なる汚泥 2 種 (MLSS 濃度 : 12,000、8,400mg/L) を対象に膜面せん断応力を測定、評価した。図Ⅲ. 2. 5-31 に示すように、膜面せん断応力の平均値及び変動 (標準偏差) は MLSS 濃度が高いほど大きくなる傾向が確認され、このことから高 MLSS 条件では瞬間的なせん断応力が大きくなり膜面の洗浄効果に影響するものと考えられた。



図Ⅲ. 2. 5-30 せん断応力測定装置の概要



図Ⅲ. 2. 5-31 下水パイロット試験汚泥を用いた膜面せん断応力測定結果

b. 小型試験によるシステム評価

ここでは膜ファウリングを抑制する処理システムの開発を目指して、膜分離槽の前段に前処理槽（BOD 分解槽）を設置する 2 槽式システムについて産業廃水及び下水を対象とする小型試験の実施を通じて検討した。

1) 産業廃水向け小型試験

産業廃水 6 種類を対象とした小型試験において、2 槽式処理システムによる汚泥性状制御について検討を行った。2 槽式処理システムは、従来の前処理槽を設けない 1 槽式処理システムに比べて汚泥発生量を 20～70%削減でき、高 BOD-SS 負荷条件（0.20kg-BOD/kg-SS/d 以上）では汚泥性状を良好に維持することができるものの、逆に低 BOD-SS 負荷条件（0.15kg-BOD/kg-SS/d 以下）では膜ファウリングを引き起こし易く、システムが不安定になることがわかった。

2) 下水向け小型試験

実下水を対象とした小型試験を実施した結果、2 槽式処理システムによる膜ファウリング抑制効果及び汚泥発生量削減効果は認められなかった。前述の産業廃水向け及び下水向け小型試験の結果から、2 槽式処理システムの下水処理への適用は困難であると判断し、平成 22 年 10 月に当処理システムの研究開発を中止した。

c. 微生物評価

前述した汚泥性状の評価手法検討では活性汚泥中の膜ファウリング物質の挙動について検討したが、ここでは活性汚泥中の細菌や糸状菌等の菌叢や小動物数について調査を行い、膜ファウリングとの相関を検討した。

1) 下水向け菌叢調査

活性汚泥中の菌叢変化を経時的に調査するために前述の下水パイロット試験装置において約 6 ヶ月間密度勾配ゲル電気泳動法 (DGGE 法) により菌叢調査を実施した。図 III. 2. 5-32 に細菌及び糸状菌の経時的な菌叢変化を示す。図より 12 月から 2 月にかけての水温低下時期に比較的大きく菌叢が変化していることが分かった。前述の下水パイロット試験における膜ファウリング物質測定結果を考慮すると、水温低下 (17°C 程度) によって汚泥中の菌叢が変化し、それに起因して汚泥性状が徐々に悪化したために膜ファウリング物質濃度が高くなっているものと推察された。

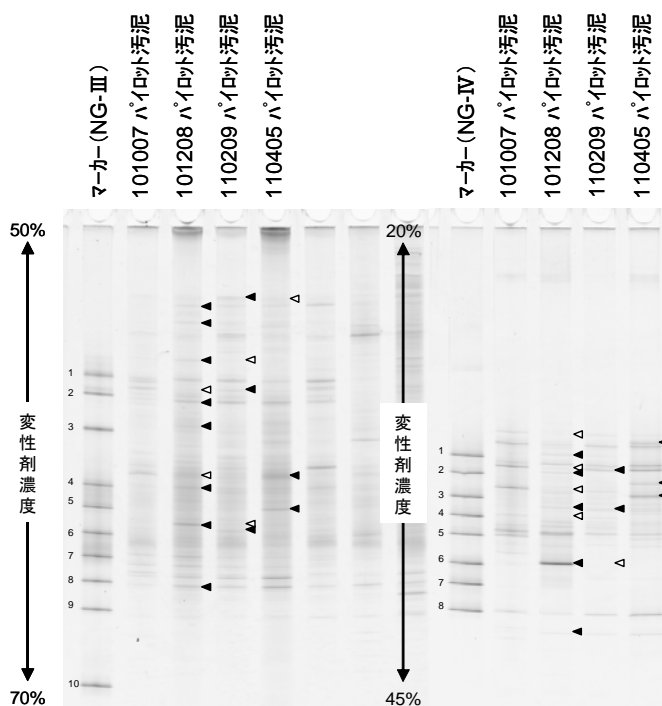
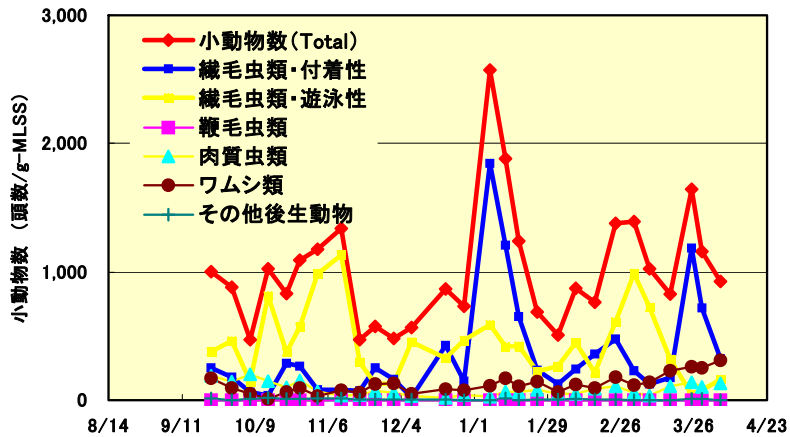


図 III. 2. 5-32 下水パイロット試験における汚泥の菌叢変化

2) 下水向け小動物数調査

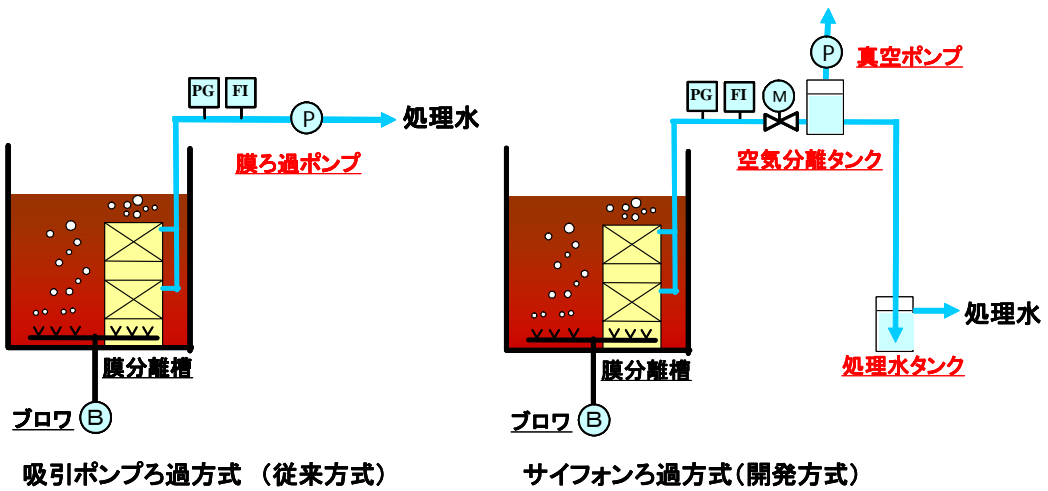
活性汚泥中の小動物数変化を経時的に調査するために前述の下水パイロット試験装置において約 6 ヶ月間、顕微鏡による小動物数調査を実施した。図 III. 2. 5-33 に汚泥中小動物数の経時変化を示す。本図および前述の図 III. 2. 5-28 より、膜ファウリング物質の増加に伴って付着性の繊毛虫類 (Vorticella 属等) が増加する傾向が確認された。増加した汚泥中の有機物が繊毛虫類の餌になっているものと推測されるが、小動物の推移も少なからず膜ファウリング物質の挙動に影響を及ぼしているものと推察された。



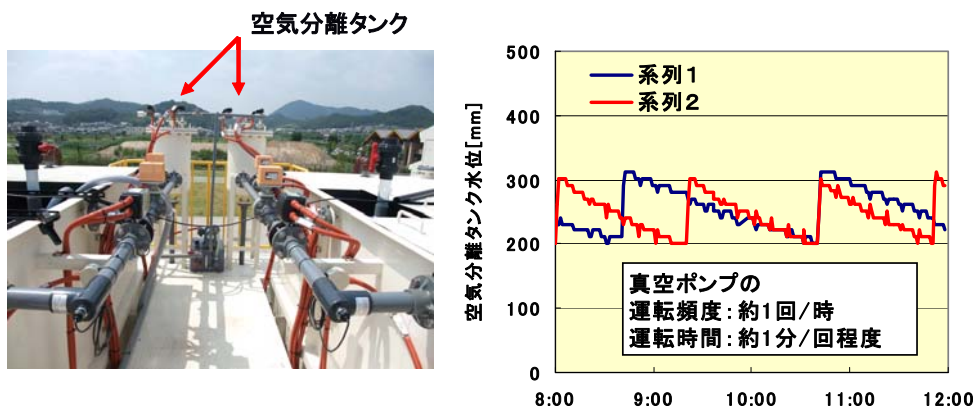
図Ⅲ. 2. 5-33 下水パイロット試験における汚泥中の小動物数変化

(2) 付帯機器の省略・高効率化

MBRシステムにおける消費エネルギーは膜洗浄及び補助散気用のブロワが全体の53%を占めるが、それ以外の機器については消費エネルギーの占める割合の大きい順に膜ろ過ポンプ 11%、無酸素タンク攪拌機 7%、汚水ポンプ 6%、硝化液循環ポンプ 5%等となっている。ここではブロワに次いで消費エネルギーの大きい膜ろ過ポンプに着目し、図Ⅲ. 2. 5-34 に示すように従来の膜ろ過ポンプを用いる吸引ポンプろ過方式の代わりに処理水配管ラインに空気分離タンクを設置し、小さな真空ポンプによりサイフォンを形成しながら運転するサイフォンろ過方式を採用し、下水パイロット試験装置において8ヶ月間以上実証運転を行った。サイフォンろ過の配管写真及び空気分離タンクの水位変動例を図Ⅲ. 2. 5-35 にそれぞれ示す。サイフォンろ過方式では処理水配管中のサイフォン状態を維持するために空気分離タンク水位が低下した場合、真空ポンプを稼働させる必要があるが、図Ⅲ. 2. 5-30 よりその稼働頻度は1時間当たり1分程度となり、通常稼働率が90%程度である膜ろ過ポンプに比べて動力を大幅に削減できることを確認できた。



図Ⅲ. 2. 5-34 吸引ポンプろ過方式とサイフォンろ過方式の比較



図Ⅲ. 2. 5-35 サイフォンろ過の配管写真及び空気分離タンクの水位変動例

(3)まとめ

膜分離槽内の汚泥性状の評価・制御及び付帯機器の省略・効率化に取り組み、以下の結果を得た。

- ①汚泥性状の評価方法検討では実下水及び産業廃水を対象とする小型試験及び実施設備調査により、汚泥上澄液中の TOC、全糖、全たんぱく質等有機物濃度と膜ファウリングの相関が高いことを確認するとともに、汚泥上澄液中及び膜処理水中の上記有機物の濃度差を指標とすることにより、膜ファウリングに与える影響度合いを数値化でき、汚泥性状をより正確に把握できることがわかった。
- ②膜ファウリング物質の生成を抑制するMBR運転条件に関する検討では産業廃水（大豆加工）を対象に小型試験を実施し、MLSS、SRT、BOD-SS 負荷などの運転制御因子が

汚泥上澄中膜ファウリング物質濃度と相関があり、具体的には、高 MLSS、長 SRT、低 BOD-SS 負荷条件において膜ファウリングが起りにくい結果となった。

- ③パイロット試験装置において膜ろ過ポンプを省略するサイフォンろ過の採用に取り組み、膜ろ過ポンプの消費エネルギーを大幅に削減できることを確認した。

2.5.4 下水実証試験

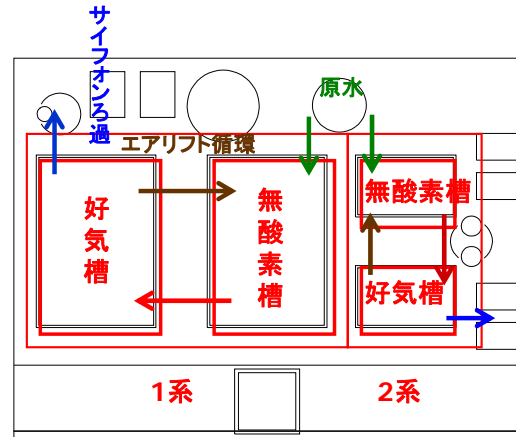
H24 年度、H25 年度の 2 年間は、H21-23 年度に実施した個別研究開発項目の成果を基に実証試験を行い、最終目標である MBR システム全体の消費エネルギーの 30% 以上削減を目指した。以下にその概要を述べる。

(1) 下水実証試験装置

平成 24 年 3 月に、福崎浄化センター内に設置した下水パイロット試験装置を改造し、同年 4 月より新たに下水実証試験装置として運転を開始した。下水実証試験装置の主な仕様を表Ⅲ. 2. 5-4、装置外観及び配置平面図を図Ⅲ. 2. 5-36 にそれぞれ示す。下水実証試験装置は処理規模 400m³/d 及び 150m³/d の計 2 系列で構成される。既設下水処理施設の流量調整槽より取水した原水を共通の原水タンクに貯水し、各系列に設けた反応タンク（無酸素タンク 1 槽、好気タンク 1 槽）に送水して生物処理を行う。処理方式は循環式硝化脱窒法である。また好気タンクには膜ユニットを設置しており、1 系：400m³/d にはコンパクト性を向上した実販売サイズの新型膜ユニットを、2 系：150m³/d には従来型膜ユニットをそれぞれ配した。さらに下水実証試験装置の各系列には、パイロット試験装置同様にサイフォンろ過を採用するとともに、新たにエアリフト循環ポンプを設置し、MBR システム全体の省エネ実証試験を実施した。

表Ⅲ. 2. 5-4 下水実証試験装置の主な仕様

項目		数値等
設置場所		兵庫県福崎町 福崎浄化センター内
処理規模・系列数		1 系：400m ³ /d、2 系：150m ³ /d、計 2 系列
取水先		既設流量調整槽
処理方式		循環式硝化脱窒法
反応タンク仕様	1 系	無酸素タンク 44m ³ 、好気タンク 44m ³ 、各 1 槽
	2 系	無酸素タンク 19m ³ 、好気タンク 19m ³ 、各 1 槽
膜ユニット仕様	1 系	新型膜ユニット（膜面積：400m ² 、5 列 8 段）
	2 系	従来型膜ユニット（膜面積：145m ² ）
付帯機器	1,2 系	サイフォンろ過、エアリフト循環



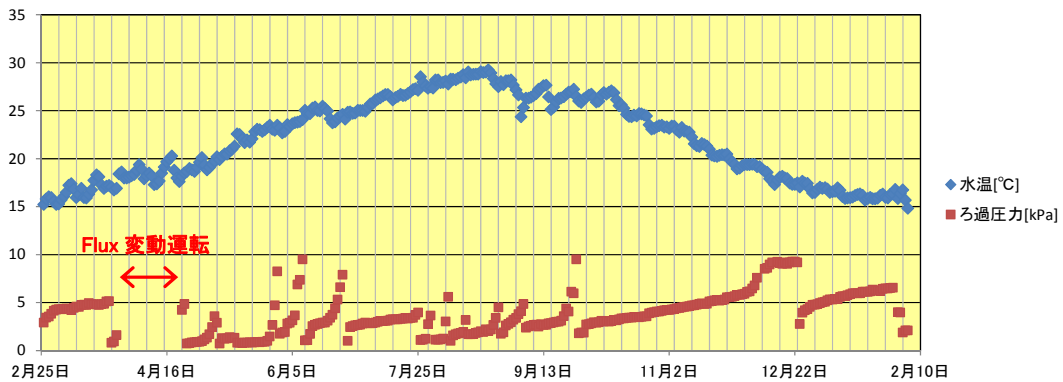
図Ⅲ. 2. 5-36 下水パイロット試験装置の装置外観及び配置平面図

非公開部分あり

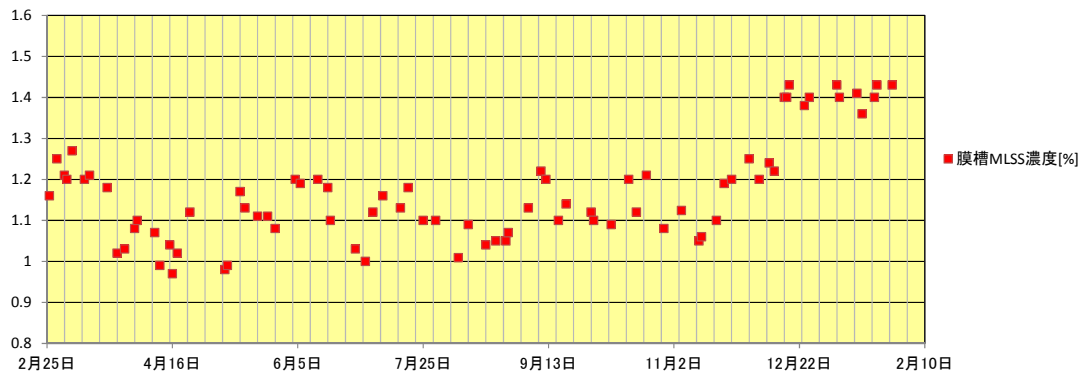
(2) 新型膜ユニットを用いた実証試験結果

下水実証試験装置はH24年4月からH26年2月まで稼働した。H24年4月から9月までは主に試運転、清水試験、汚泥馴養運転、エアリフト循環調整、基本条件運転等を行い、H24年10月より本格的な省エネ実証試験を開始した。

主系列である1系にはコンパクト性を向上した実販売サイズの新型膜ユニットを設置した。この新型膜ユニットは1個当たりの膜面積 10m^2 の膜モジュールを計40個使用し、5列8段のブロック状に装填した。膜ユニット1機当たりの総膜面積は 400m^2 である。実証試験の運転条件は、運転フラックスが $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、膜洗浄空気量は従来比42.9%削減に相当する膜面積当たり $5.0\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ で行い、適宜膜洗浄空気量制御を加えて更なる空気量削減を試みた。図Ⅲ. 2. 5-38に1系のH25年2月からH26年1月までの約1年間の運転結果を、図Ⅲ. 2. 5-39に1系の同時期のMLSS濃度の推移を示す。図Ⅲ. 2. 5-38をみるとH25年4月から9月までの期間に比べ、H25年10月からH26年1月までの期間は過圧力上昇速度も低く安定した運転結果が得られた。この理由として図Ⅲ. 2. 5-39から分かるようにH25年10月からH26年1月の期間はMLSS濃度を1.1~1.4%とその前の期間よりも高めに調整、維持して有機物濃度負荷を下げたことが挙げられる。

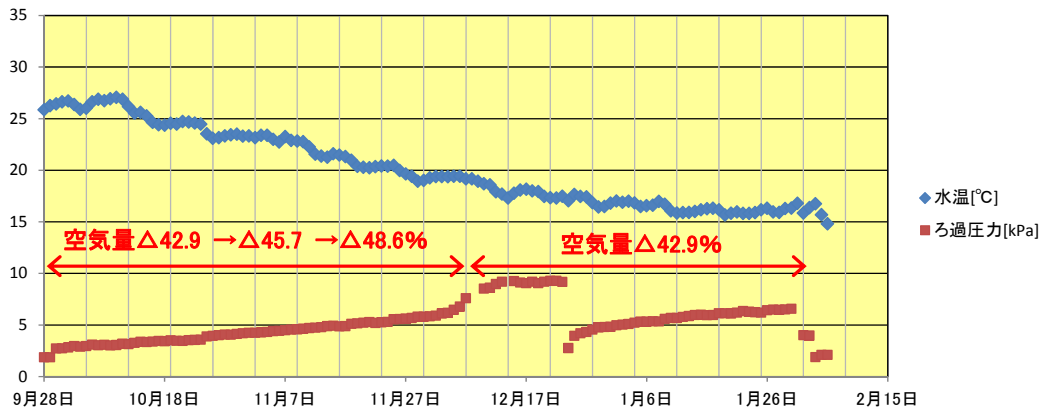


図Ⅲ. 2. 5-38 下水実証試験における 1 系運転結果 (H25. 2~H26. 1)



図Ⅲ. 2. 5-39 下水実証試験における 1 系膜槽 MLSS 濃度 (H25. 2~H26. 1)

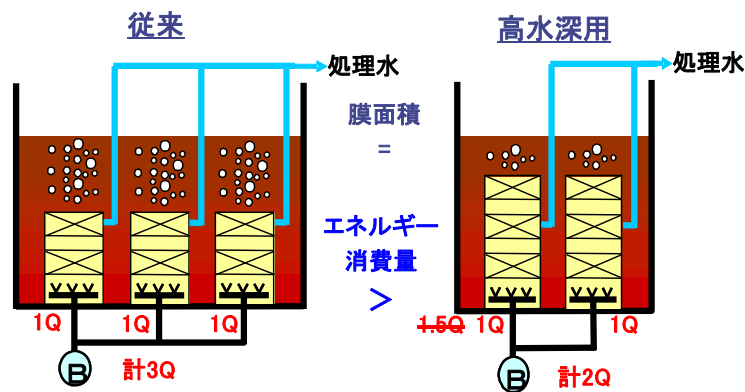
図Ⅲ. 2. 5-40 に 1 系の H25 年 10 月から H26 年 1 月までの期間の運転結果を示す。この期間の運転条件は、運転フラックスが $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、膜洗浄空気量は従来比 42.9%削減に相当する膜面積当たり $5.0\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ から $4.75\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ 、さらに従来比 48.6%削減に相当する $4.5\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ まで下げることが試みた。結果として低水温期においても安定した運転が可能であることを実証した。



図Ⅲ. 2. 5-40 下水実証試験における1系運転結果 (H25. 10~H26. 1)

(3)高水深用新型膜ユニット

下水実証試験装置の2系では対照系としての位置付けで従来型膜ユニットを用いて運転を行っていたが、H25年4月から新たに高水深用新型膜ユニットの試作試験機を設置し、性能確認試験を実施した。高水深用の膜ユニットは既設改築更新など水深のある既設水槽を利用する場合に有効となる。図Ⅲ. 2. 5-41に示すように水深のある水槽に膜ユニットを新たに設置する場合、高さ方向に装填膜面積を持たせた高水深用膜ユニットの方が、膜ユニットの設置台数を少なくできる。また膜ユニットに供給する膜洗浄空気量についても、上昇流を利用することで膜面積当たりに必要な膜洗浄空気量を低く抑えることができ、結果として消費エネルギーの削減を図ることができる。

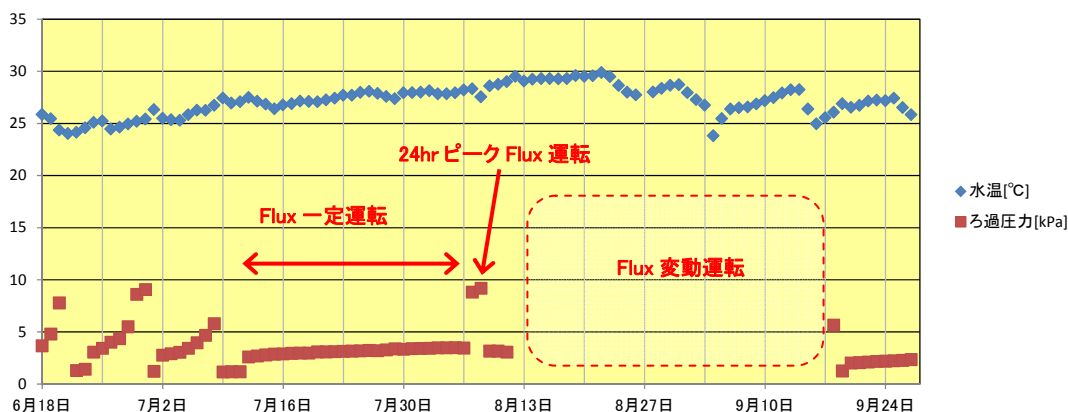


図Ⅲ. 2. 5-41 高水深用膜ユニット採用のメリット

この高水深用新型膜ユニットは、1個当たりの膜面積 10m^2 の膜モジュールを2列6段に搭載した膜ブロックを縦に2段積みして計2列12段とし、膜ユニット1機当たりの総膜面積は 240m^2 である。性能確認試験では、まずフラックス一定運転として運転フラックスが $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、膜洗浄空気量は従来比 61.9%減に相当する膜面積当たり

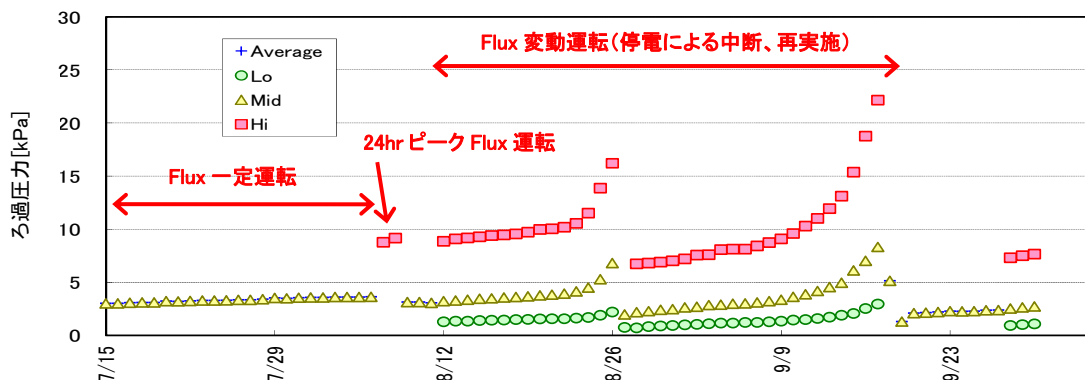
3. 33L/min/m²で行った。その後、24 時間ピークフラックス運転、さらにフラックス変動運転に移行した。図Ⅲ. 2. 5-43 に性能確認試験結果を示す。

非公開部分あり



図Ⅲ. 2. 5-43 下水実証試験における 2 系:高水深用新型膜ユニット運転結果

図Ⅲ. 2. 5-43 より高水深用新型膜ユニットは運転フラックス 0.8m³/m²/d、膜洗浄空気量は 3.33L/min/m²で安定運転が可能であった。この結果を受け、引き続き 24 時間ピークフラックス運転、フラックス変動運転を実施した。24 時間ピークフラックス運転における運転フラックスは 1.32m³/m²/d、フラックス変動運転では 1 日の運転の中で 0.33m³/m²/d×8 時間、0.66m³/m²/d×12 時間、1.32m³/m²/d×4 時間と運転フラックスを変化させた。またこの間の膜洗浄空気量はフラックス一定運転同様、従来比 61.9%減に相当する膜面積当たり 3.33L/min/m²で行った。24 時間ピークフラックス運転およびフラックス変動運転の試験結果詳細を図Ⅲ. 2. 5-44 に示す。フラックス変動運転中に停電による中断が一度あり再実施しているものの、いずれの試験結果も運転が可能であり、高水深用新型膜ユニットを実用化できることを確認した。



図Ⅲ. 2. 5-44 下水実証試験における 2 系:高水深用新型膜ユニット運転結果詳細

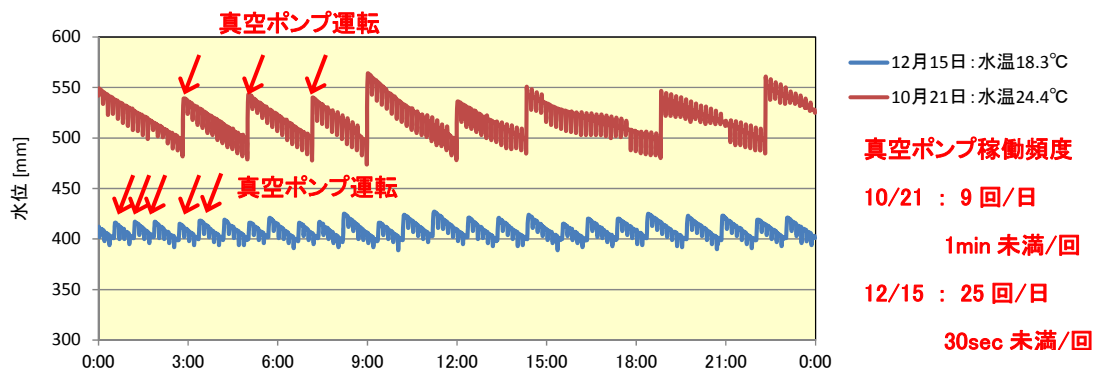
(4)付帯機器の省略・高効率化

下水実証試験装置には、パイロット試験装置にも搭載したサイフォンろ過を引き続き設置したことに加え、新たにエアリフト循環を採用した。

a. サイフォンろ過

図Ⅲ. 2. 5-46 に 1 系空気分離槽の水位変動例を示す。図Ⅲ. 2. 5-46 に示す 2 例では処理水配管中のサイフォン状態を維持するために稼働する真空ポンプの運転水位を変えているが、いずれの場合も 1 日当たりの真空ポンプ稼働時間が 10min 程度に抑えることができた。上記結果よりサイフォンろ過の採用により通常稼働率が 90%程度である膜ろ過ポンプを省略し、かつ膜ろ過に係る消費エネルギーを 0.01kWh/m² 未満に削減可能であることを確認した。

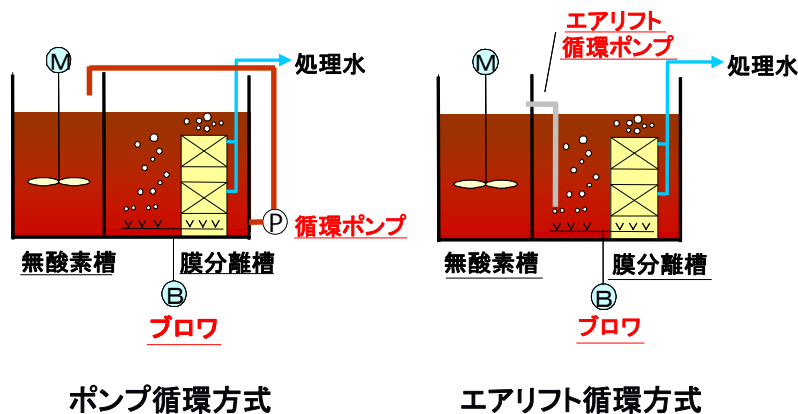
非公開部分あり



図Ⅲ. 2. 5-46 下水実証試験装置/1 系の空気分離槽水位変動例

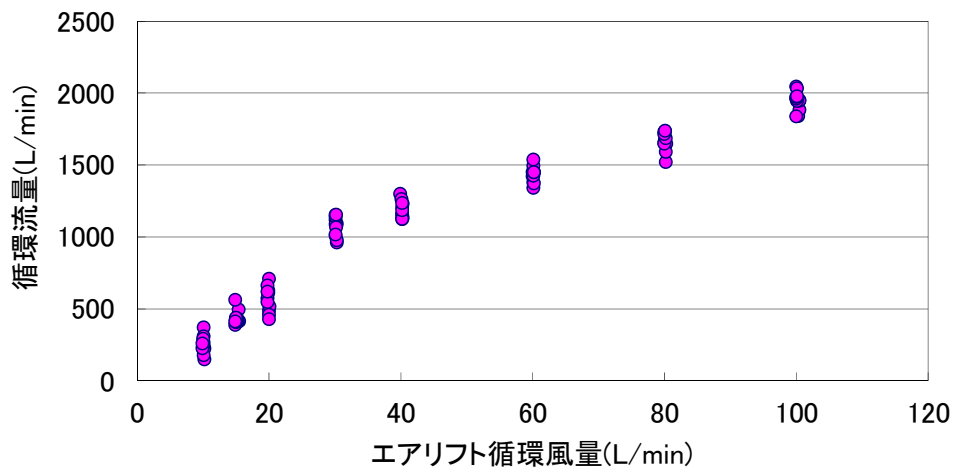
b. エアリフト循環

今回、下水実証試験装置に新たにエアリフト循環を採用し、MBRシステムのエネルギー消費において全体の5%を占める硝化液循環ポンプを省略して消費エネルギー削減に取り組んだ。硝化液の循環には通常、処理量の3~4倍の循環量が必要である。エアリフトによる硝化液循環の場合、図Ⅲ. 2. 5-47に示すように従来、水中あるいは陸上に設置する循環ポンプの代わりに膜分離槽内にエアリフト配管及びエアリフト空気配管を設置し、膜洗浄あるいは補助散気用のブロワから供給する空気の一部を分岐してエアリフト空気配管からエアリフト配管の吸込口下部に送風して、気泡の上昇流を利用して槽内の汚泥を揚水し無酸素槽へ返送する。下水実証試験においては、1, 2系ともにエアリフト循環による運転を実施し、エアリフト空気は補助散気ブロワから供給する空気を分岐した。図Ⅲ. 2. 5-49に1系のエアリフト循環風量と汚泥循環流量の関係を示す。図Ⅲ. 2. 5-49より汚泥循環流量の5%未満の空気量で送泥が可能であることを確認できた。



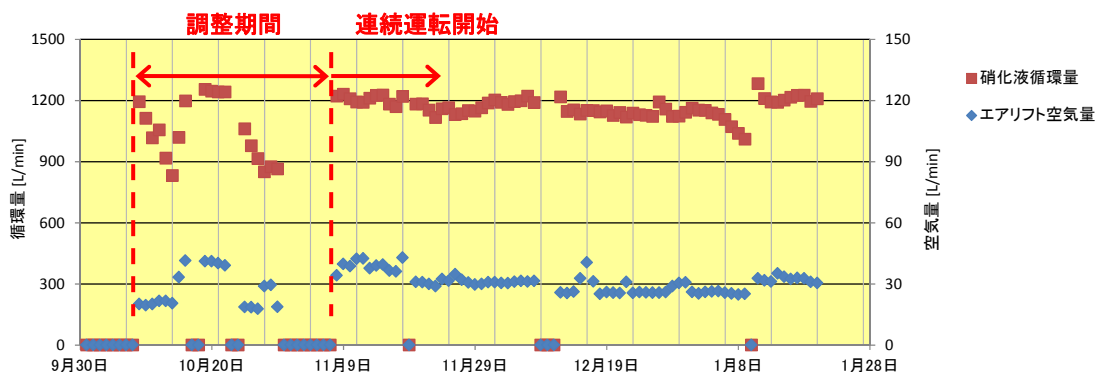
図Ⅲ. 2. 5-47 ポンプ循環方式とエアリフト循環方式の比較

非公開部分あり



図Ⅲ. 2. 5-49 下水実証試験装置/1 系のエアリフト循環風量と汚泥循環流量の関係

また下水実証試験では実運転における調整及び継続した運転データ取得を行い、図Ⅲ. 2. 5-50 に示すように汚泥循環量の 2.6%の空気量でエアリフト循環運転が可能であることを確認した。このエアリフト空気量は総空気量の 0.6%に当たる。この結果からエアリフト循環の採用によりMBRシステムのエネルギー消費量の 5%を占める硝化液循環ポンプを省略し、かつ大幅に消費エネルギーの削減が図れることを確認した。



図Ⅲ. 2. 5-50 下水実証試験装置/1系のエアリフト循環運転結果

(5)まとめ

個別の研究開発項目の成果を基に下水実証試験に取り組み、以下の結果を得た。

- ①コンパクト性を向上した実販売サイズの新型膜ユニットを用いて性能確認を行い、運転フラックスが $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、膜洗浄空気量は従来比 48.6%削減に相当する膜面積当たり $4.5\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ の条件にて安定運転が可能であることを実証した。
- ②高水深用新型膜ユニットの試作試験機を用いて性能確認を行い、運転フラックス $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、膜洗浄空気量は従来比 61.9%削減に相当する膜面積当たり $3.33\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ の条件にて安定運転が可能、またフラックス変動試験等を実施して実用化できることを確認した。
- ③下水実証試験装置において膜ろ過ポンプを省略するサイフォンろ過、硝化液循環ポンプを省略するエアリフト循環の採用に取り組み、ポンプ省略によってMBRシステム全体の消費エネルギーを大幅に削減できることを実証した。

2.5.5 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

【中間評価時】

平成23年度までの中間目標として、従来MBRに比べ曝気に係わる消費エネルギーを50%削減することに取り組んでいる。現在までの中間目標の達成度として、具体的数値目標①下水向け設計膜ろ過流束（フラックス）の $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ への向上については、新膜シート1種類について実規模膜エレメントを試作し、下水パイロット試験装置において運転フラックス $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ にて安定運転が可能であることを確認できていることから達成済みである。また、②膜洗浄空気量の従来比50%削減については、現時点までに膜ろ過性能をモニタリングすることで膜洗浄空気量を約20%削減できることを確認するとともに、上記とは別に新型膜モジュール用散気装置の適用可能性を検討し、膜洗浄空気量を35%削減できる可能性があることを確認している。②については今後、下水パイロット試験装置において改良型散気装置や新型膜モジュール用散気装置による膜洗浄空気量の削減及び膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の削減等に取り組み、平成23年度中に目標を達成する見込みである。

【事後評価時】

平成25年度までの最終目標として、MBRシステム全体の消費エネルギーを従来比30%以上削減することに取り組んだ。本研究では下水実証試験装置を用いてMBRシステム全体の省エネ実証試験を実施した。以下にその実証試験結果を基にした省エネ試算結果と最終目標の達成度について述べる。

① 新設 $4,200\text{m}^3/\text{d}$ ベースにおける消費エネルギー試算

今回実施した下水実証試験においては、以下に示す省エネ施策によりMBRシステム全体の消費エネルギー削減を図った。

- ・コンパクト性を向上した新型膜ユニットの採用によるブロウ消費エネルギーの削減
運転フラックス $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ に向上
膜洗浄空気量 $4.5\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ (従来比48.6%減)に削減
- ・サイフォンろ過の採用による膜ろ過ポンプの省略
- ・エアリフト循環の採用による硝化液循環ポンプの省略

以上の実証結果を基に、ベンチマークである処理規模 $4,200\text{m}^3/\text{d}$ の従来型MBRシステムと比較するため、処理規模 $4,200\text{m}^3/\text{d}$ の開発MBRシステムを新設した場合の消費エネルギーを試算した。試算結果を表Ⅲ.2.5-5に示す。省エネ性能に優れた新型膜ユニットを用いて運転フラックス $0.8\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 、膜洗浄空気量 $4.5\text{L}/\text{min}/\text{m}^2$ (従来比48.6%減)での運転が可能になったことで、ブロウの消費エネルギーは従来の44.3%削減にあたる $0.256\text{kWh}/\text{m}^3$ に抑えることができた。またサイフォンろ過、エアリフト循環の採用によりポンプを省略できたことで、ポンプ動力に係る消費エネルギーを大幅に削減することが可能となった。今回は試算のみである低動力型攪拌機の採用による省エネ効果も加え、最終的

な開発MBRシステム全体の消費エネルギーは従来の43%削減にあたる0.496kWh/m³にまで到達した。

表Ⅲ.2.5-5 実証試験結果を基にした開発MBRシステムの消費エネルギー試算(4,200m³/dベース)

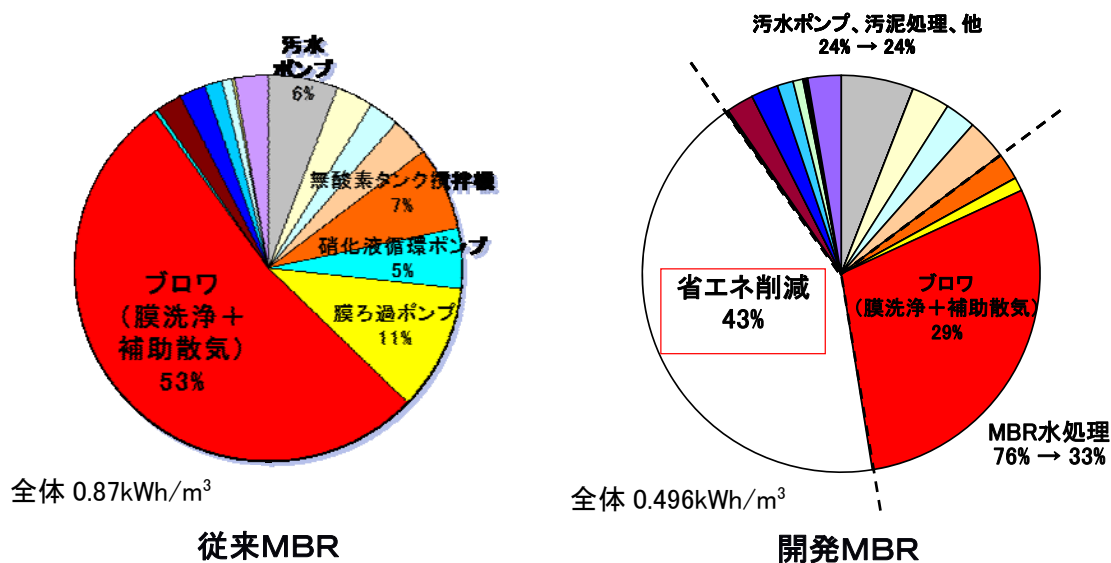
対象機器	従来 [kWh/m ³]		開発 [kWh/m ³]	備考
ブロワ	0.46	⇒	0.256	Flux向上、空気量削減
膜ろ過ポンプ	0.10		0.01	サイフォンろ過
硝化液循環ポンプ	0.04		0.00	エアリフト循環
無酸素槽攪拌機	0.06		0.02	今回、試算のみ
その他機器 (汚水P、流調、汚泥処理含む)	0.21		0.21	今回、省エネ対象外
計	0.87	⇒	0.496	削減率43%

② 最終目標に対する達成度

本研究開発における最終目標は、従来のMBRに比べ、処理性能を維持・向上しつつ、MBRシステム全体の消費エネルギーを従来比30%以上削減することである。

図Ⅲ.2.5-51に従来型MBRと開発MBRの処理規模4,200m³/dにおける消費エネルギー内訳を示す。図から分かるように、開発MBRのシステム全体の消費エネルギー削減率は43%に到達し、最終目標を達成した。

さらに、開発MBRシステムにおいて、ブロワの消費エネルギーについては高効率ブロワの採用によって更に消費エネルギーの削減が見込める。また下水実証試験にて性能確認を実施した高水深用新型膜ユニットを採用できる場合は、膜面積当たりの膜洗浄空気量を26%程度低く設定できるため、更なるMBRシステム全体の消費エネルギーの削減が見込みである。



図Ⅲ. 2. 5-51 従来型MBRと開発MBRのシステム全体の消費電力量内訳(4, 200m³/d ベース)

(2) 成果の意義

【中間評価時】

中間目標を達成するための具体的数値目標の内、①下水向け設計膜ろ過流束（フラックス）の $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ への向上の意義は、設計フラックスを従来の $0.52\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ より $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ に向上させることにより必要膜ユニット数を約 50%削減できることから膜洗浄空気量についても約 50%削減できることである。前述の国内 A 下水処理場を対象とするモデルケース試算より膜洗浄及び補助散気ブLOWの消費エネルギーを 23%削減できることを確認している。また、具体的数値目標②膜洗浄空気量の従来比 50%削減できた場合には上記モデルケース試算では膜洗浄及び補助散気ブLOWの消費エネルギーを 28%削減できる見込みである。さらに①と②の成果と高効率ブLOWを組み合わせることで、ブLOWの消費エネルギーを 50%削減でき、中間目標を達成できる見込みである。

中間目標の達成によりMBR技術の適用用途を従来の小規模下水及び食品・飲料等産業廃水から中大規模下水や各種産業廃水へ拡大することが期待できる。

【事後評価時】

最終目標の達成によりMBR技術の適用用途を従来の小規模下水及び食品・飲料等産業廃水から中大規模下水や各種産業廃水へ拡大することが期待できる。

(3) 知的財産権等の取得

表Ⅲ. 2. 5-6 に示すように本研究開発項目における全研究開発期間中の特許出願件数は 4 件である。膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量制御や膜ファウリングの評

価方法等について重要な知見が得られたことから事業戦略上重要と判断し、国内及びPCT 特許出願を行った。

表Ⅲ.2.5-6 特許、論文、外部発表等の件数

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
H21FY	0件	0件	0件	0件	0件	0件
H22FY	1件	0件	0件	0件	1件	2件
H23FY	3件	0件	0件	0件	2件	1件
H24FY	0件	0件	1件	0件	4件	0件
H25FY	0件	0件	0件	0件	4件	0件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(4)成果の普及

弊社では国内外においてMBR用途向け膜ユニットの製造販売事業、国内及び中国等アジア地域においてはMBRシステムを用いた水処理プラントエンジニアリング事業を行っており、国内外に強固な営業販売チャネルを保有している。例えば、膜ユニットの製造販売事業においては国内外の多数のプラントエンジニアリング会社と提携関係にある(国内280社程度、海外30社程度)。成果の普及に際しては上記プラントエンジニアリング会社への技術説明等を通じて速やかに普及に努める予定である。なお、一般に向けての情報発信としてはNEDO主催の展示会 Inter Aqua 等への参加や学会・シンポジウムでの発表を通じて研究成果の発信を行っていく予定である。

3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

2.6 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

2.6.1 抽出法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

(1) 含浸抽出法によるめっき液長寿命化技術

(1)-1 背景

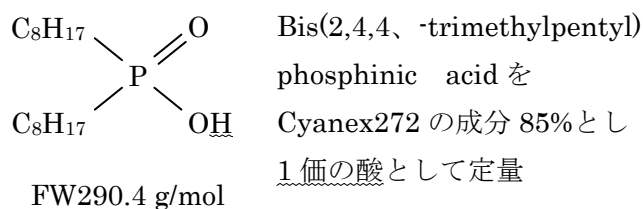
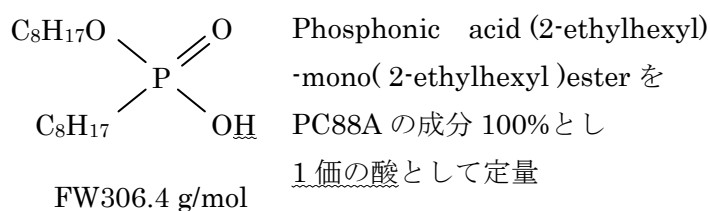
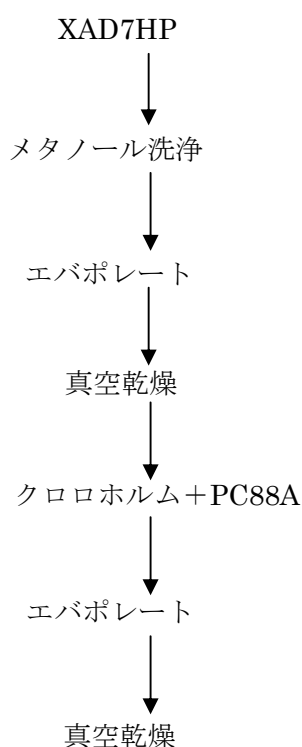
2010年9月7日尖閣諸島付近で中国籍の不審船と海上保安庁の巡視船が衝突、海上保安庁が中国船の船長を公務執行妨害容疑で逮捕後、通関上の手続きを表向き理由として、中国から日本へのレアアースの輸出が全て止まるという事態が発生した。また、エネルギーに着目すれば、世界的にはジャスミン革命を皮切りに北アフリカ・中東の情勢の不安定から原油価格が高騰し、国内では東日本大震災の影響により電力不足も起きている。政治・経済いずれの観点から考えても、今後のレアメタルやエネルギーの省資源化は早急の問題である。無電解ニッケルめっき廃液中にはレアメタルであるニッケルを建浴時と同量程度含んでいる。めっき液の長寿命化技術により廃液量を削減することができれば、廃液中に含まれているニッケルの廃棄処分量と、廃液処分に必要なエネルギーを削減できる。アルミニウムに無電解ニッケルめっき処理を行う場合、一般的には前処理として亜鉛置換処理を行う。めっき液中に不要成分の亜鉛が蓄積することにより、著しくめっき皮膜の生成速度が遅れる場合には液の廃棄処分に至る。具体的にはめっき液中の亜鉛濃度が 20 mg/L 程度からめっき速度の低下が起これ、亜鉛濃度 80~100 mg/L ではめっき速度が半分程度に低下するので廃棄を行う。日本カニゼンの群馬工場では、アルミニウムの下付けめっき液中に蓄積した亜鉛を除去するためにミキサーセトラ装置を導入しているが、①有機溶剤を多量に使用、②めっき液中に溶剤が混入、③装置が大型である等の課題を抱えている。そのため、ミキサーセトラ法の抱える課題を解決できる革新的技術として、含浸抽出法の研究を行った。含浸抽出法とは樹脂や繊維に金属抽出剤を染込ませて吸着剤として利用する技術であり、溶剤量の削減や装置の小型化が期待できる。

(1)-2 含浸樹脂作製方法

無機多孔性吸着剤に添加した亜鉛抽出剤は乾燥によりすべて含浸されることを確認した。また、添加した亜鉛抽出剤種と量による亜鉛吸着量の違いから最適含浸樹脂を決定した。含浸樹脂に含まれる亜鉛抽出剤の割合を含浸率と定義し、高い含浸率が期待できる多孔性樹脂 XAD7HP とニッケルイオンを含む水溶液中でも選択的亜鉛吸着性が期待できる酸性有機リン抽出剤から PC88A、Cyanex272 を選定した。

XAD7HP にメタノールを加えて緩やかに攪拌、上澄み液を棄却する洗浄操作を 3 回行い、エバポレーター及びデシケーターにより重量変化がなくなるまで乾燥した。300 mL ナス型フラスコに目的の含浸率に合わせた量の亜鉛抽出剤にクロロホルム概ね 100 mL を加えて溶解させた。洗浄・乾燥させた XAD7HP と亜鉛抽出剤-クロロホルム混合

溶媒をよく馴染ませて、エバポレーター、デシケーターで乾燥させた試料を含浸樹脂とした(図Ⅲ.2.6.1-1)。含浸樹脂 1.00 g をエタノール概ね 100 mL に浸漬(24 時間・室温)し、エタノール中に亜鉛抽出剤を溶出させた。亜鉛抽出剤の溶出したエタノール溶液に水酸化ナトリウムとフェノールフタレイン指示薬による中和滴定を行うことで、含浸樹脂の亜鉛抽出剤添加率と含浸率を比較した。含浸樹脂作製時に添加した亜鉛抽出剤は XAD7HP にすべて含浸され、抽出剤の添加率と含浸率は等しいことが確認できた(図Ⅲ.2.6.1-2)。



亜鉛抽出剤添加率(wt%)	0.0	15.0	30.0	45.0
PC88A 含浸率(wt%)	0.5	16.2	33.1	46.4
Cyanex272 含浸率(wt%)	0.3	16.7	33.5	48.5

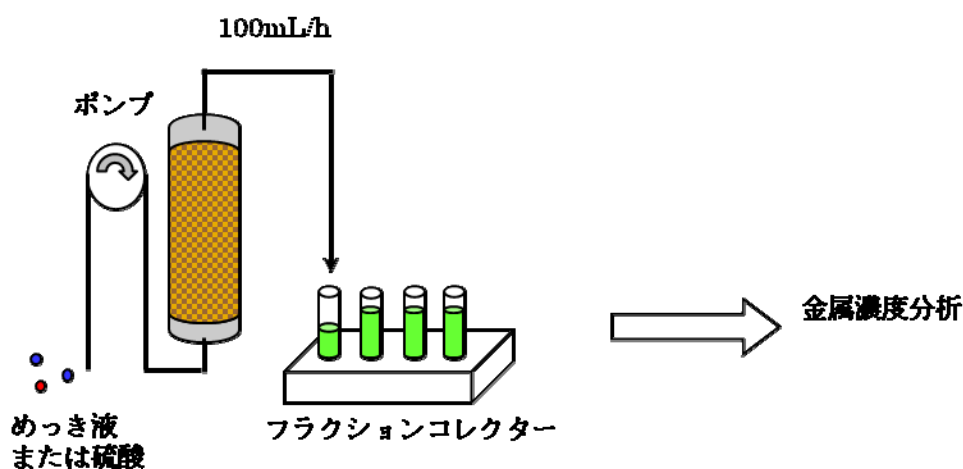
図Ⅲ.2.6.1-1 含浸樹脂の作製工程

図Ⅲ.2.6.1-2 中和滴定による含浸率の定量

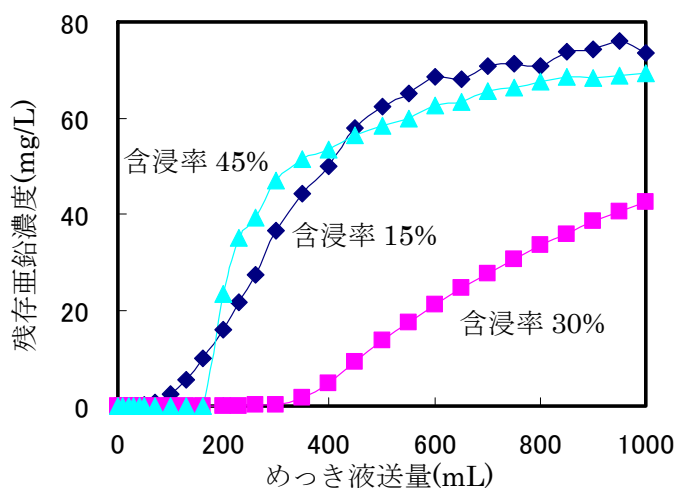
(1)-3 最適含浸樹脂の決定

無電解ニッケルめっき中から最も亜鉛を吸着する含浸樹脂の作製条件を決定するため、添加する抽出剤種とその量を検討した。PC88A・Cyanex272 の添加量を変更して作製した含浸樹脂を用いて、無電解ニッケルめっき液に添加した亜鉛に対する吸着力を比較する試験を行った。含浸樹脂 10mL をガラスカラムに充填、酸により含浸樹脂に吸着している金属イオンを溶離させるため、純水、2 mol/L 硫酸、純水の順に、25 °C の条件で 100 mL/h×1 h ずつカラムに流して含浸樹脂の洗浄操作を行った。含浸樹脂洗浄後、カラムに模擬めっき廃液を 25 °C の条件で流速 100 mL/h×10 h 流し、含浸樹脂にめっき液中の亜鉛イオンを吸着除去させた。模擬めっき廃液には SC-93 に硫酸亜鉛水溶液を添加して廃液と同程度の亜鉛濃度 80 mg/L に調製し、硫酸または水酸化ナトリウムにより pH4.95 に微調整したものをを用いた。カラム通液後のめっき液はフラクションコレ

クターで 10 mL ずつ分取、原子吸光分析装置によりカラム通液後のめっき液中の残留亜鉛濃度を定量した(図Ⅲ.2.6.1-3)。亜鉛吸着操作後、再び洗浄操作を行い、カラム通液後の硫酸もめっき液同様に亜鉛濃度を分析し、硫酸中に溶離した亜鉛量から含浸樹脂の亜鉛吸着量を定量した。いくつかの含浸率で作製した含浸樹脂を比較すると無電解ニッケルめっき液中から亜鉛を吸着除去するには PC88A・Cyanex272 とともに最適な含浸率の範囲が存在することが確認できた(図Ⅲ.2.6.1-4、図Ⅲ.2.6.1-5)。最適な含浸率を比較すれば PC88A よりも Cyanex272 から作製した含浸樹脂の方が若干亜鉛除去性能に優れているが概ね同等程度であった。しかし、Cyanex272 は輸入品であり、PC88A と比較すると高価で供給が不安定なため、工業的には PC88A を用いて含浸率 23~30%で作製した含浸樹脂を最適含浸樹脂と見なした。

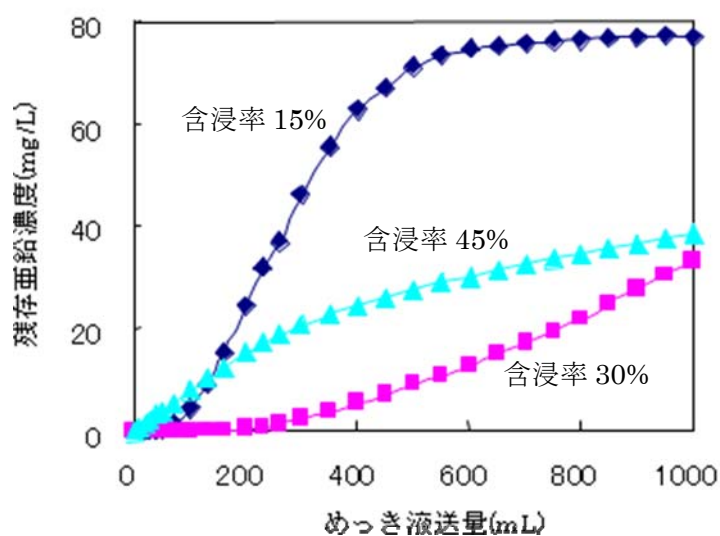


図Ⅲ.2.6.1-3 亜鉛除去操作の概略



含浸率(%)	15	23	27	30	38	45
含浸樹脂の亜鉛吸着量(mg)	25.2	57.8	60.1	63.3	26.0	32.2

図Ⅲ.2.6.1-4 PC88A を用いた含浸樹脂に模擬めっき廃液を送液し 10mL 毎に残存亜鉛濃度定量(上)
めっき液送液後、含浸樹脂が吸着していた亜鉛を硫酸により溶離・定量(下)

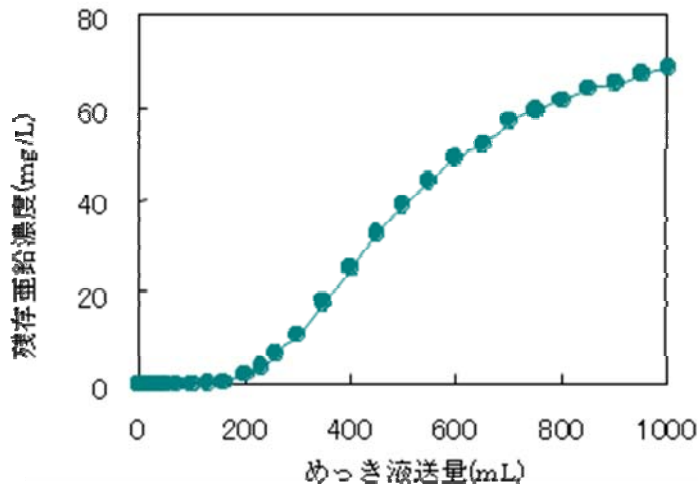


含浸率[%]	15	23	27	30	38	45
含浸樹脂の亜鉛吸着量[mg]	22.4	44.4	49.2	66.6	58.4	38.5

図Ⅲ. 2. 6. 1-5 Cyanex272 を用いた含浸樹脂に模擬めっき廃液を送液し 10 mL 毎に残存亜鉛濃度定量(上)
めっき液送液後、含浸樹脂が吸着していた亜鉛を硫酸により溶離・定量(下)

(1)-4 めっき廃液への適用

PC88A を用いて作製した含浸率 27%の含浸樹脂が、実際の老化めっき廃液に適用可能であるか検討した。無電解ニッケルめっき処理は通常の電気めっきに用いられる電析と異なり、めっき液中の次亜リン酸とニッケルイオンの酸化還元反応により金属ニッケル皮膜を析出させる。そのため、次亜リン酸の酸化物である亜リン酸イオンが蓄積する。他にも、ナトリウム・カルシウムなどの金属イオンが蓄積していく。これらめっきには不要な成分が蓄積する影響を鑑みて、実際の老化めっき廃液に含浸樹脂を適用した亜鉛の吸着除去試験を行った。めっき廃液には日本カニゼン群馬工場から 0.7 ターンまで使用した無電解ニッケルめっき廃液 SC-93 を特に調整せずに用いた。カラムに含浸樹脂を 10 mL 充填し、カラム洗浄後、めっき廃液を流速 100 mL/h×10 h 送液、めっき液から吸着した金属イオンは硫酸により溶離した。カラム送液前後のめっき液と洗浄に用いた硫酸から含浸樹脂の金属吸着量を算出した。作製した含浸樹脂は実際の老化めっき液に適用しても高い亜鉛選択性を持ち、残留亜鉛濃度を低下させることが確認できた(図Ⅲ. 2. 6. 1-6)。



金属イオン成分	亜鉛	ニッケル	ナトリウム	カルシウム	アルミニウム
廃液中の金属濃度(mg/L)	85.60	5151	29449	90.07	41.27
含浸樹脂の金属吸着量(mg)	52.35	3.69	3.34	0.60	8.40

図Ⅲ. 2. 6. 1-6 PC88A を用いた含浸樹脂に実際の老化めっき廃液を送液し 10mL 毎に残存亜鉛濃度定量(上)
めっき液送液後、含浸樹脂が吸着していた金属を硫酸により溶離・定量(下)

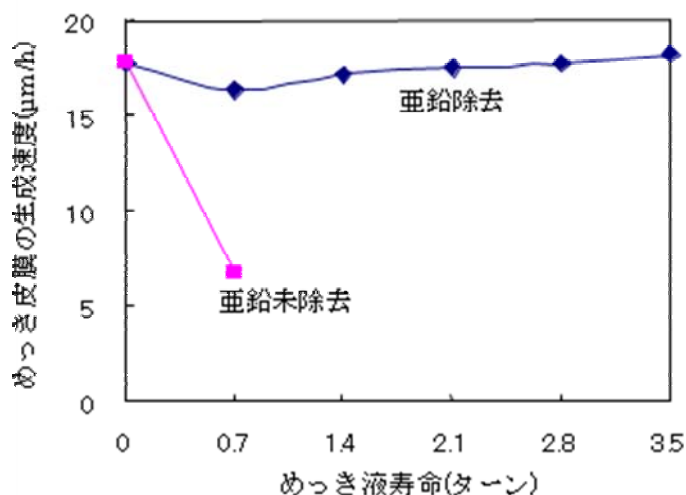
(1)-5 連続めっき試験

本含浸樹脂は亜鉛濃度 80 mg/L 以上の老化めっき廃液から高い亜鉛選択性を持つことを確認した。無電解ニッケルめっき液中の亜鉛濃度が 20 mg/L を超えるとめっき速度が低下しはじめ、80~100 mg/L を超えると廃棄に至る。そのため、工業的には亜鉛濃度は 20 mg/L 以下に維持できる運用条件がより望ましい。含浸樹脂を組込んだ亜鉛除去装置により亜鉛濃度 20 mg/L 以下を維持した連続めっき試験によって得られた皮膜の評価と大型化した工業的な亜鉛除去装置の設計を行った。

本槽 7 L のめっき槽に含浸樹脂を詰めたカラムとめっき液を送液するポンプを組込んで亜鉛除去装置とした。日本カニゼン群馬工場の稼動条件からめっき処理量と亜鉛イオン蓄積量のモデルを検討した結果、概ね 0.1 ターンの処理にともない、12 mg/L の亜鉛イオンが蓄積する。本試験では 0.1 ターン/h めっき反応を進め、12 mg/L・h の亜鉛イオンを添加、

1 日に 7 時間めっき処理を行い、亜鉛除去装置も 7 時間稼動させた。亜鉛除去装置を導入しないで 0.7 ターンまで連続めっきを続けるとめっき速度は半分以下に低下したが、亜鉛除去装置を導入すると 3.5 ターンまで連続めっきを行ったにも関わらず、めっき速

度の低下は見られなかった(図Ⅲ.2.6.1-7)。また、亜鉛除去装置により長寿命化しためっき液により 0~3.5 ターンまで硬度・耐磨耗性・付き回りにおいても良好なめっき皮膜を得られた。ただし、亜鉛除去装置を導入した場合、めっき液表面に油膜の生成が確認できた。これは含浸樹脂中の亜鉛抽出剤が溶出したことが原因と考えられる。



ターン		0	0.7	1.4	2.1	2.8	3.5
めっき液中の亜鉛濃度(mg/L)	亜鉛除去	0.1	7.6	7.9	17.3	9.5	10.6
	亜鉛未除去	0.1	90.8	未測定	未測定	未測定	未測定

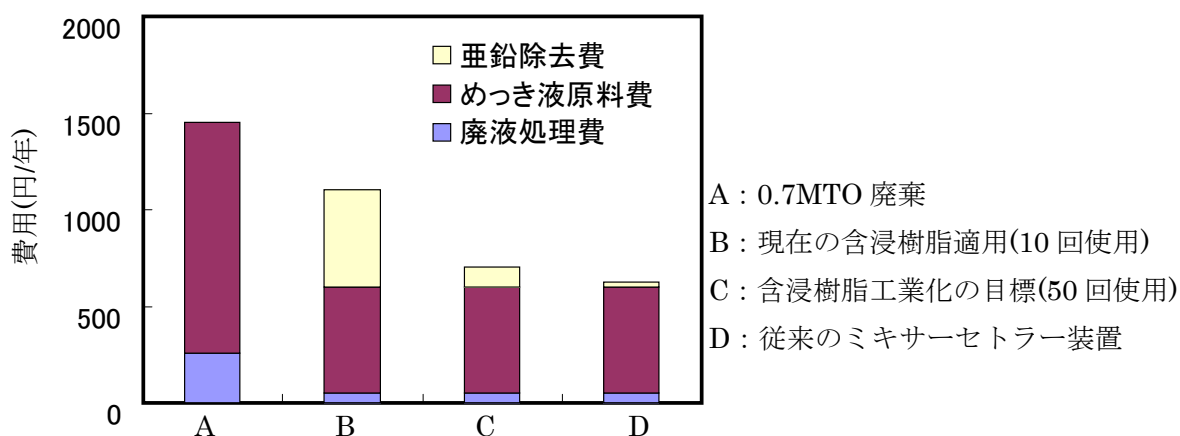
図Ⅲ.2.6.1-7 亜鉛除去装置の導入が連続めっきの皮膜生成速度に与える影響(上)
亜鉛除去装置の導入が連続めっき中の亜鉛濃度に与える影響(下)

(1)-6 亜鉛除去装置と経済性

含浸樹脂を適用した連続めっき試験では、めっき液中の亜鉛イオンを吸着除去することで、めっき皮膜の生成速度の低下を防止した。また、含浸樹脂の適用は皮膜に影響を与えないことからめっき液を 5 倍に長寿命化できたことが確認できた。大型な亜鉛除去装置の設計と装置導入のコストシミュレーションを行うことで工業化の可能性を検討した。

工業的なめっき槽の多くは 200~3000 L 程度であり、本研究では 200 L めっき槽に導入できる亜鉛除去装置を設計した。亜鉛除去装置の設置に必要な面積は 1500 cm² であり、この結果を基に最大規模の 3000 L めっき槽を見積もると概ね 4000 cm² 必要になり、従来のミキサーセトラ法による亜鉛除去装置の設置面積 18000 cm² と比較すると 1/5 近く小型が出来る試算が得られた。また、3000 L めっき槽に組込む亜鉛除去

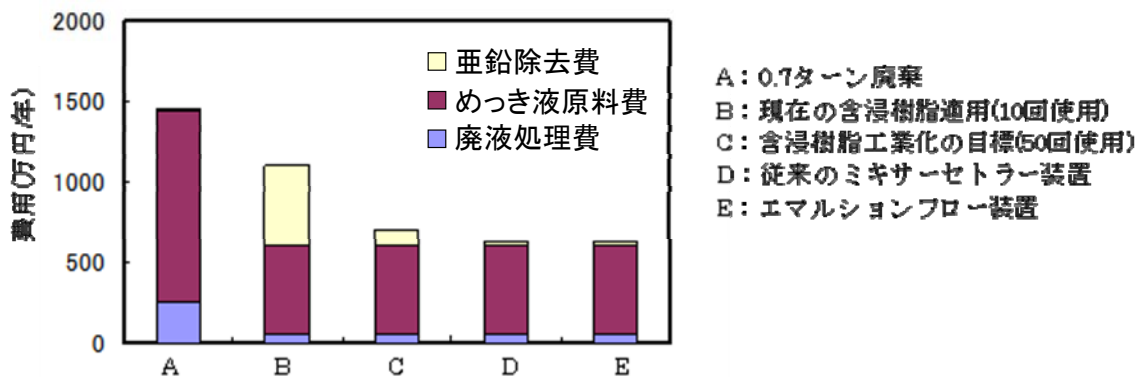
装置として、イニシャルコストを比較すればミキサーセトラ法は 600 万円程度かかるが、含浸樹脂法は 200 万円程度で製作可能である。ただし、これらはともに試作としての外注費等を含めた金額であり、工業化にともなう量産ができれば制作費の低下が見込める。また、3000 L めっき槽に亜鉛除去装置を組込んで 5 倍までのめっき液長寿命化を行った場合の経済的優位性を検討した(図Ⅲ.2.6.1-8)。含浸樹脂は亜鉛イオンの吸着・溶離操作により繰返し使用を行っている。現在 10 回の繰返し使用を行っているが、含浸樹脂に担持させた亜鉛抽出剤がポンプの送液によって徐々に溶出していくために、亜鉛吸着量の低下が起こり廃棄に至る。長寿命化を行わないでめっき液を廃棄するよりも含浸樹脂を適用した方が経済的優位性は得られるが、含浸樹脂の製作費がトータルコストに占める割合が大きく、改善の必要がある。含浸樹脂から亜鉛抽出剤の溶出を抑えることでめっき液への抽出剤の混入を防止し、繰返し使用の耐久性の向上も期待できる。具体的には現行の 10 回繰返し使用で廃棄していた含浸樹脂を 50 回まで使用できるようにすれば亜鉛除去費がトータルコストに占める割合が十分に小さくなる試算が得られた。



図Ⅲ.2.6.1-8 亜鉛除去装置の導入がめっき加工にかかるコストに与える影響

その後、本プロジェクトで同時進行している原子力機構が開発しているエマルションフロー法と比較した。その結果を図Ⅲ.2.6.1-9 に示す。

C；含浸樹脂法、D；ミキサーセトラ法、E；エマルションフロー法は、亜鉛除去のランニングコストにおいて、概ね同等の試算値が得られた。一方、商業レベルで実用化を検討する場合は、初期費用、運転に関わる人件費、材料の入手しやすさ等が重要な判断材料になる。これらの点から、C, D, E を比較検討した結果、エマルションフロー法にて実証試験することにした。その理由は、C は樹脂廃棄物の発生や樹脂製造設備費・樹脂交換に関わる人件費等が高む懸念があること、D は、前述の通りである。



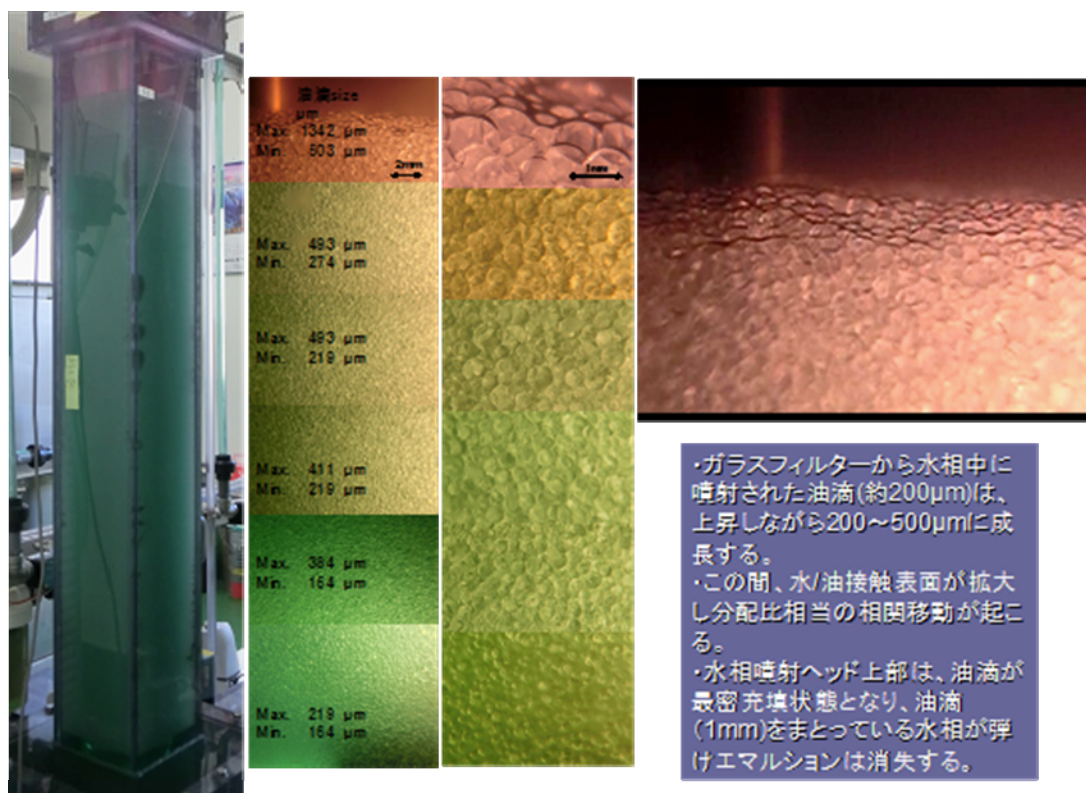
図Ⅲ.2.6.1-9 各種抽出装置のコスト比較

(1)-7 エマルションフロー装置での検討

原子力機構が開発したエマルションフロー法での適用を検討した（エマルションフロー法の詳細については、(2)新抽出装置による金属回収技術を参照のこと）。ここでは、使用済み液において不純物である亜鉛が十分抽出できるかを実証することによって確認した。つまり、めっき液を長寿命化させるために亜鉛を除去することと、使用済み液中の亜鉛を除去することは同じであるからである。この実証試験時の様子とエマルションの観察写真を図Ⅲ.2.6.1-10 に示す。向流式のエマルションフロー装置にて長期にわたり安定したエマルションが生成し、亜鉛を除去することが出来た。亜鉛抽出率の結果は、「(4)-3 抽出法を用いためっき液のリサイクル技術開発」の図Ⅲ.2.6.1-102 示してある。この様に、使用済み液において亜鉛抽出率が 90%以上を確認できたので、エマルションフロー法を用いれば、含浸樹脂 50 回以上と同等の経済的優位性があると考えられる。従って、エマルションフロー装置をアルミニウム加工しているめっき槽に導入すれば、めっき液の長寿命化が可能となることがわかった。

(1)-8 まとめ

従来工業化されていなかった無電解ニッケルめっき液中から亜鉛イオンを選択的に吸着できる吸着剤を開発することができた。また、本研究で作製条件を検討した結果、含浸樹脂に無電解ニッケルめっき液中の亜鉛を吸着除去させるためには、含浸樹脂に添加する亜鉛抽出剤の割合に最適値が存在することを見出した。この最適化した含浸樹脂は実際の老化めっき廃液中に含まれる主成分のニッケルイオンや他の金属イオンの中から高い選択的吸着性によって微量の亜鉛イオンだけを吸着除去することが確認できた。この含浸樹脂を組込んだ亜鉛除去装置を設計し、実際の連続めっき試験を行った結果、めっき液中の亜鉛イオンを吸着除去することにより従来の 5 倍までの長寿命化を達成した。しかしながら、連続めっき試験では、含浸樹脂に浸漬させた抽出溶媒が溶出する



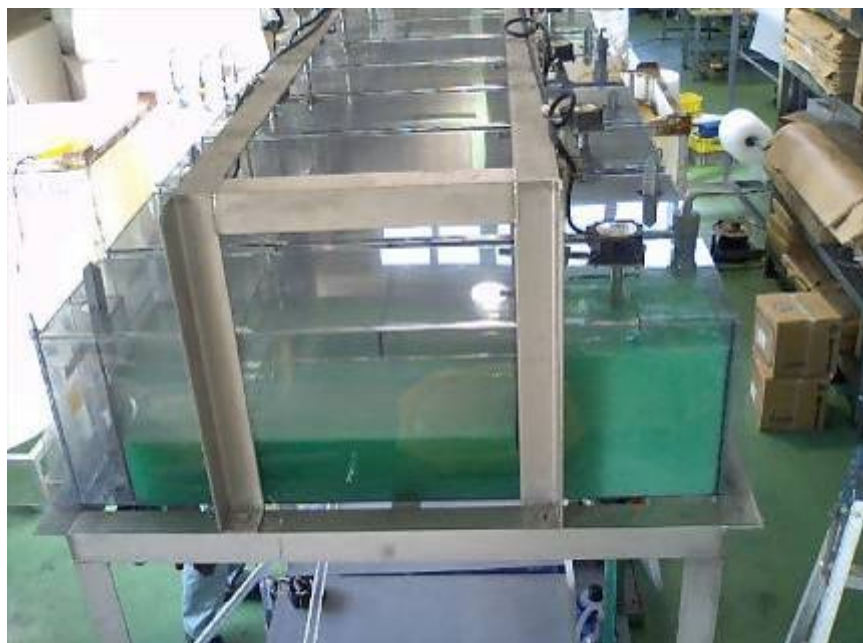
図Ⅲ.2.6.1-10 亜鉛除去工程における向流式エマルションフロー写真

ことで、繰り返し使用による亜鉛吸着能力が低下する。そのため、含浸樹脂に掛かるコストが大きく改善の必要がある。含浸樹脂による無電解ニッケルめっき液の長寿命化を工業化するためには、現在行っている含浸樹脂の亜鉛吸着溶離操作を 10 回使用後に廃棄するモデルから 50 回以上の使用が可能であることが望ましい。含浸樹脂から抽出剤の溶出を抑えることで、従来のミキサーセトラ法の課題を解決し、工業化の実現性が十分出てくる試算である。本含浸樹脂を無電解ニッケルめっき液への適用を工業化すれば、資源の少ない我が国で廃棄物削減による環境低負荷型のレアメタルとエネルギーの省資源化の可能性を秘めている。

しかしながら、経済的優位性等を総合的に考察した結果、本プロジェクトで共同研究を行っているエマルションフロー法が実用化には向いていると判断した。そこで、使用済み液中のリサイクル技術のプロセスの中で、エマルションフロー法で亜鉛を除去する工程を導入し、工業レベルで実証試験した。その結果、長期にわたり安定に亜鉛を除去することが確認できた。

(2)新抽出装置による金属回収技術

無電解ニッケルめっき廃液からのニッケルの回収では、抽出剤として LIX84I、抽出の加速剤として PC88A を用いる方法が産業技術総合研究所の田中らによって開発されており、工業用の溶媒抽出装置として最も普及しているミキサーセトラーにより、実用化されている。具体的には、日本カニゼン株式会社の群馬工場にニッケル回収用のミキサーセトラーが設置されている(図Ⅲ.2.6.1-11)。

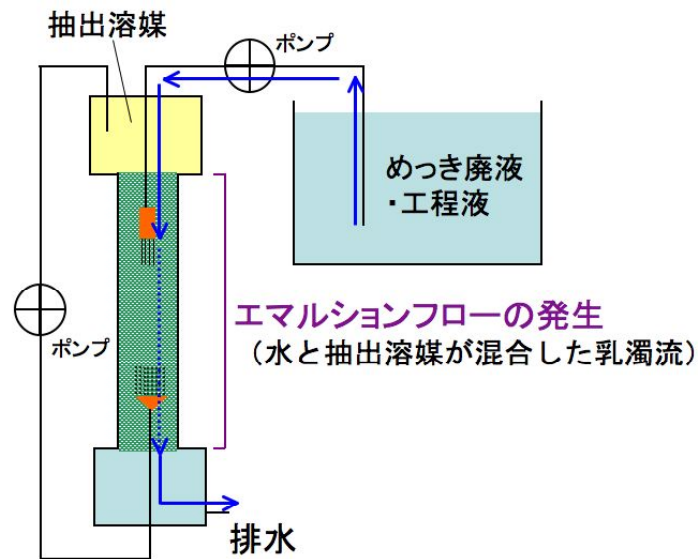


図Ⅲ.2.6.1-11 日本カニゼン(株)群馬工場に設置されたニッケル回収用ミキサーセトラー

しかしながら、ミキサーセトラーには、1) 水相と有機相の相分離が悪く、有機相成分が系外に流出する、2) 設置面積が大きく、イニシャルコストが大きい、といった問題点がある。

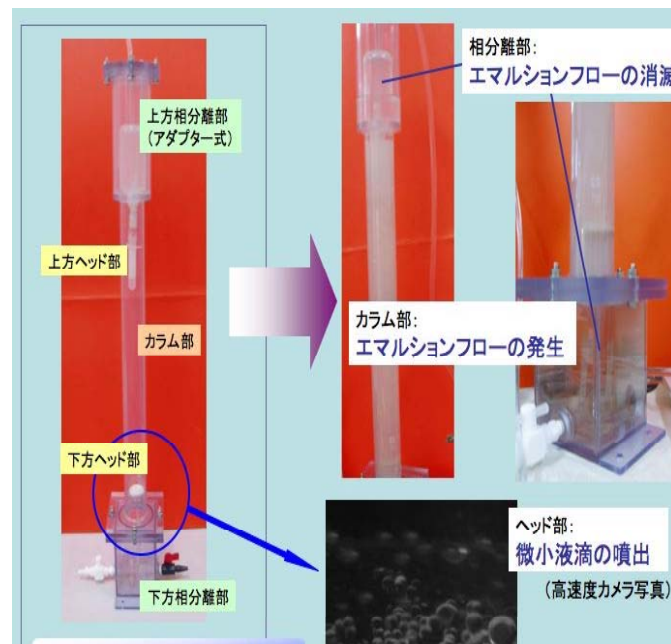
そこで、これらの問題を解決できる可能性がある新規装置“エマルションフロー”について、検討を行っている。エマルションフローは、最近、日本原子力研究開発機構において開発された新しいタイプの装置であり、1) 初期コスト、ランニングコスト、メンテナンスコストが低い、2) 簡便な操作で安定な性能が得られる(扱いやすい)、3) 迅速に大量の溶液を処理できる、4) 装置のサイズをコンパクトにできる、5) 地震などに対する耐震性に優れ使用する有機溶媒の量が少ないので安全性が高い、といった特徴を有している。エマルションフローは、ミキサーセトラーのように攪拌を行う必要がなく、重力による相分離を待たなければならないミキサーセトラーとは異なり、フローを利用した強制相分離の仕組みを持っている。

図Ⅲ.2.6.1-12 に、エマルションフロー(向流式)の概要を示す。



図Ⅲ.2.6.1-12 エマルションフロー装置（向流式）の概要

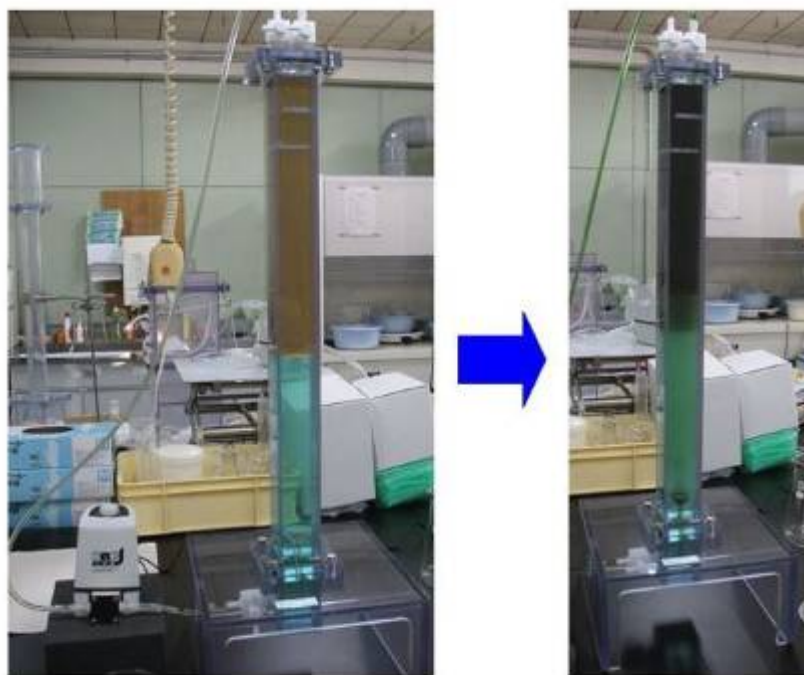
エマルションフローでは、従来の攪拌、振とうといった機械的な外力を持続的に加えることで水相と油相を混ぜ合わせる方法とは異なり、水相もしくは油相あるいは両方の液相を微細な液滴として噴出させることで2液相を混合し、乳濁状態の流れ（エマルションフロー）を発生させる点に特徴がある。図Ⅲ.2.6.1-13に、卓上型エマルションフロー装置の外観と運転中の様子を示す。



図Ⅲ.2.6.1-13 卓上型エマルションフロー装置（向流式）の外観と運転様子

図Ⅲ.2.6.1-13 に示すように、ヘッド部で発生した微小液滴は、カラム部でエマルションの流れ（フロー）となり、相分離部に到達すると速やかに消失して 2 液相に相分離する（フローを利用した強制的な相分離）。すなわち、2 液相の混合と相分離を同時に、かつ迅速に進行させることができ、連続的かつ迅速な液液抽出を可能とする。エマルションフロー法は、攪拌等の機械的外力を用いないことから、従来の方と比べて、より簡便で、格段に低コストであり、加えて、より安全でもある。さらに、重力沈降のみによって 2 液相分離を行う多くの従来装置とは異なり、強制的に相分離するしきみを有することから、2 液相の混合効率を高く設定できる。よって、よりコンパクトな装置で迅速かつ効率的に液液抽出を行うことができる。

平成 21 年度には、上記のような卓上型のエマルションフロー装置を無電解ニッケルめっき廃液の模擬液に適用することで、91%のニッケルを抽出することに成功した。図Ⅲ.2.6.1-14 に、そのときの実験の様子を示す。



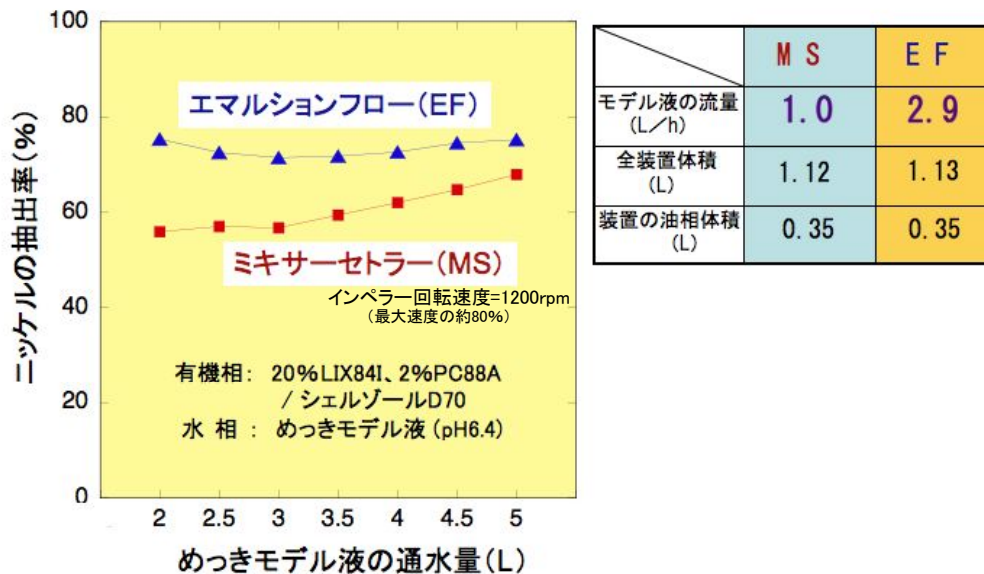
図Ⅲ.2.6.1-14 卓上型エマルションフロー（向流式）による無電解ニッケルめっき擬液からのニッケル抽出の様子

ニッケルを抽出する前には褐色だった有機相が、ニッケルを抽出することによって濃い緑色に変化する。

平成 22 年度は、これまでの向流式エマルションフローに更なる工夫を加えることで、水相と有機相の相分離を、更に大幅に向上させる新方式のエマルションフロー装置の開発に成功した。

非公開部分あり

新方式のエマルションフローと従来の溶媒抽出装置であるミキサーセトラーとで性能を比較した。その結果を図Ⅲ.2.6.1-17以下に示す。



図Ⅲ.2.6.1-17 新方式エマルションフローとミキサーセトラーとの性能比較

この実験では、ほぼ同じ大きさの装置を製作して、比較している。なお、両者の差が見やすいように、添加するアルカリ量を減らして、通常の pH (pH7.0) よりも低い pH (pH6.4) に設定して実験を行っている。この結果から、エマルションフローでは、ミキサーセトラーと同じ大きさの装置で、約3倍の処理能力を持ち、尚且つ、抽出能力はミキサーセトラーを上回ることが分かる。また、ミキサーセトラーが横長であるのに対し、エマルションフローは縦長であり、設置面積の点でも形状上の有利さがある。

さらに、正抽出と逆抽出を組み合わせたシステムを組み立てる際にも、ミキサーセトラーに対するエマルションフローの有利さが明確である。ミキサーセトラーでは送液ポンプ以外にも攪拌機が必要であり、密閉系で利用できないことから、大きな溶媒槽を設置する必要も生じる。それに対して、エマルションフローでは攪拌機が不要であり、密閉式の利点を生かした循環式システムにできることから、溶媒槽が不要であるうえに、ポンプの数も減らすことができる。具体的には、ミキサーセトラーを用いた正・逆抽出

システムでは、ポンプ5台、攪拌機2台に加えて溶媒槽が必要であるのに対し、エマルションフローを用いた正・逆抽出システムでは、必要なのはポンプ3台のみである。

非公開部分あり

実際に、メーカーに正・逆抽出システムの製作に要する費用を見積らせたところ、エマルションフローの製作費用はミキサーセトラーの1/5程度であることが分かった。更に、エマルションフローでは同じ体積の装置でミキサーセトラーの約3倍の処理能力が実現できるため、約1/3にダウンサイズできる。このことも考慮すると、製作費は更に小さくなる。また、少量の有機相を密閉する方式なので引火の危険がなく、装置本体に駆動部がないことから地震への耐性に優れているため、安全性の向上に基づくコストダウンもはかることができる。さらに、抽出能、相分離能といった性能面でもミキサーセトラーに勝るため、性能向上に基づくコストダウンもある（たとえば、ミキサーセトラーの時よりもアルカリの添加量を減らせる、抽出剤の補充量を減らせる、など）。以上から、ミキサーセトラーからエマルションフローに替えることで、少なくとも1/5程度まではコストを削減できることが分かった。

非公開部分あり

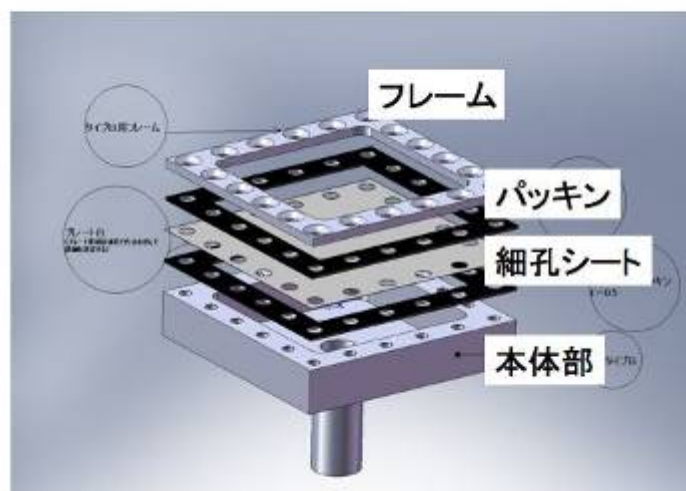
平成22年度の最後には、ラボスケールのエマルションフローをスケールアップしたベンチスケール装置を試作した。

平成23年度からは、このベンチスケール装置の性能評価とスケールアップに伴って生じる問題点を解決するための研究を実施している。とくに、装置が大型になっても安定なエマルション化が可能なヘッド構造の工夫に注力した試験を行っている。また、めっき液に蓄積される亜鉛の抽出にもエマルションフロー装置が利用可能かどうかを検討している。

平成23年度は、スケールアップに伴うヘッド構造の改良を中心に研究を行った。装置をスケールアップする際、一番の要はヘッド構造の改良である。そこで、スケールアップに際しては、これまで用いてきた多孔質焼結ガラスに替えて、設計しやすく大型化に適している多孔質シートを利用したヘッドを用いることにした。また、シートの材料として

は、ステンレススチールとテフロンを選択した。いずれの材料も、物理的に強靱で、耐薬品性が高いからである。ただし、高酸濃度の条件では、ステンレススチール製のシートは用いず、テフロンのみとする。また、シート上の孔の数は、任意に設定する。

多孔質シートは、ヘッドの本体部とフレームの間に設置する。なお、シートはパッキンで挟み込んで固定する。以下に、最初に製作した平板状ヘッドの構造を示す。

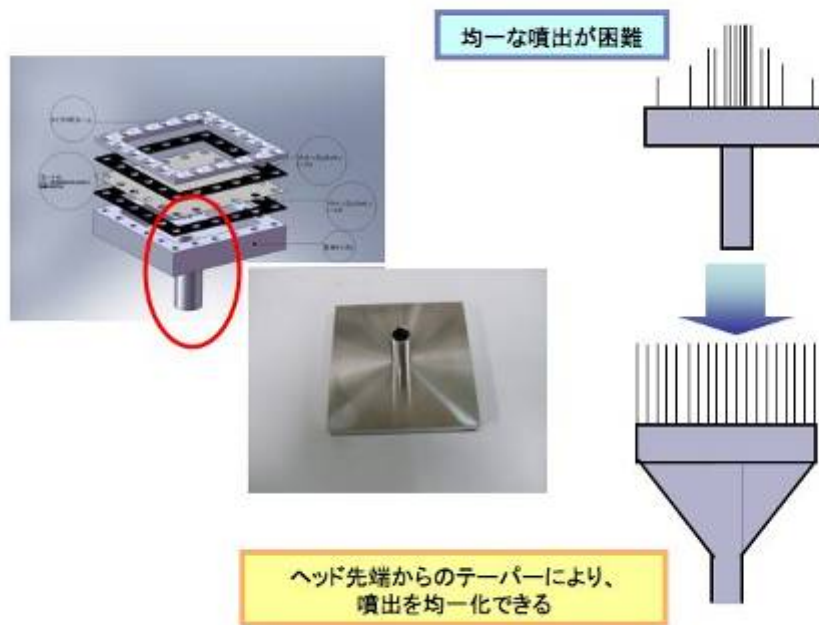


図Ⅲ. 2. 6. 1. 1-20 多孔質シートを挟み込んだ平板状ヘッドの構造



図Ⅲ. 2. 6. 1-21 テフロン製とステンレススチール製の平板状ヘッド

平板状のヘッドは、一定の性能は示したものの、液滴の噴出にむらがあり、満足できる性能とは言えなかった。これは、下図に示すように、構造上、均一な液滴の噴出が困難である点に起因すると考えられる。



図Ⅲ. 2. 6. 1-22 平板状ヘッドの改良点

そこで、以下に示すような、ヘッド先端からのテーパーにより、噴出を均一化できる四角錐型の構造を考案した。



図Ⅲ. 2. 6. 1-23 四角錐型の構造のヘッド

しかしながら、四角錐型のヘッドも、噴出面の面積が小さいため、良好なエマルションを発生させるには、まだ十分とは言えなかった。そこで、以下に示すように、ヘッドをダイヤモンド型にすることで、噴出面の面積を増大させた。



図Ⅲ. 2. 6. 1-24 ダイヤモンド型のヘッド構造とその利点

図Ⅲ. 2. 6. 1-24 に示すように、ダイヤモンド型では噴出面の面積を大きくすることができる。このダイヤモンド型の構造を用いることにより、良好なエマルションを発生させることに成功した。

以上の結果を踏まえて、ダイヤモンド型ヘッドの性能評価試験を行った。性能評価に際しては、大型装置でのエマルションの発生状態を詳細に観測するための試験装置を製作して用いた。この装置は、エマルションフロー装置のカラム部での状態を把握するためのものである。この試験装置の体積は約 20 L で、卓上型の装置のカラム部の体積 (約 1 L) の 20 倍の大きさである。卓上型の装置では毎時 3 L の廃液を処理できるので、この試験装置では、その 20 倍の毎時 60 L の処理量を想定している。

以下に、試験装置の外観を示す。内部にヘッドをセットできるようになっている。



図Ⅲ. 2. 6. 1-25 スケールアップ試験装置の外観

図Ⅲ. 2. 6. 1-26 に、図Ⅲ. 2. 6. 1-25 の装置を使つての試験の様子を示す。



図Ⅲ. 2. 6. 1-26 スケールアップ試験装置を使つての実験の様子

図Ⅲ. 2. 6. 1-26 からわかるように、ダイヤモンド型のヘッドを用いると、広範囲にわたつて安定なエマルジョンが発生する。発生したエマルジョンフローは、容器全体に広がって

いくことから、このタイプのヘッドは大型装置で使用できると判断できる。

非公開部分あり

本研究では、正抽出塔を 3 基、逆抽出塔を 1 基、試作した。これらの装置は、日本カニゼンの群馬工場において、平成 24 年度からの実証研究で用いられる予定である。

(3) 亜鉛およびニッケルの抽出分離回収

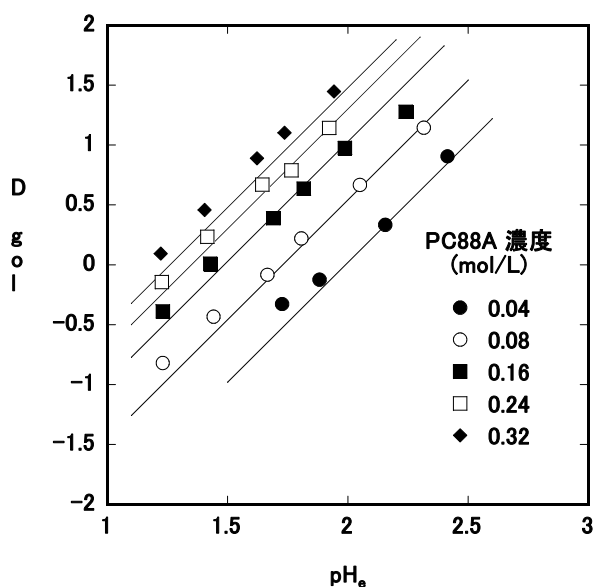
(3)-1 亜鉛の抽出分離回収

所定量の PC88A を Shellsol D70 に溶解した有機相と、所定の水溶液を三角フラスコに採取して密栓し、一定温度に保った恒温水槽中で十分長時間振り混ぜて平衡に到達させ、得られた水相中の亜鉛濃度を分析し、抽出前後の物質収支に基づき有機相中の亜鉛濃度を求めた。

図Ⅲ. 2. 6. 1-28 は、イオン強度を硝酸と硝酸ナトリウムによって 1 mol/L に保ったときの、25℃における PC88A による亜鉛の溶媒抽出における平衡 pH と分配比 D の対数の関係を示している。水相の仕込み亜鉛濃度は 1 mmol/L であり、水相と有機相を等体積で平衡化している。ここに D は、(有機相中の亜鉛濃度) / (水相中の亜鉛濃度) で定義される。各 PC88A 濃度における $\log D$ は、傾き 2 の直線上にあり、本反応が、1 個の亜鉛イオンの抽出によって 2 個の水素イオンが放出される陽イオン交換プロセスであることを示している。それゆえ、抽出の量論関係は



ここに H_2R_2 および n は、それぞれ、PC88A 二量体および錯体中の亜鉛に対する PC88A 二量体のモル比である。また上線は有機相中の化学種であることを示している。



図Ⅲ. 2. 6. 1-28 PC88A による亜鉛の溶媒抽出における $\log D$ と平衡 pH (= pH_e) の関係

酸性有機リン抽出剤については、アルカン系溶媒中では、高濃度になると非理想性が生ずること、またその非理想性は Alstad の経験式で補正できることが知られている¹⁾。すなわち、

$$\overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^* = y^* \overline{[\text{H}_2\text{R}_2]} \quad (2)$$

$$\log y^* = -A \overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^{1/2} \quad (3)$$

ここに $\overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^*$ 、 y^* および A は、それぞれ、PC88A 二量体の有効濃度、有効濃度係数および Alstad の定数である。25°C における Shellsol D70 に溶解した PC88A についての A 値は $0.473 \text{ (L/mol)}^{1/2}$ である¹⁾。それゆえ、見かけの抽出平衡定数 K_{ex} は以下のように表される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ZnR}_2 \cdot 2(n-1)\text{HR}][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}][\overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^*]^n} \quad (4)$$

ここで以下の亜鉛と硝酸イオンの錯体生成も考慮する。



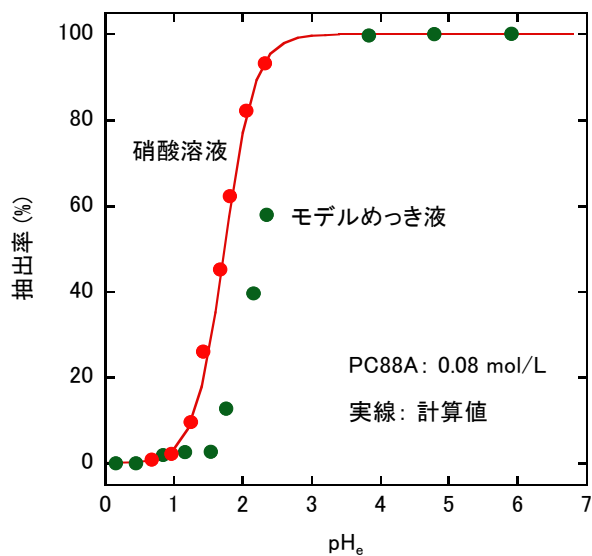
ここに安定度定数 β_1 は $10^{-0.76} \text{ L/mol}$ である²⁾。式(5)は、 $\text{ZnL}_2 \cdot 2(n-1)\text{HR}$ が唯一の抽出種であると仮定すると、以下のように変形される。

$$\log D = 2\text{pH} + n \log \overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^* - \log(1 + \beta_1[\text{NO}_3^-]) + \log K_{\text{ex}} \quad (6)$$

いろいろな n 値を仮定し、図Ⅲ. 2. 6. 1-28 の実験データから $\log K_{\text{ex}}$ 値を計算した。その時の標準偏差は、 n を 2 としたときに極小となり、 $\log K_{\text{ex}} = -0.75 \pm 0.14$ を得た。図Ⅲ. 2. 6. 1-28 の実線は、 $n = 2$ としたときの式(6)に基づく計算値である。計算値は、PC88A 濃度が最も高いとき (0.32 mol/L) に若干のずれが認められるが、おおよそ実験値と一致している。それゆえ、PC88A による亜鉛の溶媒抽出反応が、以下の量論関係により進行することがわかる。求められた $\log K_{\text{ex}}$ の標準偏差は目標値 0.2 以下であり、その意味で目標は達成されたといえる。

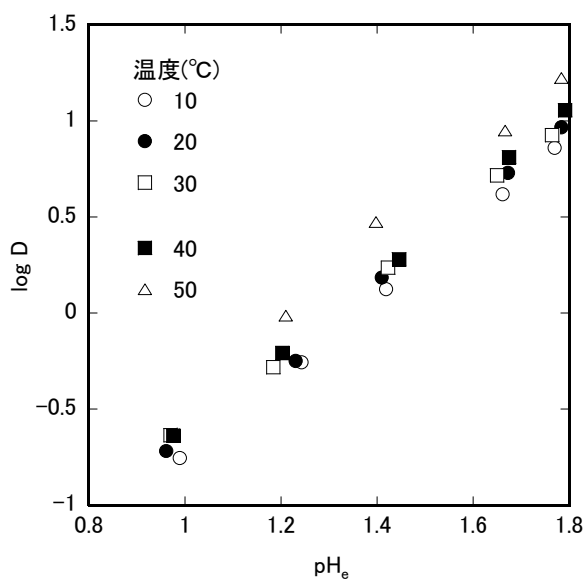


実際の無電解ニッケルめっき液およびそれに近い組成になるように試薬で調製したモデルめっき液を用いた抽出実験を、PC88A 濃度を 0.08 mol/L (5 vol%) として行った。どちらも亜鉛濃度は 1.5 mmol/L である。その結果、抽出率は実めっき液もモデルめっき液もほとんど変わらなかった。図Ⅲ. 2. 6. 1-29 は、上記硝酸溶液ならびにモデルめっき液からの抽出率と平衡 pH の関係を示している。図中の実線は、硝酸溶液からの抽出に関する計算値である。この図から、同じ pH で抽出率を比較した場合、モデルめっき液の方が硝酸溶液よりも低くなることがわかる。これは、亜鉛イオンとめっき液中の各成分との錯生成によるマスキング効果によるものと考えられる。なおこのときめっき液中に共存するニッケルはほとんど抽出されず、ニッケルとの分離性は良好であった。



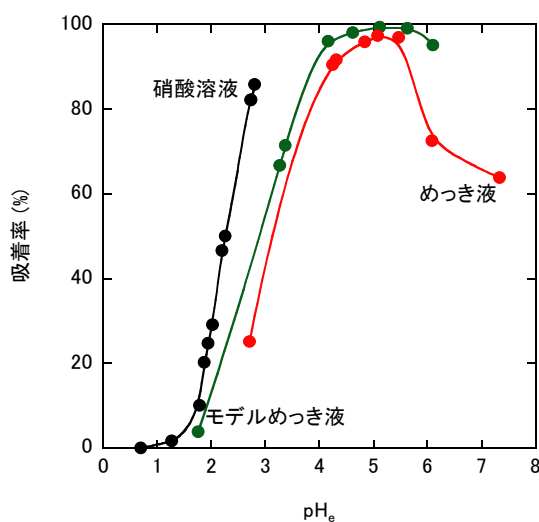
図Ⅲ. 2. 6. 1-29 硝酸溶液およびモデルめっき液からの亜鉛の抽出率の比較

PC88A 二量体濃度を 0.08 mol/L、イオン強度 1 mol/L として、亜鉛の溶媒抽出に与える温度の影響を調べた。その結果を図Ⅲ. 2. 6. 1-30 に示した。log D は、温度とともに徐々に増加し、抽出は吸熱反応であることがわかった。



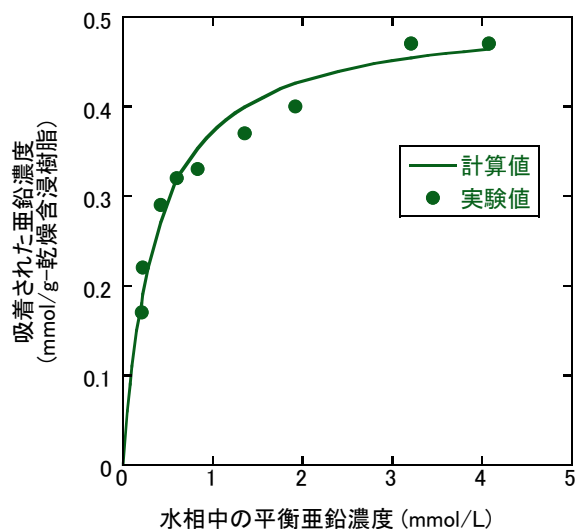
図Ⅲ. 2. 6. 1-30 PC88A による亜鉛の溶媒抽出における温度の影響

上記の結果に基づき、PC88A を含浸した含浸樹脂を用いた検討を行った。PC88A を 30 wt%含浸した樹脂による、イオン強度 1 mol/L の硝酸-硝酸ナトリウム混合溶液および実際のめっき液およびモデルめっき液を使用した場合の 25℃における亜鉛の吸着率を図Ⅲ. 2. 6. 1-31 に示す。溶媒抽出の場合と同様に、抽出率は実めっき液もモデルめっき液もほとんど変わらなかった。吸着率が 50%となる pH は、硝酸溶液、モデル液、実液で、それぞれ、2.26、3.05、3.30 であり、めっき液成分がある方が、pH で 0.8~1.0 単位ほど高 pH 側にシフトする結果であった。また pH5 以上では、吸着率に減少傾向が見られる。これらは、先述した溶媒抽出の場合と同様に、亜鉛と、めっき液中の有機酸や次亜リン酸、亜リン酸との水相内での錯生成によるマスキング効果によるものと考えられる。またこのときめっき液中に共存するニッケルはほとんど抽出されず、ニッケルとの分離性は良好であった。



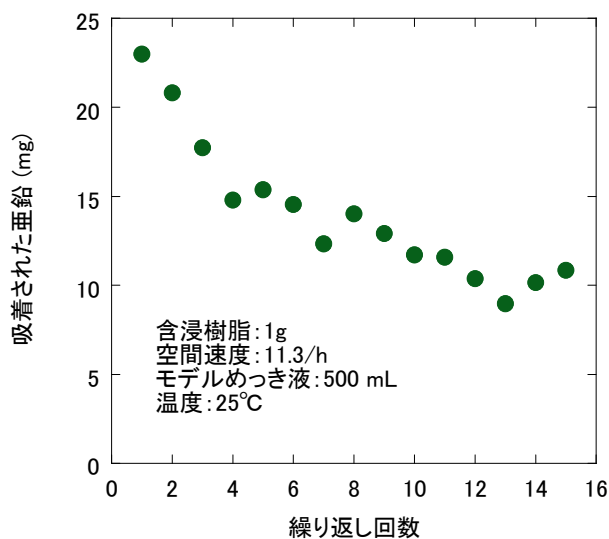
図Ⅲ. 2. 6. 1-31 含浸樹脂による亜鉛の吸着率に及ぼす平衡 pH の影響 (PC88A 濃度 30 wt%)

図Ⅲ. 2. 6. 1-32 は、PC88A 濃度 30 wt%の含浸樹脂を用いたときの 25℃におけるモデルめっき液中の亜鉛の吸着等温線を示している。このデータを Langmuir の吸着等温式により解析すると、吸着容量 0.50 ± 0.01 mmol/g-乾燥含浸樹脂、吸着平衡定数の常用対数 $\log (K/L \text{ mol}^{-1}) = 3.45 \pm 0.06$ を得た。目標では標準偏差 0.2 以内を掲げており、その意味で目標を達成した。図Ⅲ. 2. 6. 1-32 中の実線は、Langmuir の吸着等温式による計算値であり、式のあてはめが適切であることがわかる。飽和時での亜鉛と PC88A 単量体のモル比は 1 : 2.1 となり、飽和時においては、亜鉛錯体 ZnR_2 が生成することが示唆される。



図Ⅲ. 2. 6. 1-32 亜鉛の吸着等温線 (25°C、30 wt%含浸樹脂)

含浸樹脂の耐久性を調べるために吸着と溶離の繰り返し実験を行った。その結果を図Ⅲ. 2. 6. 1-33 に示す。



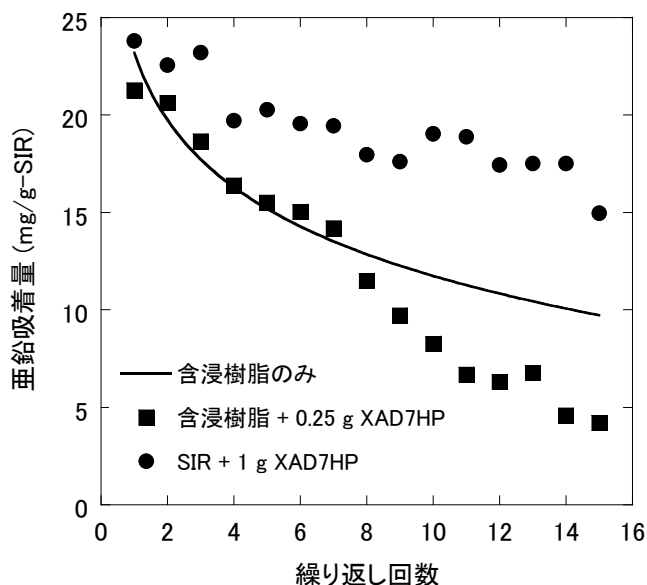
図Ⅲ. 2. 6. 1-33 吸着－溶離を繰り返したときの亜鉛吸着量の変化

これより、亜鉛の吸着量は、繰り返しを重ねる毎に徐々に減少していくことがわかる。15回の繰り返しで、亜鉛吸着量は1回目の実験の47%となった。これは、特に吸着時にPC88Aが水相に溶解するためと考えられる。すなわち、PC88AはpKaが4.21の酸であり³⁾、モデルめっき液のpH4.6付近では、水素イオンを放出し陰イオンR⁻¹となっているものが増える。これらは、中性種H₂R₂に比べれば水に溶解しやすい。亜鉛除

去をコスト的に有利に行うためには、抽出剤の溶解損失を抑制することが必要であり、以下に記す検討を行った。

(i) カラムの後に、含浸していない多孔性樹脂を配置するポストカラム法

含浸樹脂の基材である XAD7HP は、元々は水中に溶存する有機物の吸着剤である。このことをふまえば、含浸樹脂を通過した溶液を、含浸していない XAD7HP と接触させることにより、溶液中に溶解した抽出剤を吸着することができる可能性がある。しかもこれが新たな含浸樹脂となるので、亜鉛の除去にも寄与することができる。すなわち、含浸樹脂を充填したカラムの後に、XAD7HP を充填したポストカラムを設置することで、抽出剤の損失を抑制しつつ、金属の吸着性能を維持することが可能と考えられる。そこで、ガラスカラム内で、PC88A を含浸した樹脂 1g の充填層の上に所定量の XAD7HP を充填して、繰り返し実験を行った。その結果が図Ⅲ.2.6.1-34 に示されている。ここで、ポストカラムを設置しないときのデータ（図Ⅲ.2.6.1-33 に示したデータ）を平滑化した曲線も併せて描いてある。この図から、含浸樹脂と等重量の XAD7HP の使用により、カラムの耐久性をかなり改善できることがわかる。また XAD7HP の使用量が含浸樹脂の 1/4 だと全く改善効果が認められないこともわかる。



図Ⅲ.2.6.1-34 XAD7HP を充填したポストカラムを設置したときの、吸着-溶離の繰り返し回数と亜鉛吸着量

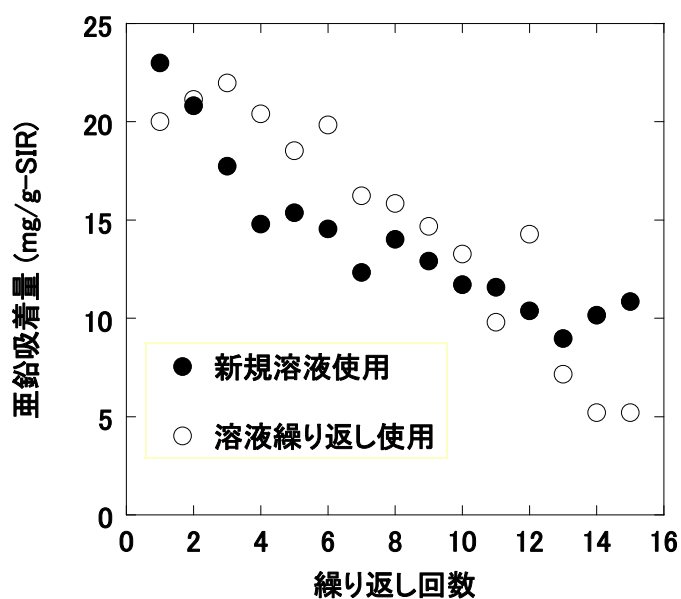
含浸樹脂：30 wt%PC88A、通液量：500 mL、通液速度：27 mL/h

(ii) 樹脂の重合の際に PC88A を導入したいわゆる Levextrel 型樹脂の適用

含浸樹脂と類似した金属除去用の樹脂で、ポリマーを架橋反応で合成する際に抽出剤を埋め込むタイプのものが Levextrel 型樹脂として知られている。これにならい、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を懸濁重合法で合成する際に EHPNA を添加した樹脂を調製した。この樹脂を用いてモデル液からの亜鉛の除去実験を固液濃度 6.7 g/Lで行ったところ、80%以上の亜鉛除去効率が得られた。しかし、この樹脂をアセトンで洗浄したところ、亜鉛を全く除去しなかった。これは、アセトン洗浄により EHPNA が溶出したためと考えられる。すなわち、樹脂中の活性のある EHPNA の疎水部は、樹脂に内壁にしっかりと埋め込まれているのではなく、アセトン洗浄により溶解してしまう程度であるということである。それゆえ、本実験のような比較的高い pH 領域で操作した場合は、含浸樹脂と程度の違いこそあるかもしれないが、認識できるほどの劣化が起こる可能性が高いと判断できる。

(iii) 供給水相の繰り返し使用

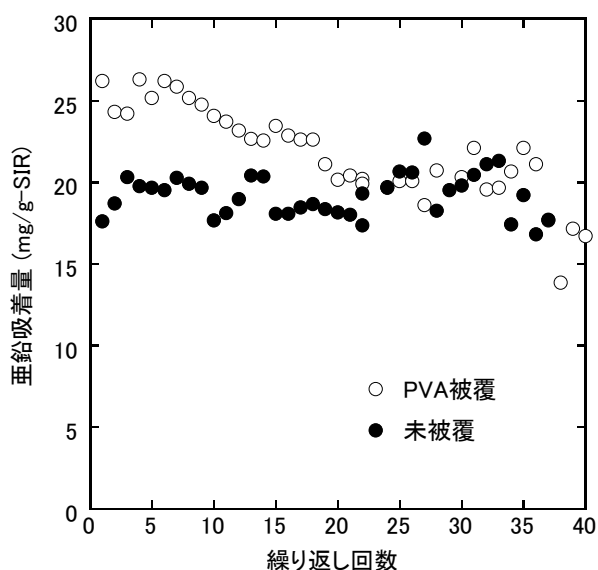
これまで、供給水相として PC88A が溶解していない溶液を用いていたが、実際にはめっき液を循環使用するのであるから、その中には微量の PC88A が溶解するはずであり、その濃度が、平衡論的に定まる PC88A 濃度になれば、それ以上の溶解は起こらないはずである。そこで、カラム通過後の溶液の亜鉛濃度と pH を調節しつつ、繰り返し試験を実施した。その結果を図Ⅲ.2.6.1-35 に示す。この図によると、溶液を繰り返し使用してもカラムの劣化が認められた。



図Ⅲ.2.6.1-35 吸着-溶離の繰り返し試験における溶液繰り返しの効果
含浸樹脂：30 wt%PC88A、通液量：500 mL、通液速度：27 mL/h

(iv) 抽出試薬の変更

アルキルホスフィン酸を活性成分とする Cyanex 272 は、アルキルホスホン酸を活性成分とする PC88A よりも弱い酸である。それゆえ、pH4.6 付近でより水溶液相に溶解しにくいと考えられる。そこで 52 wt%の Cyanex 272 を含有する含浸樹脂を調製し、繰り返し試験を行った。その結果、図Ⅲ.2.6.1-36 の未被覆の場合に示すように 37 回まで、亜鉛吸着能力が低下することなく、安定した性能を発揮できることがわかった。



図Ⅲ. 2. 6. 1-36 抽出剤として Cyanex 272 を用いた時の吸着-溶離の繰り返し試験における亜鉛吸着量

含浸樹脂 : 52 wt% Cyanex 272、通流量 : 500 mL、通液速度 : 27 mL/h

(v) PVA による被覆

含浸樹脂の劣化は、抽出剤が樹脂相から漏出することによって起こると思われるので、抽出剤は通さず、目的金属イオンは通過させる膜で含浸樹脂を被覆すれば劣化を防ぐことができるかと期待できる。実際、そのような観点からの研究がすでに行われている。

そこで、Cyanex 272を含む含浸樹脂 1 gとPVA溶液(3% w/v)を293Kで17時間混合した。そこで1 mol/dm³の塩化カリウム溶液を加え、さらに24時間混合を続けた。ろ過の後、溶媒含浸樹脂を348Kで5時間、さらに室温で一晩乾燥し、20 cm³のリン酸緩衝液(pH 6.8)に浸漬し、数分間混合した後、0.1 wt%ゲニピン溶液を添加した。室温で4.5時間混合し、ろ過を行い、水洗浄の後、323Kで2時間、さらに室温で数時間乾燥し、PVA被覆Cyanex 272含浸樹脂を調製した。

繰り返し実験の結果を図Ⅲ. 2. 6. 1-36 に示した。20回目までは緩やかな減少傾向を示し、その後、未被覆 SIR と同等の亜鉛吸着量となった。すなわち、特に被覆による耐久性の向上は認められなかった。

(3)-2 ニッケル抽出に関する加速機構

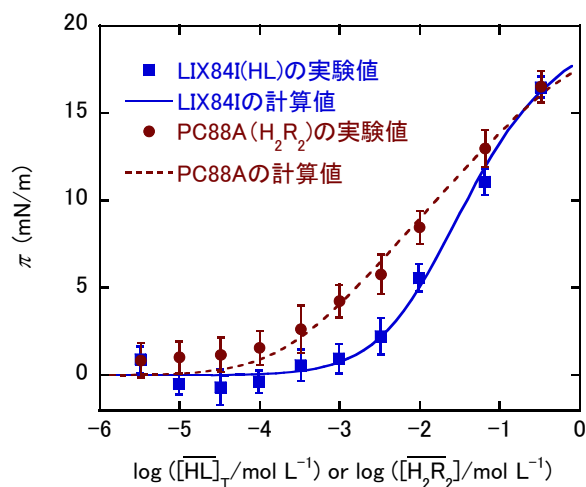
①液液界面への吸着種

使用済み無電解ニッケルめっき液からキレート抽出剤である LIX84I によってニッケルを抽出し、硫酸により逆抽出するプロセスにおいて、LIX84I の単独使用では、抽出、逆抽出とも遅く、連続運転に適さない。そこで、有機相に少量の PC88A 等の酸性有機リン系試薬を添加すると、ニッケルの抽出および逆抽出とも 5~6 倍に加速することが判明し⁴⁾、この系を利用して、ミキサーセトラを抽出装置とした連続操業の実用化につなげることができた⁵⁾。ここでは、PC88A による加速機構を考察することにより、よりこの系の理解を深め、効果的な抽出装置の開発ならびに操作条件の設定に資することを目的とした。

金属イオンの溶媒抽出操作では、疎水性の抽出試薬を用いることが多く、その場合は、まずは水相と有機相の液液界面(以下界面と記す)において金属イオンと抽出剤が錯形成すると考えることが自然である。その意味で、界面での吸着化学種を知ることが機構解明の第 1 段階と考えられる。

そこで本研究では、有機溶媒として Shellsol D70 を用い、それに LIX84I、PC88A をそれぞれ単独で溶解した有機相および LIX84I および PC88A 両方を溶解した有機相について、水相との界面張力を懸滴法により体系的に測定し、その結果を Gibbs-Langmuir 式によって解析し、界面での吸着種を推定することとした。

図Ⅲ. 2. 6. 1-37 の四角印は、LIX84I 単独系における LIX84I 全濃度 $[\overline{HL}]_T$ と界面圧の関係を示している。ここで界面圧 π は、水相-有機溶媒間の界面張力からその試料についての界面張力を差し引いた値である。同様に丸印は、PC88A 単独系における PC88A 濃度 $[\overline{H_2R_2}]$ と界面圧の関係である。これらのデータを Gibbs-Langmuir 式に最小自乗法を用いてあてはめた。その際、LIX84I については、抽出剤の逐次会合を考慮し、吸着種は LIX84I 単量体と仮定した。PC88A については、その非理想性を Alstad 式により補正し、吸着種は PC88A 二量体と仮定した。得られた $K_{ad}(HL)$ 、 $S(HL)$ 、 $K_{ad}(H_2R_2)$ 、 $S(H_2R_2)$ の値を表Ⅲ. 2. 6. 1-1 に示す。ここに、 K_{ad} は吸着平衡定数、 S はその化学種 1 mol が界面に吸着したときに占める面積である。図Ⅲ. 2. 6. 1-37 の実線はあてはめた曲線であり、LIX84I については実測値をよく表している。PC88A については、ごく低濃度の領域を除いては実測値とよく一致している。ごく低濃度の領域では、単量体の吸着があるのかもしれない。



図Ⅲ. 2. 6. 1-37 LIX84I-Shell sol D70 系および PC88A-Shell sol D70 系の界面圧 π
水相 : 0.1 mol/L H_2SO_4

次いで、界面張力に及ぼす pH の影響を調べた。LIX84I については、pH1.7~6.1 の範囲で界面圧に変化が見られなかった。これは、LIX84I は非常に弱い酸であり、この範囲で酸解離は進まないためと考えられる。一方、PC88A については、図Ⅲ. 2. 6. 1-38 に示したように、pH の上昇とともに界面圧も増大した。このデータについて、以下の 2 つの酸解離平衡を考慮して Gibbs-Langmuir 式にあてはめた。ここに下添字 if は、界面における平衡定数という意味を表している。



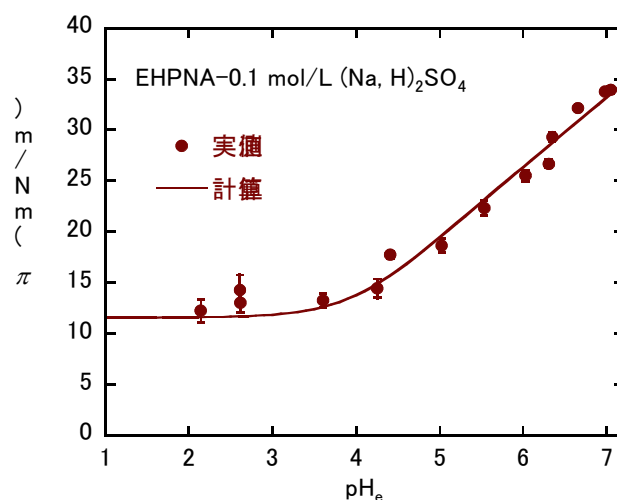
その結果、表Ⅲ. 2. 6. 1-1 に示した値が得られた。

表Ⅲ. 2. 6. 1-1 界面張力データを解析して得られたパラメータ

$K_{ad}(HL) / m^3 m^{-2}$	$(3.3 \pm 0.7) \times 10^{-7}$	$S(HL) / m^2 mol^{-1}$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^5$
$K_{ad}(H_2R_2) / m^3 m^{-2}$	$(4.5 \pm 1.2) \times 10^{-6}$	$S(H_2R_2) / m^2 mol^{-1}$	$(1.04 \pm 0.08) \times 10^6$
$K_a(H_2R_2)_{if} / mol m^{-3}$	$(4.4 \pm 2.8) \times 10^{-2}$	$K_a(H_2R^-)_{if} / mol m^{-3}$	$(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-6}$

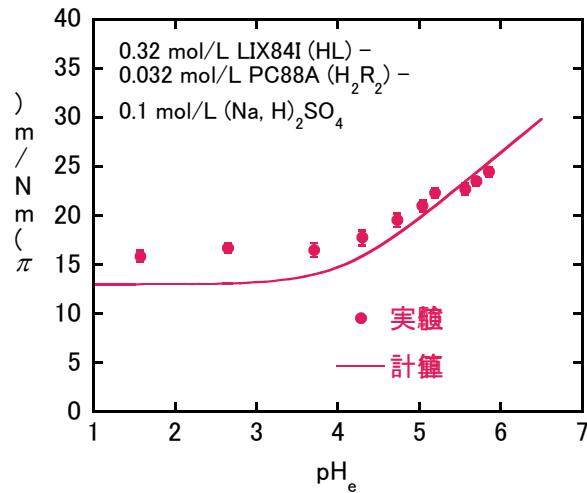
図Ⅲ. 2. 6. 1-38 の実線はあてはめた曲線であり、実測値によく追従している。本解析では、結局、 H_2R_2 、 HR_2^- 、 R^- を PC88A に関わる吸着種として仮定した。 H_2R_2 と HR_2^- 、 HR と R^- を、それぞれ、吸着種と仮定したモデルについても図Ⅲ. 2. 6. 1-38 の実測値へのあてはめを行ったが、本解析の結果ほど実測値との一致は良くなかった。実際には H_2R_2 、 HR 、 HR_2^- 、 R^- の 4 種が吸着種となるように思われるが、本実測値から関連の諸定数すべてを

求めることは難しかった。



図Ⅲ. 2. 6. 1-38 PC88A-Shellsol D70 系の界面圧に与える平衡 pH の影響
水相 : 0.1 mol/L (H, Na)₂SO₄

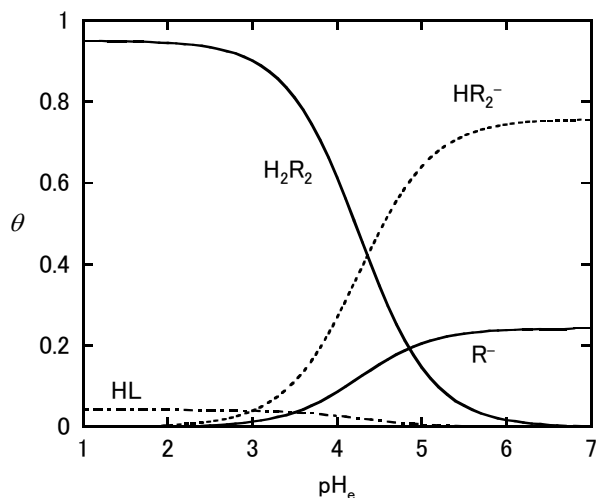
図Ⅲ. 2. 6. 1-39 は、使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル抽出に使用される組成である LIX84I ($[\overline{HL}]_T = 0.32 \text{ mol/L}$) - PC88A ($[\overline{H_2R_2}] = 0.032 \text{ mol/L}$) 混合系に関する界面圧と pH の関係を示している。表Ⅲ. 2. 6. 1-1 に示したパラメータを使用して、Gibbs-Langmuir 式によって計算値が実線で示されている。計算値は、実測値よりもわずかに低くなる傾向が見られるものの、おおよそ良く一致している。計算値がわずかに低くなる原因は、LIX84I と PC88A の相互作用⁶⁾により両者を含む錯体が有機相内で生成し、その結果として、後述するように優先吸着種である PC88A の活量がわずかに減少するためである可能性が考えられる。



図Ⅲ. 2. 6. 1-39 LIX84I-PC88A-Shellsol D70 系の界面圧に与える pH の影響
水相 : 0.1 mol/L (H, Na)₂SO₄

吸着平衡定数と酸解離定数を表す式から、各化学種の界面における被覆率を計算し、その結果を pH の関数として図Ⅲ. 2. 6. 1-40 に示す。

これより、pH3 以下では、界面における主たる吸着化学種は H₂R₂ であり、pH が 5~7 では、75%以上が HR₂⁻で、残りが R⁻であることがわかる。使用済み無電解ニッケルめっき液からニッケル抽出を行う際の pH は後者の範囲である。このことより、使用済み無電解ニッケルめっき液からニッケル抽出においては、HR₂⁻または R⁻が、まずニッケルイオンと界面で錯形成し、その後 LIX84I によって配位子が置き換えられ、最終的には安定な Ni-LIX84I 錯体 NiL₂ を生成すると推測される。



図Ⅲ. 2. 6. 1-40 LIX84I-PC88A-Shellsol D70 系における界面への吸着種に与える平衡 pH の影響
水相 : 0.1 mol/L (H, Na)₂SO₄

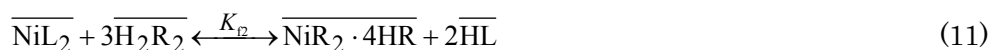
②有機相内でのニッケル錯体

本抽出系においては、最終的に抽出されるニッケル錯体は、主として LIX84I 単量体 2 分子がニッケルイオンとキレート結合した NiL₂ であると考えられる⁷⁾。しかし、PC88A 自体もある程度はニッケルを抽出するので、PC88A による加速機構の検討の第 2 段階として、有機相内での各ニッケル錯体の安定度を調べた。

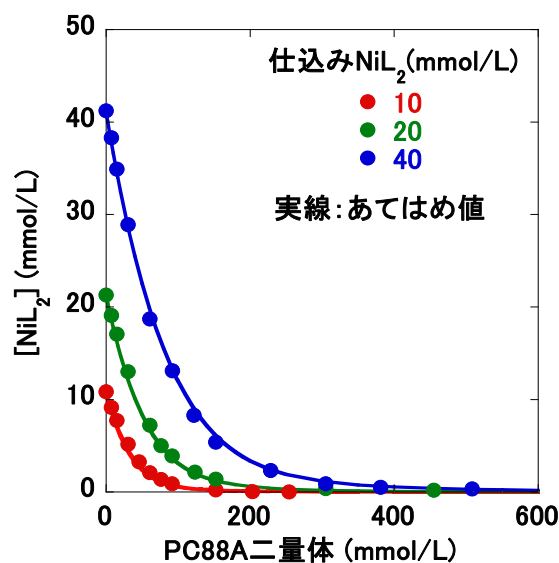
実験では、LIX84I によるニッケルの抽出を行い、LIX84I をニッケルで飽和させることにより調製した NiL₂ 溶液と、PC88A、Shellsol D70 の各所定量を混合し、610 nm の吸収が NiL₂ に基づくものとして 20°C にて吸光光度測定を行った。

図Ⅲ. 2. 6. 1-41 は、その結果であり、横軸に PC88A 濃度をとって示している。PC88A 濃度が増えるに従い、NiL₂ 錯体濃度が双曲線関数的に減少した。

この実験結果を説明するために、LIX84I 錯体および PC88A 錯体間の以下の平衡を考え、最小二乗法により実験データへのあてはめを行った。



その結果、 $K_{f1} = 34.8 \text{ L/mol}$ 、 $K_{f2} = 19.2 \text{ L/mol}$ が得られた。図Ⅲ. 2. 6. 1-41 の実線は、あてはめた曲線を示しており、実線は、実測値とよく一致していることがわかる。

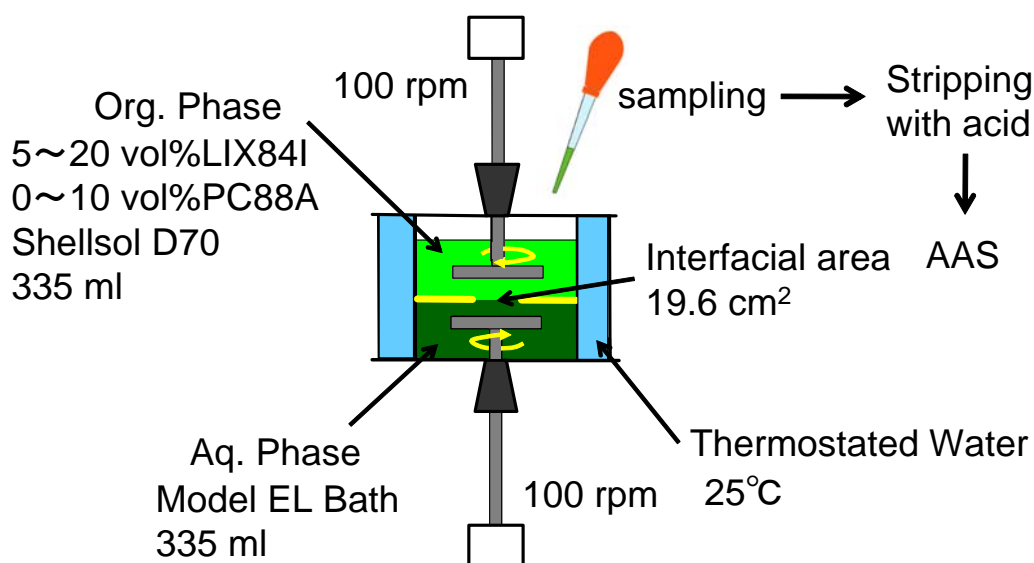


図Ⅲ. 2. 6. 1-41 NiL₂-PC88A-Shellsol D70 溶液において PC88A 濃度が NiL₂ 濃度を与える影響

③定界面積セルによる抽出速度測定

ここでは、モデルめっき液からの LIX84I-PC88A 混合有機溶媒相によるニッケルの抽出速度を、定界面積セルにより測定し、加速機構をさらに考察することを目的とした。LIX84I および PC88A の活性成分は、それぞれ、2-hydroxy-5-nonylacetophone oxime および 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyester である。以下の記述では、LIX84I および PC88A を、それぞれ、HNAPO (または HL) および EHPNA (または HR) と表す。

抽出速度の測定は図Ⅲ. 2. 6. 1-42 に示した定界面積セルを使用した。界面積は 19.6 cm² であり、セルはウォータージャケットにより 25°C に保った。水溶液相 (下部) と有機溶媒相 (上部) は、それぞれ 335 cm³ であり、所定の速度で、反対方向に攪拌した。所定時間毎に有機溶媒相から少量を採取し、過剰量の塩酸でニッケルを完全に逆抽出し、AAS (パーキンエルマー製 AAnalyst100) によってその濃度を定量した。有機相中の水分の測定は、平沼産業製 AQ-2200 を用いたカールフィッシャー滴定によった。水溶液相中のリンの定量には、ICP-AAS (島津製作所製 ICPE-9000) を用いた。

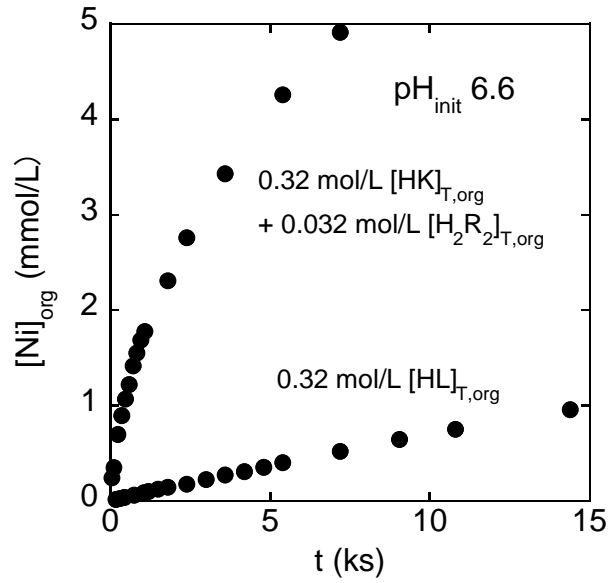


図Ⅲ. 2. 6. 1-42 抽出速度測定装置の概要

図Ⅲ. 2. 6. 1-43 は、有機相中のニッケル濃度の時間変化の典型例であり、初期 pH6.6、HNAPO 全濃度 0.32 mol/L(20 vol%)としたとき、EHPNA を 0.032 mol/L (2 量体基準、以後 EHPNA の濃度はすべて 2 量体基準で表示) (2 vol%)添加した場合と無添加の場合を比較している。ここで、縦軸の最大値である有機相中のニッケル濃度 5 mmol/L は、0.32 mol/L HNAPO の最大抽出容量の 3.1%である。すなわち、本実験は、抽出反応のごく初期を見ている。この図からわかるように、EHPNA が無添加の場合、ニッケルの抽出は非常に遅い。一方、EHPNA を少量加えると抽出速度が大きく増加する。以後、抽出速度の記述においては、以下の式で定義される初期速度 R_0 を用いることとする。

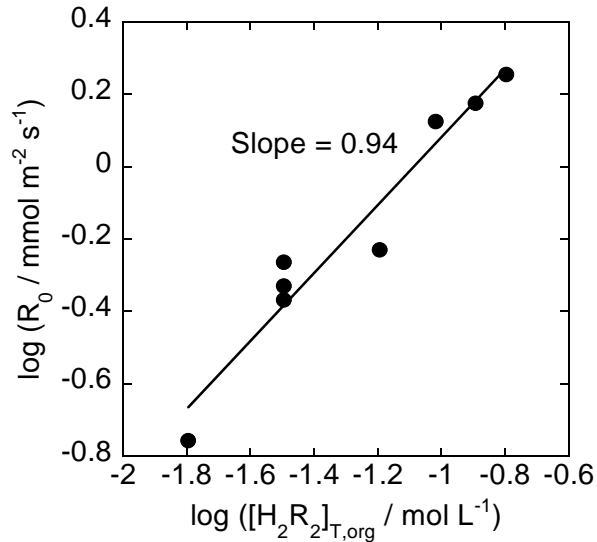
$$R_0 = (V_{\text{org}}/A) (d[\text{Ni}]_{\text{org}}/dt)_{t=0} \quad (1)$$

ここで、 V_{org} および A は、それぞれ、有機相の体積および界面積を表わす。時間ゼロにおける微分値は、 $[\text{Ni}]_{\text{org}}$ 対 t データにおける最初の数点を 2 次の多項式にあてはめ、その係数から求めた。



図Ⅲ. 2. 6. 1-43 有機相中のニッケル濃度の時間変化

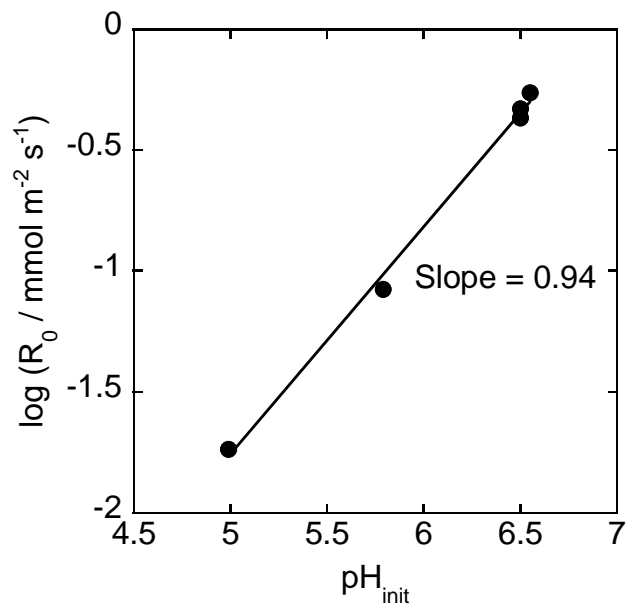
図Ⅲ. 2. 6. 1-44 は、HNAPO 全濃度 $[HL]_{T,org}$ を 0.32 mol/L 、初期 pH6.6 としたときの EHPNA の全濃度 $[H_2R_2]_{T,org}$ が初期速度に及ぼす影響を調べた結果である。EHPNA を添加しないときは、 R_0 は $9.4 \times 10^{-3} \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ であったのに対し、たとえば $[H_2L_2]_T$ を 0.032 mol/L とすると、 R_0 値は、約 50 倍の $0.47 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ となった。



図Ⅲ. 2. 6. 1-44 EHPNA 濃度が初期速度に及ぼす影響。初期 pH6. 6。

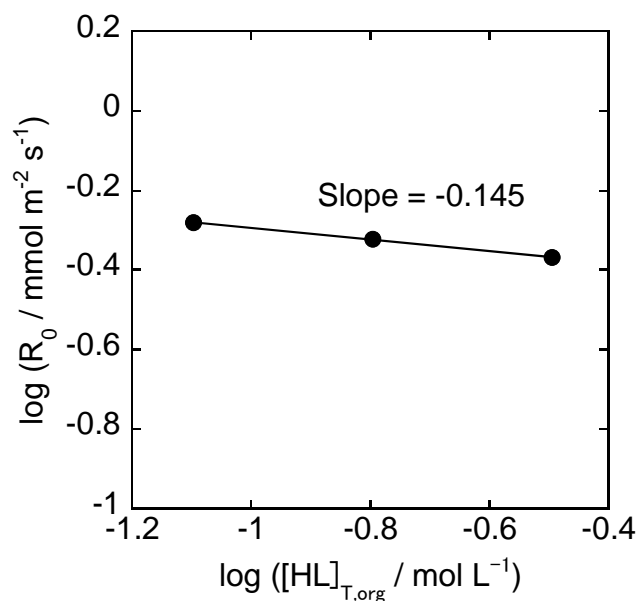
図Ⅲ. 2. 6. 1-45 は、HNAPO を 0.32 mol/L 、EHPNA を 0.032 mol/L としたときの初期 pH

の影響を調べた結果である。 R_0 値は pH が 6.6 まで直線的に増加した。その直線の傾きは 0.94 であった。



図Ⅲ. 2. 6. 1-45 初期 pH が初期速度に及ぼす影響。

図Ⅲ. 2. 6. 1-46 は、EHPNA を 0.032 mol/L とし、初期 pH6.6 としたときの HNAPO 濃度の影響を調べた結果である。 R_0 値は、実験範囲内でほぼ一定であり、見かけ上 $[\text{HL}]_{\text{T,org}}$ 値に影響されないことがわかる。



図Ⅲ. 2. 6. 1-46 HNAPO 濃度が初期速度に及ぼす影響。初期 pH 6. 6。

本研究では、抽出速度の測定に定界面積セルを用いたが、EHPNA、特に解離した EHPNA は比較的高い界面活性を示すので、有機相で逆ミセルが生成して界面積が増大することで抽出が見かけ上加速されている可能性もある。逆ミセルの生成の程度は、有機相中の水分を測定することで推測できる。そこで、有機相と、0.02 mol/L のニッケルを含む酢酸-酢酸ナトリウム水溶液（酢酸イオン濃度 0.1 mol/L）を図Ⅲ. 2. 6. 1-42 の装置で 60 min 反応させ、採取した有機相について遠心分離操作の後の水分量を測定した。その結果を表Ⅲ. 2. 6. 1-2 に示す。これによると、EHPNA や HNAPO 濃度および pH 増加に伴い水分量が増える傾向があること、しかしその増え方は大きくなることより、有機相内での逆ミセルの生成は抽出挙動に影響を及ぼすほど大きくないものと考えられる。

表Ⅲ. 2. 6. 1-2 有機相中の水分量の定量結果

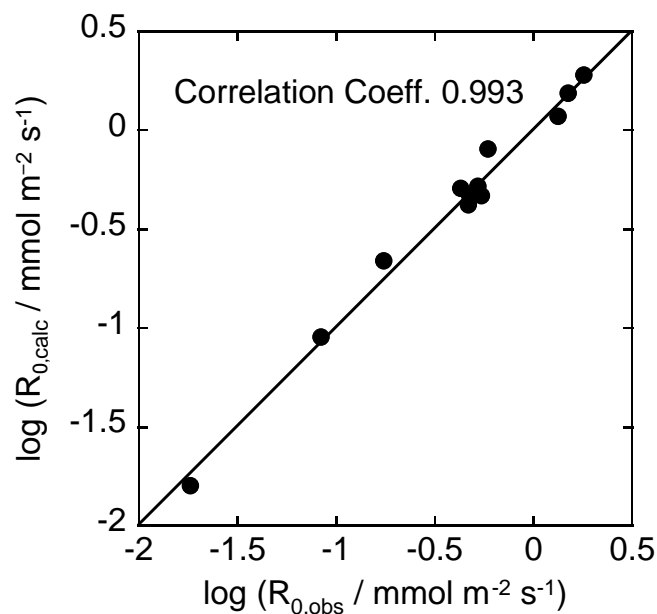
HNAPO (mmol/L)	EHPNA (mmol/L)	pH	Water content (wt%)
400	32	5.80	0.139
320	32	5.80	0.102
160	32	5.80	0.0583
80	32	5.80	0.0318
32	32	5.80	0.0173
320	32	5.40	0.107
320	32	5.03	0.104
320	32	4.77	0.104
320	32	4.50	0.103
320	160	5.80	0.172
320	128	5.80	0.169
320	64	5.80	0.132
320	16	5.80	0.0928

我々は以前に分液ロートを用いたバッチ実験によって、EHPNA の添加によって HNAPO によるニッケルの溶媒抽出が加速されることを報告した⁴⁾。しかし、この加速現象は、EHPNA の触媒効果であるのか、あるいは、界面積の増大によるものであるのか、またはその両方の影響によるものか、判然としなかった。本研究の結果によると、少なくとも部分的には加速効果は EHPNA の触媒効果によるものであることがわかる。

本研究で得られた実験データに基づくと、以下の実験式を導くことができる。

$$R_0 = 1.7 \times 10^{-4} [\text{Ni}]_{\text{T}} [\text{H}_2\text{R}_2]_{\text{T,org}}^{0.94} [\text{H}^+]^{-0.94} \quad (2)$$

ここで、 R_0 およびモル濃度[]の単位はそれぞれ $\text{mmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ および mol/L である。また、 R_0 の HNAPO 濃度への依存性は無視している。図Ⅲ. 2. 6. 1-47 には、実験値と式(2)の比較を示した。相関係数 0.993 の良い一致が得られた。

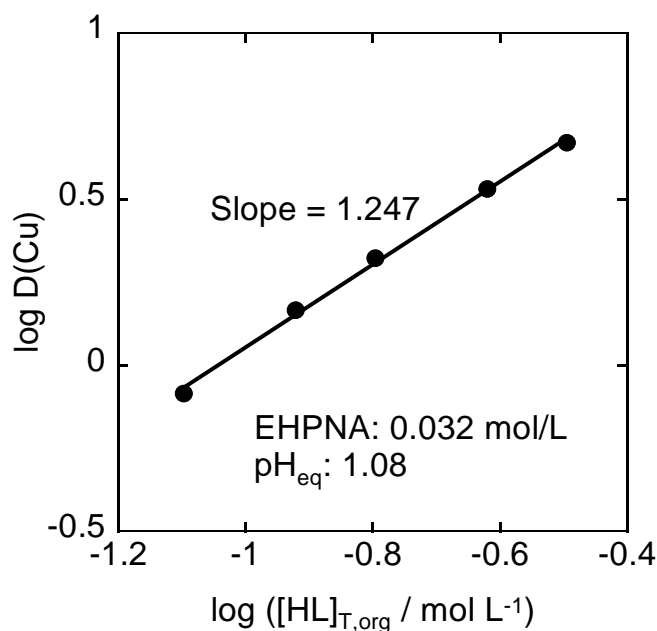


図Ⅲ. 2. 6. 1-47 初期速度の実測値と式(1-4-2)による計算値の比較

式(2)を解釈するにあたっては、有機相中における抽出剤の非理想性を考慮する必要がある。図Ⅲ. 2. 6. 1-48 は、EHPNA が 0.032 mol/L 共存する時のいろいろな濃度の HNAPO による 1 mmol/L 硫酸銅-0.1 mol/L 硫酸溶液からの銅(II)イオンの抽出実験の結果である。HNAPO による銅(II)イオンの抽出は、



と表わされることがよく知られている。それゆえ、図Ⅲ. 2. 6. 1-48 の直線の傾きは 2 となるはずであるが、実際には 1.247 であった。これは、HNAPO の活量係数が実験範囲内で一定でないためであり、その主な原因は、HNAPO の分子間会合によるものと考えられている。この結果より、本実験の範囲内で、HNAPO の活量は HNAPO の全濃度の 0.624 乗に比例することがわかる。



図Ⅲ.2.6.1-48 HNAPO-0.032 mol/L EHPNA 有機相による硫酸銅溶液からの銅の抽出挙動に及ぼす HNAPO 濃度の影響

図Ⅲ.2.6.1-49 は、HNAPO と EHPNA 0.032 mol/L の混合有機相と pH 5.4 のクエン酸—クエン酸ナトリウム溶液（全クエン酸イオンとして 0.05 mol/L）を、等体積で 25°Cにおいて振り混ぜて平衡化したときの EHPNA の水溶液相への分配挙動に及ぼす HNAPO 濃度の影響を示している。ここで、 $[HL]_0$ とは HNAPO が共存しないときの EHPNA の水溶液相中の濃度を示している。EHPNA の水溶液相へ溶解は、HNAPO 濃度の増加に伴い、本実験条件の範囲内で直線的に減少した。これは、EHPNA と HNAPO が相互作用により、水溶液相に溶解しない付加錯体 $(HL)_n(HR)_m$ を生成するためであると考えられる。あてはめた直線の傾きは -0.696 であるので、 H_2R_2 の活量は HNAPO の全濃度の -1.39 乗に比例することがわかる。それゆえ、図Ⅲ.2.6.1-49 の条件では、EHPNA 濃度は一定であるが、EHPNA 活量は、HNAPO 濃度の増加とともに減少していることになる。そのため、加速効果の程度は HNAPO 濃度が高くなるほど小さくなり、一方で R_0 は HNAPO の活量が増えれば大きくなるため、見かけ上、 R_0 はほぼ一定になったものと解釈できる。

すでに記したように R_0 は EHPNA 2 量体濃度の 0.94 乗に比例することがわかっているので、実際には R_0 は EHPNA 2 量体活量に比例すると考えてよいであろう。さらに R_0 は HNAPO 活量の x 乗に比例すると仮定する。図Ⅲ.2.6.1-46 から、 R_0 は HNAPO 全濃度の -0.145 乗に比例するので、これまで得られた比例関係を考えると以下の方程式が得られる。

$$0.624 x - 1.392 = -0.145 \quad (4)$$

これを解くと $x = 1.998$ となり 2 に非常に近い値が得られる。それゆえ、 R_0 を表わす、よ

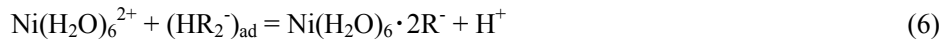
り本質的な速度式は以下のように書くことができよう。

$$R_0 = k a(\text{Ni}^{2+}) a(\text{HL})_{\text{org}}^2 a(\text{H}_2\text{R}_2)_{\text{org}} / a(\text{H}^+) \quad (5)$$

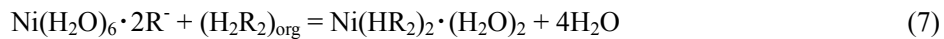
非公開部分あり

(5)式を説明できる抽出機構として以下のスキームが考えられる。

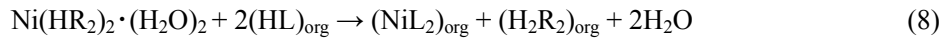
(i)液液界面における外圏錯体の生成



(ii)第1段階の脱水と中間錯体の生成



(iii)第2段階の脱水と Ni-HNAPO 錯体の生成(律速)



(iv)EHPNA の液液界面への吸着と酸解離



これらを合わせると総括反応として以下の式が得られる。

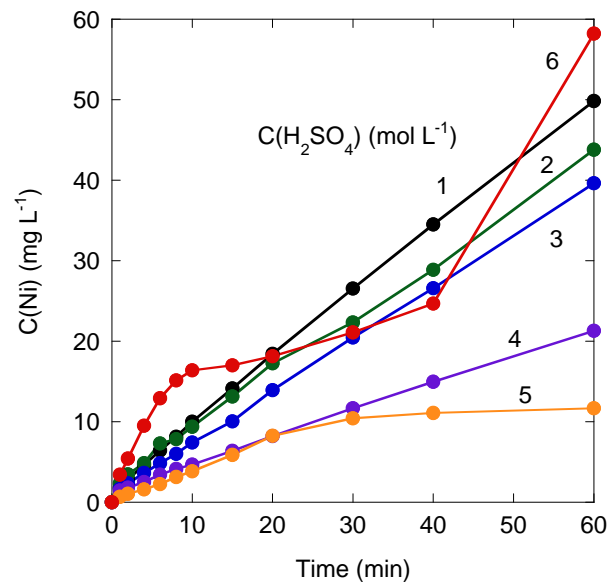


すなわち、液液界面においては、HNAPO よりも EHPNA が優先的に吸着しており、特に抽出がよく起こる pH6 付近では、解離した HNAPO 2量体 $(\text{HR}_2^-)_{\text{ad}}$ が優勢である。 $(\text{HR}_2^-)_{\text{ad}}$ の濃度は、EHPNA 2量体が 0.032 mol/L 付近では EHPNA 全濃度が増えてもあまり変動がなく、おおよそ一定と考えてよい。それゆえ(7)式により初期速度の H_2L_2 活量への依存性は1次となる。総括反応式である(10)式では EHPNA は現れない。提案した機構によると、EHPNA はバルク有機溶媒相と液液界面を往復しており、相間移動触媒としての機能が確

認められた。

抽出速度に関する補足的検討として、高速攪拌法⁸⁾による液液界面吸着種の推定を行った。ここでは EHPNA と同じ酸性有機リン試薬である DEHPA を用いた。Shellsol D70 に希釈した 0.32 mmol/dm^3 の HNAPO 200 cm^3 と、 0.1 mol/dm^3 硫酸 200 cm^3 を 298K の恒温水に浸したセパラブルフラスコ中で 2500 rpm にて混合しながら 0.3 mol/dm^3 の DEHPA を 0.5 cm^3 添加した。PTFE 膜によって添加前後の有機溶媒相のみを攪拌状態で採取（この操作でバルクの有機溶媒相のみの採取が可能⁸⁾）し、HNAPO の吸収がある 316.5 nm の吸光度を測定した。その結果、DEHPA を添加すると吸光度は 0.03 上昇した。これは、DEHPA 未添加の時に液液界面に吸着していた HNAPO が、より界面活性の高い DEHPA を添加することにより、界面から排除されバルク有機溶媒相の戻ったためと考えられる。それゆえこの結果は、HNAPO-酸性有機リン試薬系では酸性有機リン試薬の方が優先して界面に吸着するという本研究の前提を支持している。

最後に逆抽出速度に関する検討を行った。ニッケル 3.5 g/L を含む 0.32 mol/L HNAPO - 0.032 mol/L EHPNA からの $1\sim 6 \text{ mol/L}$ 硫酸によるニッケルの逆抽出における水相中のニッケル濃度の時間変化を測定した。その結果を図Ⅲ. 2. 6. 1-50 に示す。硫酸濃度 $1\sim 5 \text{ mol/L}$ においては、硫酸濃度の増加とともに逆抽出は遅くなった。硫酸濃度 5 mol/L のとき、 30 min 以降は、有機相の緑色はほとんど消えているにもかかわらず、水相のニッケル濃度はほぼ一定であった。また硫酸濃度 6 mol/L では、 10 min 以降同様の現象がみられ、さらに逆抽出を続けると、 60 min にて有機相が濁り、緑色の析出物が確認された。



図Ⅲ. 2. 6. 1-50 いろいろな濃度の硫酸によるニッケルの逆抽出における水相中のニッケル濃度の時間変化
有機相：0.32 mol/L HNAPO - 0.032 mol/L EHPNA

【 参考文献 】

- 1) Huang, Y., Tanaka, M.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20, 707-711 (2010)
- 2) Hogfeldt, E.: *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part A (Inorganic Ligands)*, IUPAC Chemical Data Series, No 21, Pergamon Press, Oxford, pp125 (1982)
- 3) 張平偉, 井上勝利, 吉塚和治, 津山弘巳: *日化*, 1995, 407-412 (1995)
- 4) 田中幹也, 成田弘一, 佐藤祐美子: *資源と素材*, 120, 440-445 (2004)
- 5) 田中幹也, 成田弘一, 齋木幸則: *化工論文集*, 36, 201-206 (2010)
- 6) Komasaawa, I., Otake, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 377-383 (1983)
- 7) Narita, H., Tanaka, M., Sato, Y., Yaita, T., Okamoto, Y.: *Solv. Extr. Ion Exch.*, 24, 693-702 (2006)
- 8) Watarai, H.: *TrAC Trends in Anal. Chem.* 12, 313-318 (1993)

(4)新抽出法を用いた使用済み液のリサイクル技術

新抽出法であるエマルションフロー法は、第1フェーズで原子力機構において性能、コスト、環境調和性などについて従来装置のミキサーセトラ法と比較した。また、産総研においてもニッケル抽出剤の加速機構を明らかにするための基礎研究を実施した。その結果、エマルションフロー法は処理スピード、相分離性、初期設置コストにおいてミキサーセトラ法よりも優れていることがわかった。また、ニッケル抽出の加速機構は、添加剤の相間移動触媒としての機能を明らかにした。これらの結果を受け、第2フェーズで日本カニゼンにて実証試験を実施した。同時に産総研では、最適抽出条件を求める際のバックデータを提供するための基礎研究を行った。即ち、使用済み液中に含まれる不純物イオンの抽出挙動の把握と、めっき液中に含まれる有機酸がニッケル抽出に与える影響、更にはこの系での抽出シミュレーション方法である。原子力機構では、スケールアップし実用化するための改良研究を行った。具体的には、実用に向けた装置改良と不純物除去・ニッケル抽出の一貫システムの設計、および電子制御装置の設計である。即ち、産総研・原子力開発機構で基礎・改良研究しながら同時進行で日本カニゼンにてスケールアップした実証試験を実施し、工業化で発生した問題点を適時3者で連携しながら解決する方針で進めた。

(4)-1 亜鉛およびニッケルの抽出分離回収（産業技術総合研究所）

(4)-1-1 不純物イオンの抽出挙動

(4)-1-1-1 検討課題と検討方法

使用済み無電解ニッケルめっき液（以下使用済みめっき液と記す）からニッケルを溶媒抽出する際に、不純物イオンの抽出挙動を把握しておくことは、回収されるニッケルの品質を管理するうえで重要である。そこで、本研究では、使用済み液中に存在する可能性のある不純物である鉛、ビスマス、亜鉛、ナトリウム、カルシウムについて、PC88Aによる平衡抽出率に与えるpHおよび抽出剤濃度の影響を、各元素の単独溶液、模擬使用済み液および実使用済み液を用いてバッチ法によって調べた。

本節における具体的な目標は以下のとおりとした。

(1) 使用済み液中に不純物として存在する鉛、ビスマス、亜鉛、ナトリウム、カルシウムについて、PC88Aによる平衡抽出挙動を把握する。

(2) 上記のうち鉛および亜鉛*について、抽出挙動の予測方法を確立する。

*：実施計画書ではビスマスも対象としていたが、ビスマスは、上記(1)の検討にて非常によく抽出されることが判明し、特に抽出挙動の予測は不要となったので除外した。

(4)-1-1-2 実験方法

(1) 使用試薬

抽出剤および希釈剤以外の薬品は、すべて試薬級のものを使用した。抽出剤として大八

化学製 PC88A、希釈剤としては、シェル化学製のシェルゾール D70（アルカン 60%、シクロアルカン 40%の混合物）を使用した。これらは特に精製せずそのまま使用した。単独溶液からの抽出では、1 mmol/L の硝酸塩を 1 mol/L の(H, Na) NO₃ 溶液に溶解して供試水相とした。ただし Na の抽出については 1 mol/L の(H, Na) NO₃ 溶液を供試水相とした。使用済みめっき液としては、無電解ニッケルめっきで多用される乳酸系めっき液およびリンゴ酸系めっき液の 2 種類を扱った。乳酸系めっき液は、実際の使用済み液組成に近似するように試薬で調製した。リンゴ酸系めっき液は日本カニゼンから使用済みのものが提供された。

(2) 抽出操作

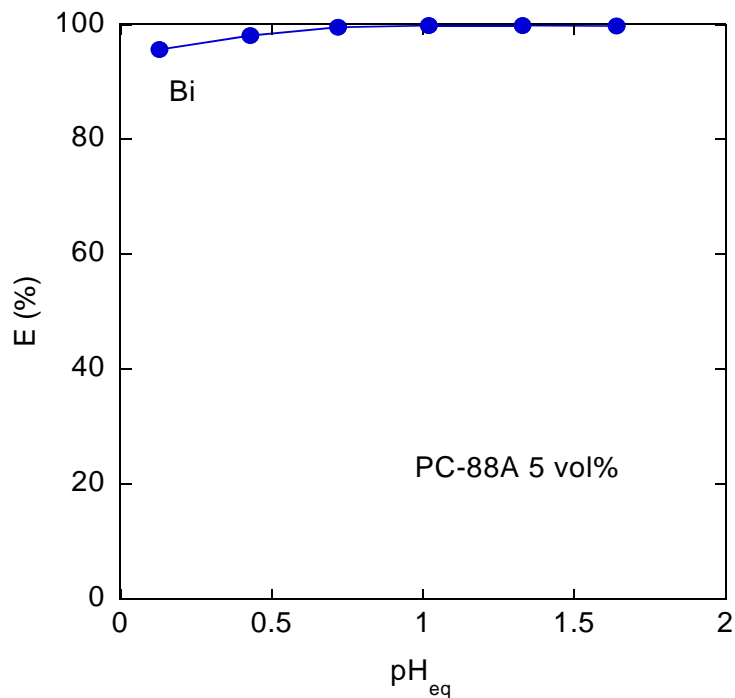
所定濃度の PC88A を含む有機相と所定の水相を共栓付き遠心分離管に採取し、25±0.1°C の恒温水中で 12 時間以上、140 rpm にて横振とうした。あらかじめ予備実験によって、この振とう時間は平衡化に十分であることを確認した。単独溶液からの抽出では、両相の体積比（水相／有機相）は 1 とした。使用済み液からの抽出では、pH の影響を調べる実験では、使用済み液 4、pH 調節剤（水酸化ナトリウム溶液または硫酸）1、有機相を 1.25 または 5 の割合とした（つまり体積比（水相／有機相）としては 4 または 1）。使用済み液と有機相を、pH 調節を行わずに混合する実験では、体積比を 1 とした。振とう後、遠心分離し、抽残水相を適宜希釈した後、単独溶液からの抽出では AA、使用済み液からの抽出では AA、ICP-AES または ICP-MS によって金属濃度を定量するとともに、pH メータ(DKK-TOA)で pH を測定した。有機相中の金属濃度([M]_{org}) は、供試水相中の金属濃度([M]_{init})と抽残水相中の金属濃度([M])の差により求めた。抽出率 E は以下のように定義した。

$$E(\%) = 100[M]_{\text{org}} / [M]_{\text{init}} \quad (1-1)$$

(4)-1-1-3 結果と考察

(1) 単独溶液からの抽出

図Ⅲ.2.6.1-51 は、5 vol%PC88A による Bi(III)の平衡抽出率を平衡 pH の関数として示した。Bi(III)は非常に抽出されやすく、pH 0.13 においてすでに 95.6%の抽出率を示した。pH1.64 では、99.8%の抽出率であった。

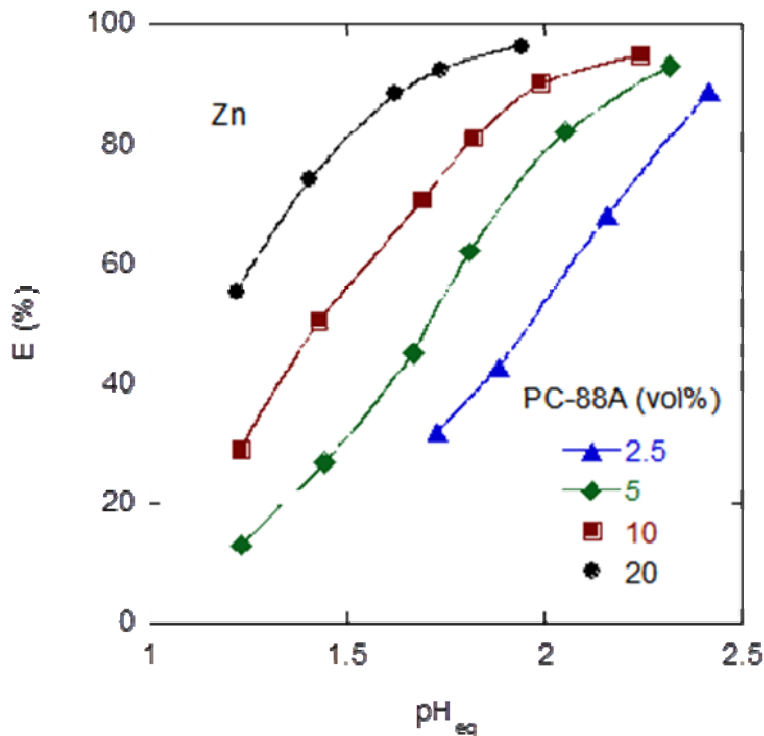


図Ⅲ.2.6.1-51 5vol%PC88AによるBi(III)の平衡抽出率に与える平衡pHの影響

図Ⅲ.2.6.1-52は、いろいろな濃度のPC88AによるZn(II)の平衡抽出率を平衡pHの関数として示した。なおここでの実験データは、すでに本プロジェクトの第1フェーズの報告書[1]や論文[2]に分配比*D*の対数と平衡pHの関係として示したものである。ここでは分配比を以下の式により抽出率に換算して示してある。

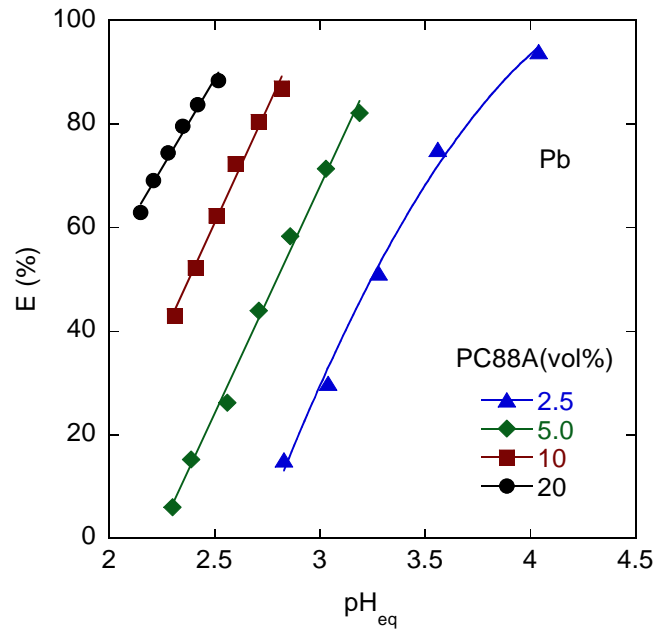
$$E(\%) = 100D/(1 + D) \quad (1-2)$$

Zn(II)は平衡pHが高くなるほど、また抽出剤濃度が高くなるほどよく抽出されるようになることがわかる。たとえば、5 vol%PC88AではpH2.32のとき93.3%の抽出率を示した。



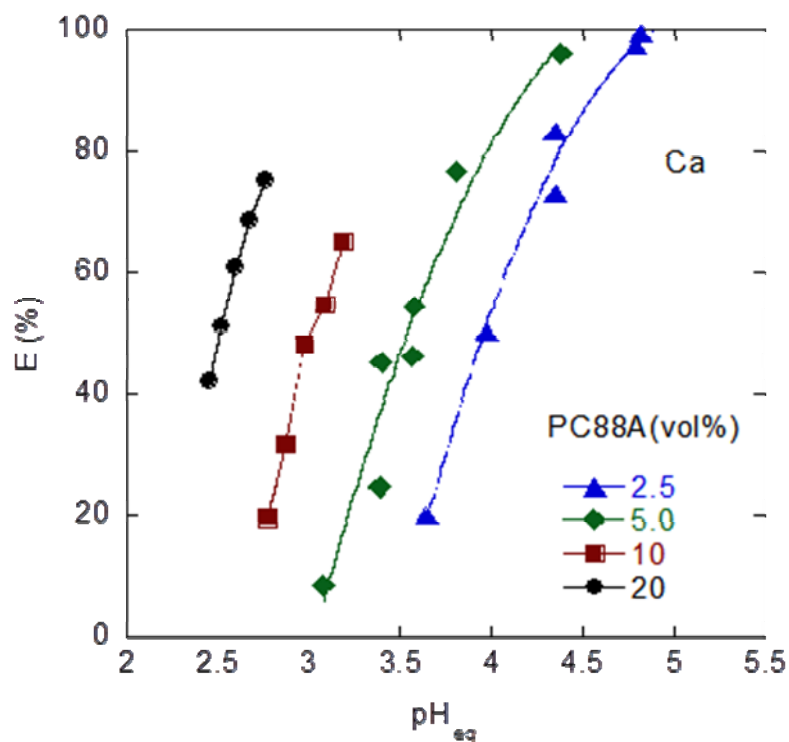
図Ⅲ.2.6.1-52 PC88AによるZn(II)の平衡抽出率に与える平衡pHの影響

図Ⅲ.2.6.1-53は、いろいろな濃度のPC88AによるPb(II)の平衡抽出率を平衡pHの関数として示した。Pb(II)は平衡pHが高くなるほど、また抽出剤濃度が高くなるほどよく抽出されるようになることがわかる。たとえば、5 vol%PC88AではpH3.19のとき82.1%の抽出率を示した。



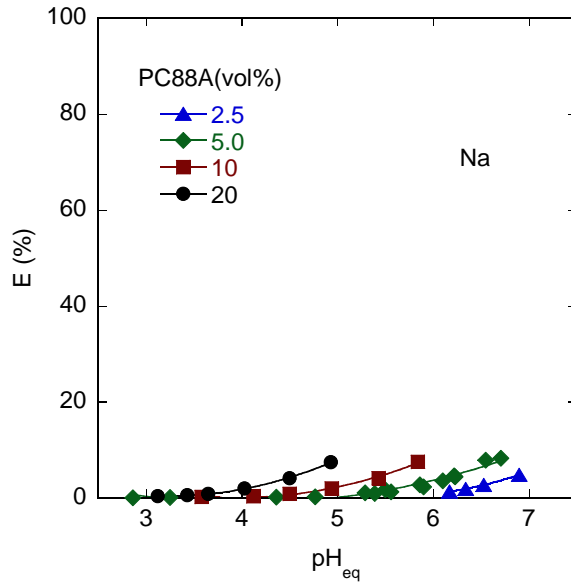
図Ⅲ. 2. 6. 1-53 PC88AによるPb(II)の平衡抽出率に与える平衡pHの影響

図Ⅲ.2.6.1-54は、いろいろな濃度のPC88AによるCa(II)の平衡抽出率を平衡pHの関数として示した。Ca(II)は平衡pHが高くなるほど、また抽出剤濃度が高くなるほどよく抽出されるようになることがわかる。たとえば、5 vol%PC88AではpH4.37のとき96.0%の抽出率を示した。



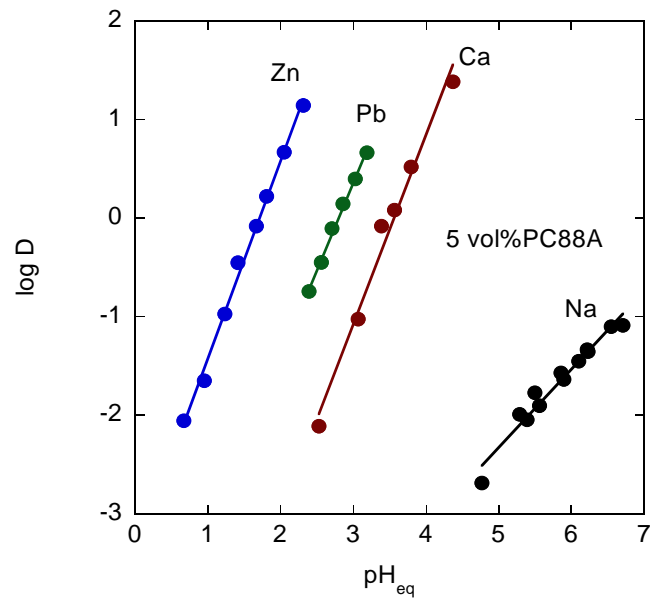
図Ⅲ.2.6.1-54 PC88AによるCa(II)の平衡抽出率に与える平衡pHの影響

図Ⅲ.2.6.1-55 は、いろいろな濃度の PC88A による Na(I)の平衡抽出率を平衡 pH の関数として示した。Na(I)は平衡 pH が高くなるほど、また抽出剤濃度が高くなるほどよく抽出されるが、抽出率は全体に低い。たとえば、5 vol%PC88A では pH6.71 のとき 8.3% の抽出率を示した。



図Ⅲ. 2. 6. 1-55 PC88AによるNaの平衡抽出率に与える平衡pHの影響

図Ⅲ.2.6.1-56は、5 vol%PC88AによるZn、Pb、CaおよびNaのlog D を平衡pHの関数として示した。これより各金属について抽出率が50%となる（分配比が1となる）pH、すなわちpH₅₀を求め、Biについての値も加え表Ⅲ.2.6.1-3に示した。

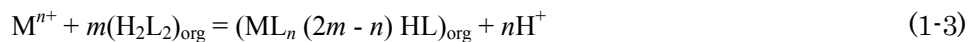


図Ⅲ. 2. 6. 1-56 5vol%PC88Aによる各金属の平衡抽出率に与える平衡pHの影響

表Ⅲ. 2. 6. 1-3 5vol%PC88A における各不純物イオンの pH₅₀

不純物イオン	pH ₅₀
Bi(III)	< 0
Zn(II)	1.7
Pb(II)	2.4
Ca(II)	3.0
Na(I)	8 (外挿値)

これより、PC88A による抽出のされやすさは、Bi(III) > Zn(II) > Pb(II) > Ca(II) > Na(I)であることがわかる。図Ⅲ.2.6.1-56 において当てはめた直線の傾きは、Zn(II)、Pb(II)、Ca(II)では約 2、Na(I)では約 1 である。すなわち各金属イオンの電荷と一致しており、金属イオン M^{m+}と抽出剤 H₂L₂ 中の n 個の水素イオンの陽イオン交換反応によって抽出が進んでいることが示唆される。したがって、抽出の量論関係は



と表すことができる。分配比 D は pH₅₀ を用いることにより、

$$\log D = n(\text{pH} - \text{pH}_{50}) \quad (1-4)$$

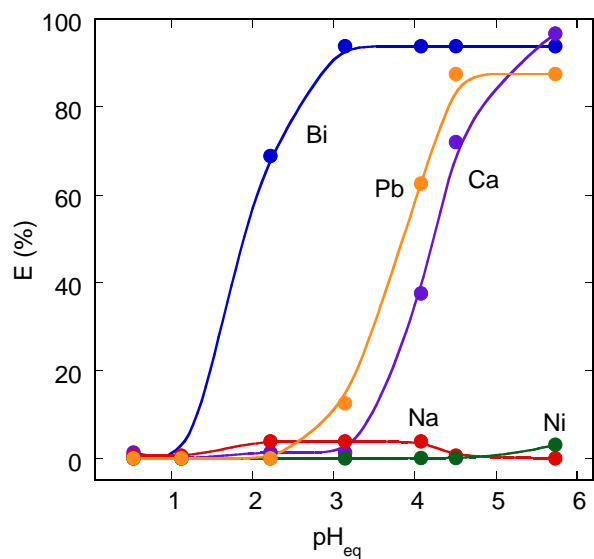
と表されるので、pH₅₀ 値がわかっているならば、所定の pH における分配比を計算することができる。

(2) 使用済み液からの抽出

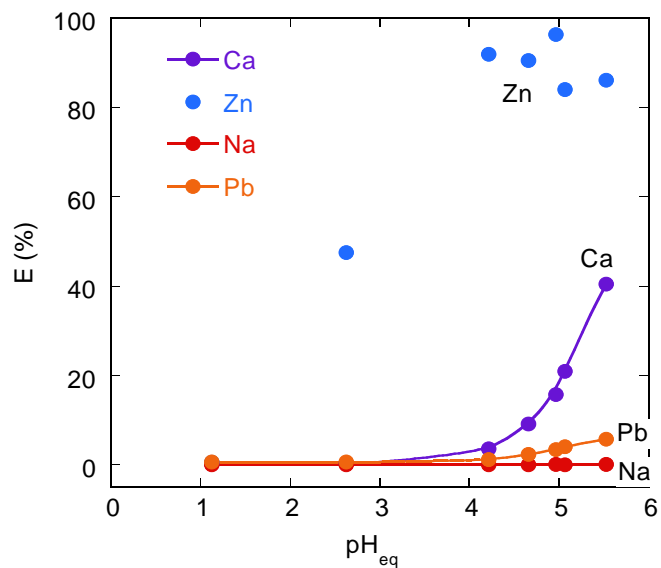
体積比（水相／有機相）を 4 として、乳酸浴およびリンゴ酸浴からの抽出率を、pH を変化して調べた結果を、それぞれ、図Ⅲ.2.6.1-57 および図Ⅲ.2.6.1-58 に示す。

ニッケルリサイクルプロセスにおける不純物除去工程では pH 調節を特に行わずに PC88A を用いて抽出操作を行うことを考えると、不純物の除去の程度は平衡 pH4~5 の値に着目して判断すればよい。図Ⅲ.2.6.1-57 によると、乳酸系使用済み液では、ビスマス、鉛、カルシウムは pH の増加とともによく抽出されるようになり、pH4 以上でほとんど除去できることがわかる。一方、図Ⅲ.2.6.1-58 によると、リンゴ酸系使用済み液では鉛とカルシウムは pH4~5 ではあまり除去されないことがわかる。これは、リンゴ酸の方が乳酸よりもより金属イオンとより安定な錯体を生成するため、マスクング効果によ

る抽出抑制が起こっているためと考えられる。



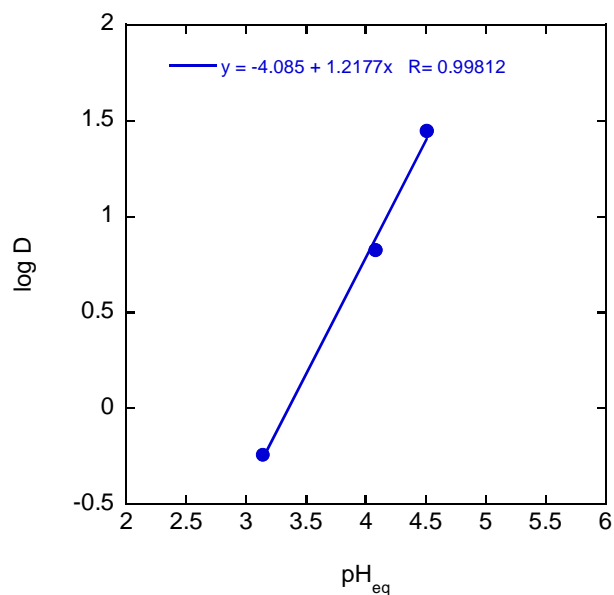
図Ⅲ.2.6.1-57 5vol%PC88A による模擬乳酸系使用済み液からの各金属の平衡抽出率に与える平衡 pH の影響



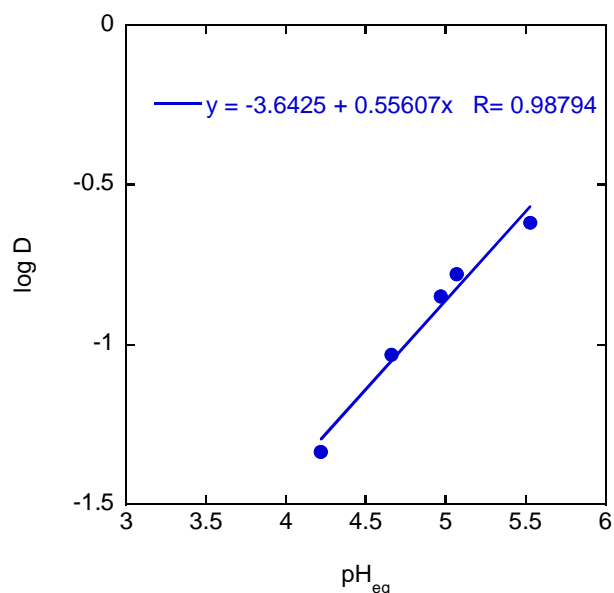
図Ⅲ.2.6.1-58 5vol%PC88A によるリンゴ酸系使用済み液からの各金属の平衡抽出率に与える平衡 pH の影響

図Ⅲ.2.6.1-59 および図Ⅲ.2.6.1-60 は、それぞれ、図Ⅲ.2.6.1-57 および図Ⅲ.2.6.1-58 の

E を $\log D$ に換算して示した。 $\log D$ は pH に対して直線的に増加する。図中の式から与えられた pH における $\log D$ が計算できる。



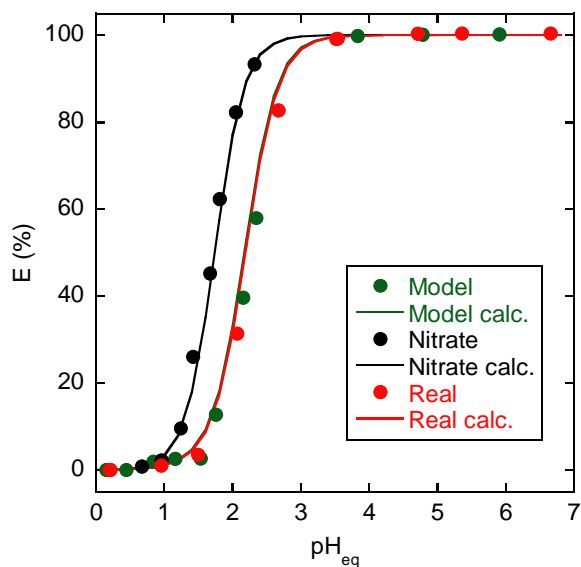
図Ⅲ. 2. 6. 1-59 5vol%PC88A による乳酸系使用済み液中の鉛についての $\log D$ と pH の関係



図Ⅲ. 2. 6. 1-60 5vol%PC88A によるリンゴ酸系使用済み液中の鉛についての $\log D$ と pH の関係

図Ⅲ.2.6.1-61 は、5 vol%PC88A を用いたときの亜鉛の抽出について、硝酸溶液、乳酸系モデルめっき液、実際の乳酸系めっき液の抽出挙動を比較したものである。このように、

めっき液では抽出曲線の立ち上がりが高 pH 側にシフトする。以前に求めた PC88A による亜鉛の抽出平衡定数[2]と、めっき液中での亜鉛およびニッケルと各成分の錯生成を考慮して抽出率を計算すると、図の実線のようにになった。このように、平衡計算により実際のめっき液からの抽出挙動が定量的に予測できることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.6.1-61 5vol%PC88A による乳酸系めっき液中の亜鉛についての E と pH の関係

pH 調節剤を加えず、使用済み液（原液および水による 2 倍希釈液）と有機相を等体積で平衡化したときの結果を、乳酸系、リンゴ酸系について、それぞれ、表Ⅲ.2.6.1-4 および表Ⅲ.2.6.1-5 に示す。

表Ⅲ.2.6.1-4 5vol%PC88A による模擬乳酸系めっき液からの不純物の抽出(有機相/水相=1)

希釈倍率 平衡 pH	元素	水相中の濃度 (mg/L)		抽出率 (%)	分析方法
		抽出前	抽出後		
1 pH=4.36	Ca	31.8	3.65	88.5	ICP-AES
	Na	40700	39200	0.13*	ICP-AES
	Ni	4470	4360	0.40*	AAS
	Bi	1.89	0.0032	99.8	ICP-MS
	Pb	1.00	0.068	93	ICP-MS
2 pH=4.46	Ca	17.3	0.95	94.5	ICP-AES
	Na	20200	19800	0.14*	ICP-AES
	Ni	2180	2090	0.75*	ICP-AES
	Bi	0.85	0.16	81	ICP-MS
	Pb	0.46	<0.01	>97.8	ICP-MS

*: 有機相の分析値より算出

表Ⅲ.2.6.1-5 5vol%PC88A によるリンゴ酸系めっき液からの不純物の抽出(有機相/水相=1)

希釈倍率 平衡 pH	元素	水相中の濃度 (mg/L)		抽出率(%)	分析方法
		抽出前	抽出後		
1 pH=4.99	Ca	203	69.0	66.0	ICP-AES
	Na	64800	64600	0.65*	ICP-AES
	Ni	5610	5600	0.00*	AAS
	Pb	0.60	0.34	43	ICP-MS
	Zn	491	45.0	99.1	AAS
2 pH=5.20	Ca	100	12.4	87.6	ICP-AES
	Na	30400	31000	0.082*	ICP-AES
	Ni	2870	2850	0.053*	ICP-AES
	Pb	0.27	0.04	85	ICP-MS
	Zn	205	7.80	96.2	AAS

*: 有機相の分析値より算出

表Ⅲ.2.6.1-4 より、乳酸系めっき液では、全体として 2 倍希釈液の方がやや抽出率増加すること、および希釈倍率にかかわらずカルシウム、ビスマス、鉛は不純物除去工程にて

ほとんど除去可能であることがわかる。また表Ⅲ.2.6.1-5 より、リンゴ酸系めっき液では、2 倍希釈により抽出率が大きく向上し、カルシウムや鉛はほぼ除去されることがわかる。これは、2 倍希釈により上記したマスキング効果が弱くなるためと考えられる。

(4)-1-1-4 まとめ

使用済み液中に不純物として存在する鉛、ビスマス、亜鉛、ナトリウム、カルシウムについて、PC88A による抽出挙動を各元素の単独溶液、模擬使用済み液および実使用済み液を用いてバッチ法によって調べた。その結果、PC88A による抽出のされやすさは、 $\text{Bi(III)} > \text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Ca(II)} > \text{Na(I)}$ の順であることがわかった。乳酸系めっき液では、不純物除去工程での pH(4~5)においてビスマス、亜鉛、鉛はほとんど除去できる。一方リンゴ酸系めっき液では、亜鉛は除去できるが鉛は除去できないことがわかった。

目標に照らした結果としては以下のようなになる。

- (1) 使用済み液中に不純物として存在する鉛、ビスマス、亜鉛、ナトリウム、カルシウムについて、PC88A による平衡抽出挙動を把握できた。
- (2) 上記のうち鉛および亜鉛についての抽出挙動の予測方法を確立した。

(4)-1-2 有機酸がニッケルの平衡抽出率に与える影響

(4)-1-2-1 検討課題と検討方法

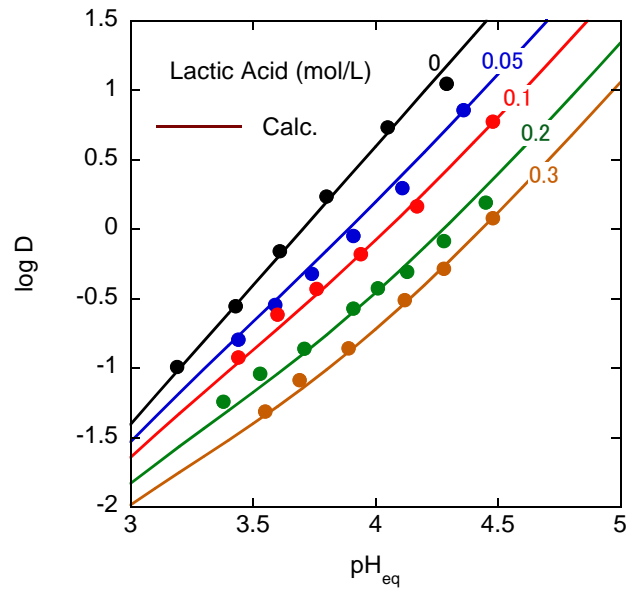
無電解ニッケルめっき液には、乳酸、リンゴ酸等の有機酸が pH 調節剤として添加されている。これら有機酸はニッケルイオンと水溶液中で錯体を生成するため、LIX84I によるニッケルの抽出が抑制される。ここでは、ニッケル抽出挙動に与える乳酸およびリンゴ酸の影響を定量的に解析し、ニッケルイオンと有機酸陰イオンとの錯生成定数を求めることを目的とした。

(4)-1-2-2 実験方法

LIX84I (コグニス製) を、シェル化学製シェルゾール D70 にそのまま溶解し 5 vol% としたものを有機相として用いた。所定量の有機酸と水酸化ナトリウムを溶解した硝酸ナトリウム 1 mol/L と硝酸ニッケル 1 mmol/L の水溶液を水相として用いた。両相を等体積ずつ容量 50 mL の共栓付遠心分離管に採取し、25°C の恒温水槽中で 3 晩以上振り混ぜて平衡化した。得られた水相中のニッケル濃度を、AA を用いて測定し、さらに物質収支により有機相中のニッケル濃度を求め、分配比 D を算出した。

(4)-1-2-3 実験結果および考察

乳酸濃度 0、0.05、0.1、0.2、0.3 mol/L の 5 水準における $\log D$ を pH の関数として図Ⅲ.2.6.1-62 に示す。乳酸濃度の増加に従い $\log D$ は単調に減少していることがわかる。



図Ⅲ. 2. 6. 1-62 20vol%LIX84I による乳酸系使用済み液からのニッケルの平衡抽出率に与える乳酸濃度および平衡 pH の影響

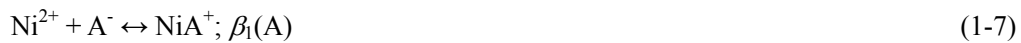
LIX84I(HL と表記)によるニッケルの抽出は



と表わすことができる。ここに K_{ex} は抽出平衡定数である。まず、乳酸を添加していない時のデータを用い、LIX84I の会合平衡[3]も考慮して K_{ex} 値を求めると $\log K_{\text{ex}} = -4.47$ となった。次いで、ニッケルの抽出抑制が、 Ni^{2+} と乳酸イオンとの錯体生成によるマスキング効果によるものと仮定した。すなわち乳酸(HA と表記)の酸解離



により生じた A^- が、以下のように Ni^{2+} と一次および二次の錯体を生成する。



ここで、 $K_{\text{a}}(\text{HA})$ は乳酸の酸解離定数であり、以下の計算ではイオン強度 1 mol/L のときの文献値[4] $10^{-3.63}$ mol/L を用いた。また β_1 および β_2 はニッケル-有機酸錯体の安定度定数である。式(1-5)、(1-7)、(1-8)と水相内のニッケル物質収支式を組み合わせると

$$\log D - 2\text{pH} = \log K_{\text{ex}} + 2\log [\text{HL}]_{\text{org}} - \log (1 + \beta_1[\text{A}^-] + \beta_2[\text{A}^-]^2) \quad (1-9)$$

が得られる。pH 値を与えれば解離した乳酸濃度[A⁻]がわかるので、式(1-9)を実験データに最小二乗法を用いてあてはめ β_1 および β_2 を求めた。その結果、 $\log \beta_1(\text{A}) = 1.52 \pm 0.12$ 、 $\log \beta_2(\text{A}) = 2.46 \pm 0.12$ となり、文献値[5]に非常に近い値を得た。図Ⅲ.2.6.1-62 の実線は、求めた安定度定数を用いて計算した $\log D$ 値であり、計算値は実験値をよく再現しているといえる。すなわち、ニッケルの抽出抑制は、乳酸イオンとニッケルイオンの錯生成に基づくマスキング効果によるものといえる。

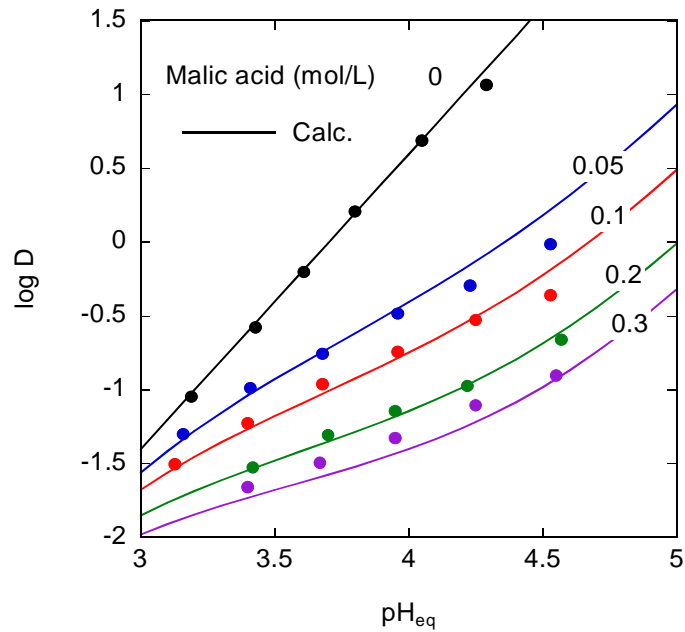
リンゴ酸の影響について同様の実験を行った結果を図Ⅲ.2.6.1-63 に示す。リンゴ酸濃度の増加に従い $\log D$ は単調に減少し、その程度は乳酸の場合よりも大きいことがわかる。リンゴ酸(H₂R と表記)の酸解離は以下の 2 段階で進行する。



ここで、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{R})$ および $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{R})$ は、それぞれ、リンゴ酸の 1 段階および 2 段階目の酸解離定数であり、 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{R}) = 10^{-3.19}$ mol/L および $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{R}) = 10^{-4.50}$ mol/L である[6]。このようにして生じた R²⁻ が、以下のように Ni²⁺ と一次および二次の錯体を生成する。

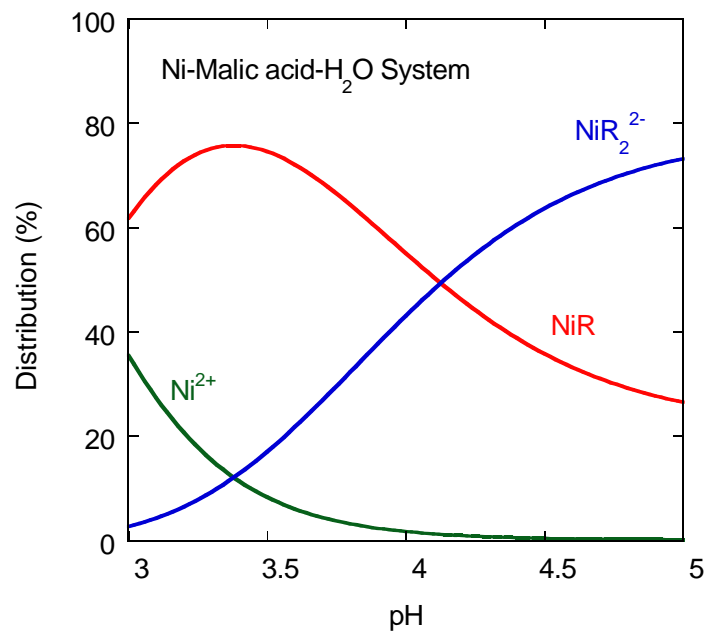
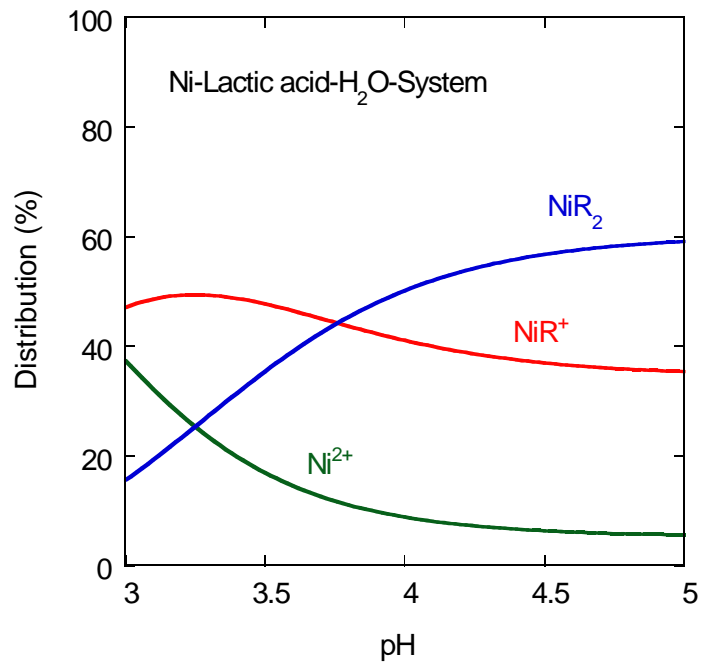


乳酸の場合と同様の解析を行い、 $\log \beta_1(\text{R}) = 2.85 \pm 0.10$ 、 $\log \beta_2(\text{R}) = 4.11 \pm 0.17$ を得た。図に示されているように、これらの安定度定数は実験値をよく再現しているといえる。乳酸よりもリンゴ酸についての安定度定数の方が 1 ~ 2 桁大きく、実験結果からもわかるように、よりマスキング効果が大きいといえる。



図Ⅲ.2.6.1-63 20vol%LIX84Iによるリンゴ酸系使用済み液からのニッケルの平衡抽出率に与えるリンゴ酸濃度および平衡pHの影響

図Ⅲ.2.6.1-64 および図Ⅲ.2.6.1-65 は、それぞれ、乳酸およびリンゴ酸溶液中のニッケルイオン種の分布を、有機酸濃度 0.2 mol/L として pH の関数として示した。ここでニッケル濃度は有機酸濃度に比べ非常に低いとしている。この図からもわかるように、リンゴ酸系の方が乳酸系に比べてより錯生成が進んでいる。



図Ⅲ. 2. 6. 1-65 Ni²⁺-0.2 mol/L リンゴ酸-H₂O 系におけるニッケル化学種の分布

(4)-1-2-4 まとめ

無電解ニッケルめっき液に含まれる乳酸およびリンゴ酸が LIX84I によるニッケルの抽出平衡に及ぼす影響を調べた。有機酸濃度が増加するに従い、ニッケルの分配比は減少した。すなわち抽出抑制現象が見られた。抑制の程度はリンゴ酸の方がより大きい。この現象を化学平衡の観点から解析し、ニッケルイオンと有機酸陰イオンとの錯生成定数を求めた。これらの錯生成定数は、抽出挙動を定量的に再現できる。

(4)-1-3 めっき液成分がニッケルの抽出速度に与える影響

(4)-1-3-1 検討課題と検討方法

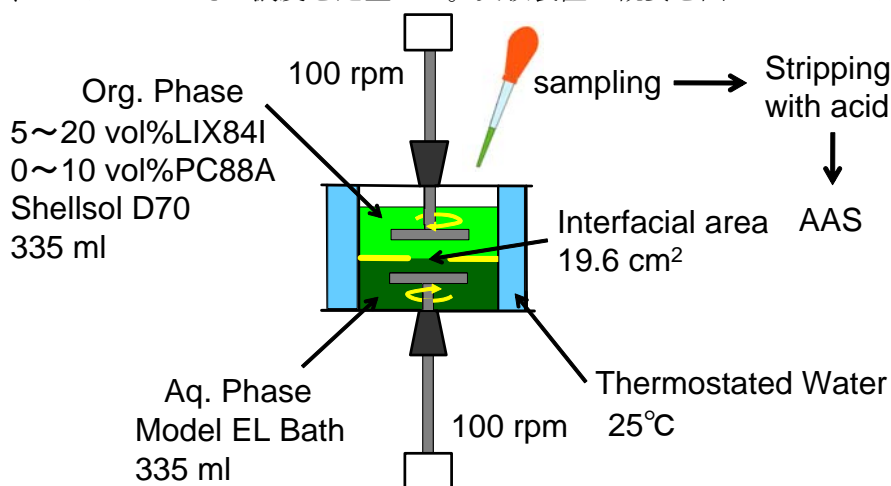
前節で有機酸がニッケルの平衡抽出率に与える影響を調べた。その結果、有機酸濃度の増加に伴うニッケル抽出率の減少は、有機酸陰イオンとニッケルイオンの錯生成に基づくものであることがわかった。めっき液中の有機酸は、ニッケルの抽出速度にも同様に影響を及ぼすことが予想される。そこで、ここでは乳酸およびリンゴ酸がニッケルの抽出速度に与える影響を、定界面積セルを用いて調べることにした。めっき液中には亜リン酸も多量に含まれるので、その影響も調べた。

すなわち、ニッケルの溶媒抽出速度に及ぼす乳酸、リンゴ酸、亜リン酸の濃度の影響を定界面積セルによって明らかにすることを目標とした。

(4)-1-3-2 実験方法

有機相は、20 vol%LIX84I、2 vol%PC88A を含むシェルゾール D70 溶液である。水相は、所定濃度の有機酸を含む 0.01 mol/L 硝酸ニッケルと 2 mol/L 硝酸ナトリウムの混合溶液であり、水酸化ナトリウムで pH 調節した。

抽出速度の測定には、Komasawa & Otake[7]が用いたものと同サイズの定界面積セルを使用した。界面積は 19.6 cm²であり、セルはウォータージャケットにより 25°C に保った。水相（下部）と有機相（上部）は、それぞれ 335 mL であり、所定の速度で、反対方向に攪拌した。所定時間毎に有機相から少量を採取し、過剰量の塩酸でニッケルを完全に逆抽出し、AA によってその濃度を定量した。実験装置の概要を図Ⅲ.2.6.1-66 に示した。

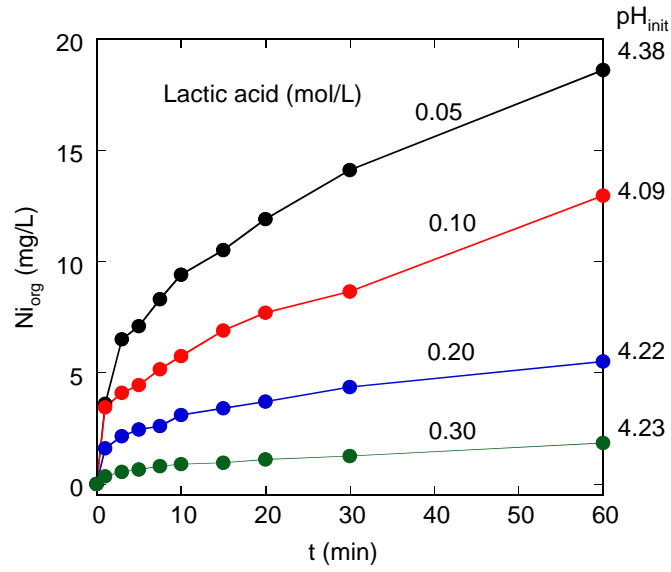


図Ⅲ. 2. 6. 1-66 抽出速度測定装置の概要

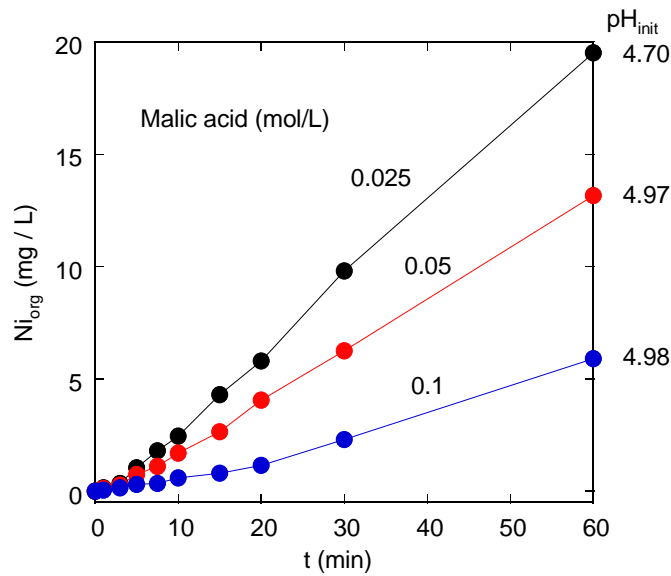
(4)-1-3-3 実験結果および考察

図Ⅲ.2.6.1-67～69 は、それぞれ、乳酸、リンゴ酸、亜リン酸の各イオンが共存するときの有機相ニッケル濃度の時間変化を示した。この図に基づき正抽出の速度定数を以下の

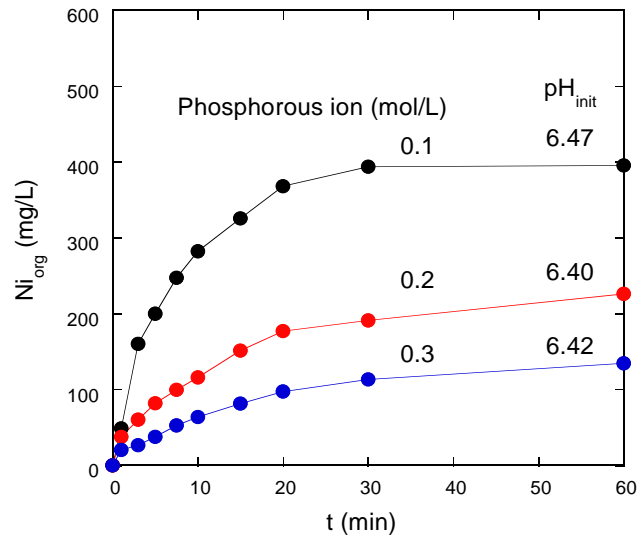
ように評価した。



図Ⅲ. 2. 6. 1-67 乳酸がニッケルの抽出速度に与える影響



図Ⅲ. 2. 6. 1-68 リンゴ酸がニッケルの抽出速度に与える影響



図Ⅲ. 2. 6. 1-69 亜リン酸イオンがニッケルの抽出速度に与える影響

ニッケルの正抽出速度が水相ニッケル濃度に比例すると考えると、正抽出の速度定数は以下のように表すことができる。

$$(d[\text{Ni}]_{\text{org}}/dt)_{t=0} = k_f[\text{Ni}]_{\text{init}} \quad (1-14)$$

抽出初期の $[\text{Ni}]_{\text{org}}$ vs. t 曲線を、2次式

$$[\text{Ni}]_{\text{org}} = a t^2 + b t + c \quad (1-15)$$

にあてはめる。すると $[\text{Ni}]_{\text{org}}$ vs. t 曲線の傾きは、

$$d[\text{Ni}]_{\text{org}}/dt = 2 a t + b \quad (1-16)$$

で表すことができる。したがって $t=0$ における曲線の傾きは、

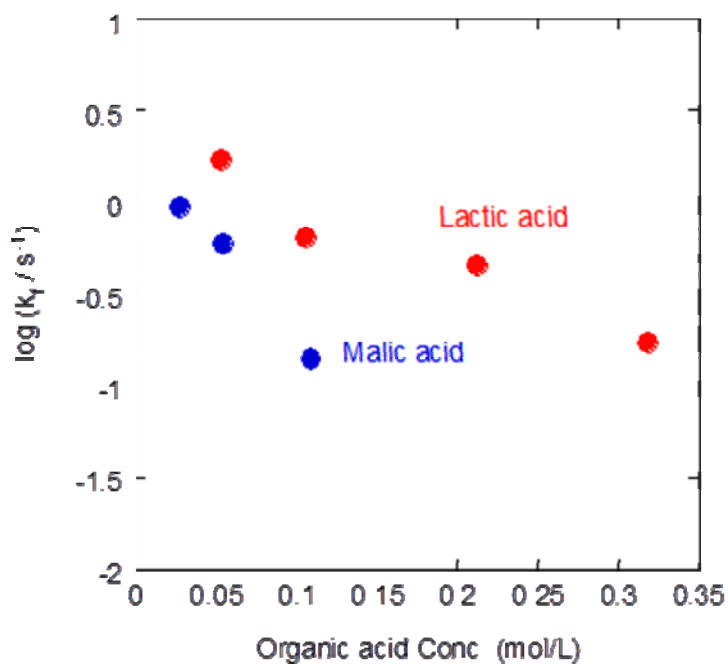
$$(d[\text{Ni}]_{\text{org}}/dt)_{t=0} = b \quad (1-17)$$

となるので、結局

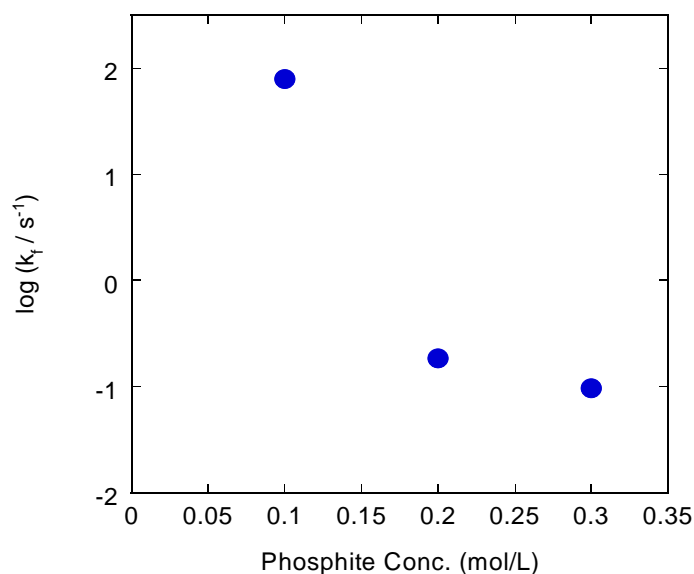
$$k_f = b/[\text{Ni}]_{\text{init}} \quad (1-18)$$

によって k_f を求めることができる。

このようにして求めた k_f 値を、有機酸および亜リン酸イオン濃度の関数として、それぞれ、図Ⅲ.2.6.1-70 および図Ⅲ.2.6.1-71 に示した。 k_f 値は、有機酸・亜リン酸イオン濃度の増加とともに減少していくことがわかる。これは有機酸・亜リン酸濃度の増加に伴い、ニッケルイオンと有機酸イオンや亜リン酸イオンとの錯生成が進み、遊離のニッケルイオン濃度が減少するためと考えられる。



図Ⅲ.2.6.1-70 有機酸濃度がニッケルの抽出速度定数に与える影響



図Ⅲ.2.6.1-71 有機酸濃度がニッケルの抽出速度定数に与える影響

(4)-1-3-4 まとめ

ニッケルの溶媒抽出速度に及ぼす乳酸、リンゴ酸、亜リン酸の各イオン濃度の影響を定界面積セルによって調べた。その結果、これら成分の増加によるニッケル錯体の生成のために抽出速度は減少することがわかった。

(4)-1-4 抽出のシミュレーション

(4)-1-4-1 検討課題と検討方法

溶媒抽出系における抽出効率は、pH、金属濃度、その他共存物質の濃度、抽出剤濃度、希釈剤、温度、有機相と水相の体積比（連続操作では流量比）、接触時間、振とうまたは攪拌速度といった多くの因子に影響を受ける。無電解ニッケルめっき液の組成は多様であり、めっき液の種類が異なると抽出率が変化する。連続抽出を行う場合の操作条件を設定する際に、事前にシミュレーションにより抽出挙動を予測することができれば実験にかかる労力を削減できる。この観点から、本研究では実際の使用済みの乳酸系めっき液およびリンゴ酸系めっき液に対して、ニッケルと考えられるすべての成分との相互作用（錯生成）を考慮したモデルを作成し、計算結果と実験結果を比較した。

次いで、上記モデルを簡略化した方法を使用して多段連続抽出ー逆抽出プロセスのシミュレーション方法を確立する。

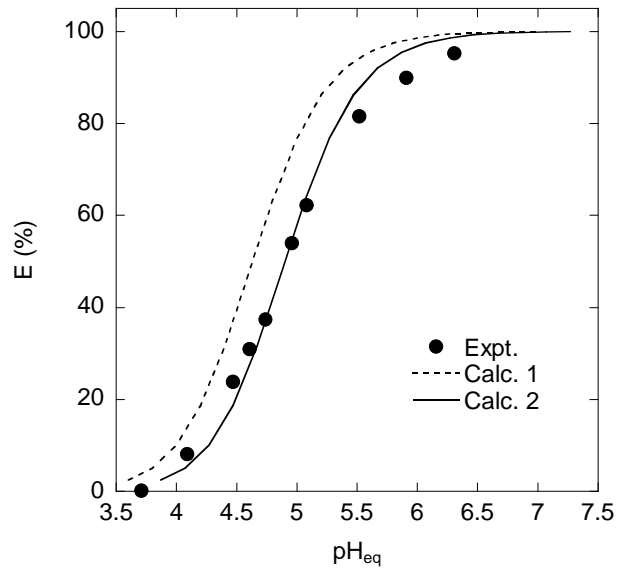
(4)-1-4-2 バッチ操作における平衡抽出率の予測

(1) 実験方法

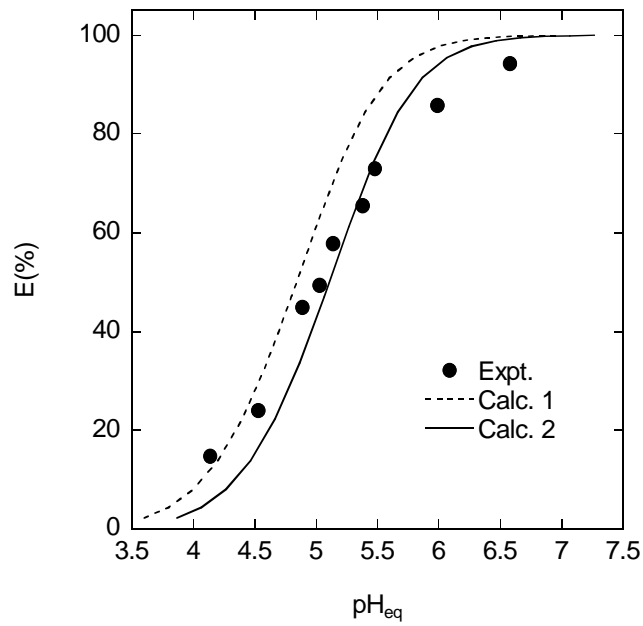
使用済み乳酸浴またはリンゴ酸浴と、シェルゾール D70 で溶解した 20 vol%LIX84I、pH 調節剤（水酸化ナトリウムまたは硝酸）を 4:5:1 の体積比で、25°Cの恒温水槽中で十分長時間振り混ぜて平衡化した。その後両相を遠心分離し、水相中のニッケル濃度を AA により定量することにより、式(1-1)によって抽出率 $E(\%)$ を求めた。

(2) 実験結果

使用済み乳酸系めっき液およびリンゴ酸系めっき液からのニッケルの抽出率を平衡 pH の関数として、それぞれ、図Ⅲ.2.6.1-72 および図Ⅲ.2.6.1-73 に示した。



図Ⅲ. 2. 6. 1-72 乳酸系めっき液からのニッケル抽出平衡における実験値と計算値の比較



図Ⅲ. 2. 6. 1-73 リンゴ酸系めっき液からのニッケル抽出平衡における実験値と計算値の比較

(3) 計算方法

(1-3)式で表される抽出反応に関する平衡定数を表す式、有機酸、亜リン酸、次亜リン酸、硫酸の各イオンとニッケルイオンの錯生成についての平衡定数を表す式、各成分の物質収支式を連立し、与えられた pH における抽出率を計算した。その結果を Calc. 1 として、図Ⅲ.2.6.1-72 および図Ⅲ.2.6.1-73 の破線で示した。計算値は実験値よりも低 pH 側にシフトしており、このままでは実験値との一致は良好とはいえない。実験値とのずれは、 $E = 50\%$ のとき 0.268 である。そこで、計算したい pH 値から 0.268 を差し引いた値を用いて E 値を計算した。その結果を Calc. 2 として、図Ⅲ.2.6.1-72 および図Ⅲ.2.6.1-73 に実線で示す。実線は実験値とよく一致しているといえる。

本モデルで使用している錯生成定数は、溶質の活量係数の変化を考慮しておらず、あくまで見かけの値である。イオン強度が異なると、あるいは溶質濃度が高い場合はイオン強度一定でも、溶質の活量係数は変化する。計算値 Calc. 1 と実験値にずれが見られるのはこのような活量係数の変化に基づくものであると考えられる。

(4)-1-4-3 連続操作のシミュレーション

今回の計算での前提は以下のとおりとした。

- ・ 抽出装置内では速やかに平衡に到達する。
- ・ 抽出装置内抽出部の各相および逆抽出液貯留槽は完全混合である。
- ・ ホールドアップ比は流速比に等しい。
- ・ 抽出装置内セトラー部の体積は無視する。

考慮する平衡は以下のとおりとする。

抽出平衡



緩衝剤 HB による緩衝作用



水の解離



硫酸水素イオンの解離

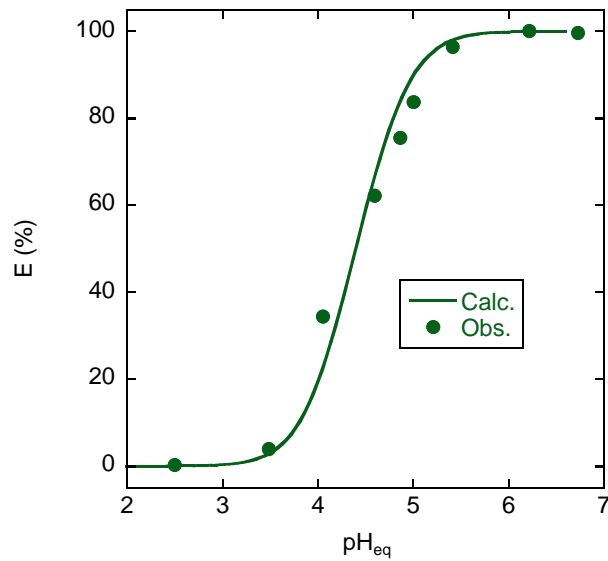


ここで K_{ex1} は抽出側での抽出平衡定数、 K_{ex2} は逆抽出側での抽出平衡定数である。本来、抽出平衡定数は「定数」であるはずだが、抽出と逆抽出で水相の媒体が異なり、その媒体についての（見かけの）抽出平衡定数という意味である。4-1-4-2.で記したように、めっき液中の各種共存成分とニッケルイオンとの相互作用を個別に考慮して抽出率を計算することもできるが、ここではより現実的な立場から、バッチ実験で求めた pH_{50} 値から K_{ex1} および K_{ex2} を求める方法を採用した。すなわち、たとえば K_{ex1} 値は、以前に報告した 20 vol%LIX84I を用いた実際の乳酸系使用済み液からの Ni の抽出平衡データ [8]における $\text{pH}_{50}(= 4.4)$ から、抽出の量論関係に基づき 2.5×10^{-8} と求められる。図Ⅲ.2.6.1-74 にこの K_{ex1} 値を用いて計算した抽出率と実験値の比較を示す。計算値は実験値をよく表しているといえる。また、 K_{ex2} 値は、以前に報告した硫酸による 20 vol%LIX84I からのニッケルの逆抽出平衡データ [8]における $\text{pH}_{50}(= 3.8)$ から、抽出の量論関係に基づき 1.2×10^{-6} と求められる。図Ⅲ.2.6.1-75 にこの K_{ex2} 値を用いて計算した抽出率と実験値の比較を示す。計算値は実験値をよく表しているといえる。

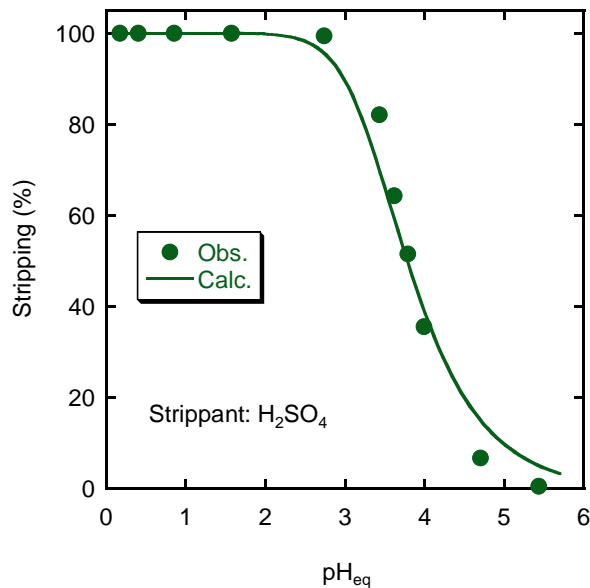
各抽出槽、逆抽出槽について、上記の平衡の平衡定数を表す式、ニッケル、抽出剤、緩衝剤（抽出時）、硫酸イオン（逆抽出時）に関する物質収支式、電荷均衡式を連立する。ここでニッケルの物質収支式は下記のように微分型の式を考える。

$$V_a M' + V_o Mo' = F_a (M_{\text{in}} - M) + F_o (M_{\text{oin}} - Mo) \quad (1-23)$$

ここで、 V_a は抽出装置内の水相体積、 V_o は抽出装置内の有機相体積、 F_a は水相の流速、 F_o は有機相の流速、 M はニッケル濃度、下添え字 in、o は、それぞれ、入り口、有機相を表す。またプライムは時間微分を示す。初期条件として抽出側水相がすべてめっき液、逆抽出側水相がすべて逆抽出液であるとして、微分方程式(1-23)を上記した各式と連立しながら解けばよい。



図Ⅲ. 2. 6. 1-74 20vol%LIX84I による実際の乳酸系使用済み液からのニッケル抽出における実験値[8]と計算値の比較 : $K_{ex1} = 2.5 \times 10^{-8}$ 、 $K_a = 1 \times 10^{-6}$ mol/L、 $[Ni]_{init} = 0.055$ mol/L、 $HL_T = 0.31$ mol/L

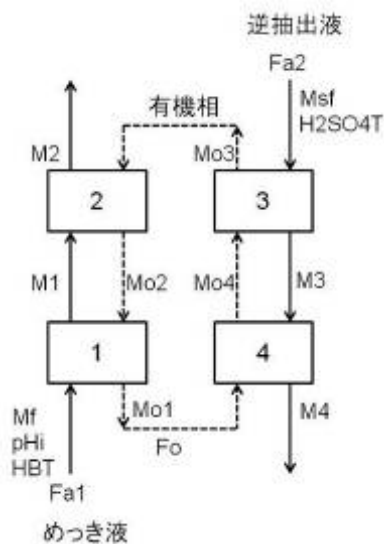


図Ⅲ. 2. 6. 1-75 硫酸による 20vol%LIX84I からのニッケル逆抽出における実験値[8]と計算値の比較

$K_{ex1} = 1.2 \times 10^{-6}$ 、 $K_{HS} = 7.94 \times 10^{-2}$ mol/L、 $[Ni]_{org, init} = 0.155$ mol/L、 $HL_T = 0.31$ mol/L

たとえば、図Ⅲ.2.6.1-76 に示した、抽出側向流 2 段、逆抽出向流 2 段、有機相 1 ループのプロセスについて、表Ⅲ.2.6.1-6 の条件で計算を行うと、図Ⅲ.2.6.1-77 および図

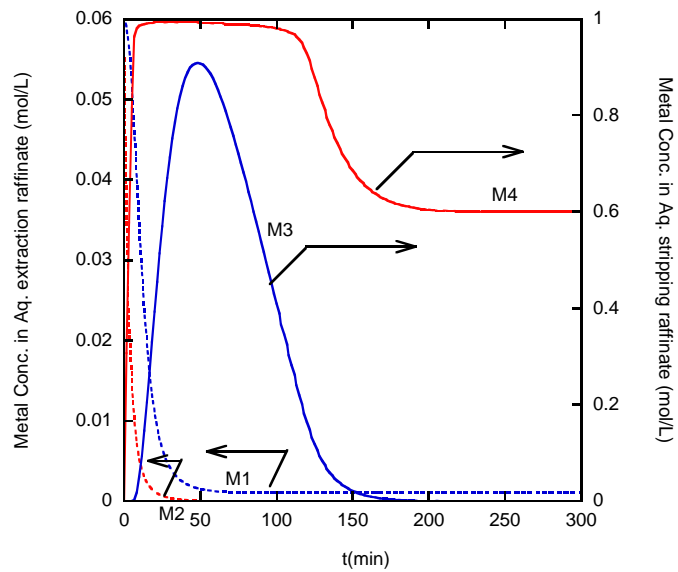
Ⅲ.2.6.1-78 の結果が得られた。これより、系は 200 分で定常状態となり、そのとき水相出口濃度 M_2 は十分低く、効果的な抽出と逆抽出が行われていることがわかる。



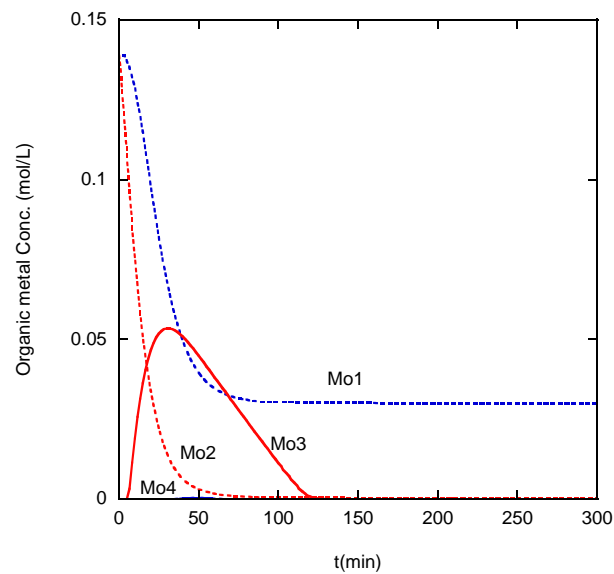
図Ⅲ. 2. 6. 1-76 抽出側向流 2 段、逆抽出側向流 2 段、有機相 1 ループのプロセスの模式図

表Ⅲ. 2. 6. 1-6 抽出側向流 2 段、逆抽出側向流 2 段、有機相 1 ループのプロセスにおける計算条件

K_{ex1}	2.5×10^{-8}	H_2SO_{4T}	1 mol/L
K_{ex2}	1.2×10^{-6}	F_{a1}	$5.56 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
K_{HS}	$7.94 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$	F_o	$1.11 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
K_a	$1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$	F_{a2}	$5.56 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
pH_f	5.5	V_T	1 m^3
M_f	0.06 mol/L	HB_T	1 mol/L
M_{sf}	$1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	HL_T	0.31 mol/L



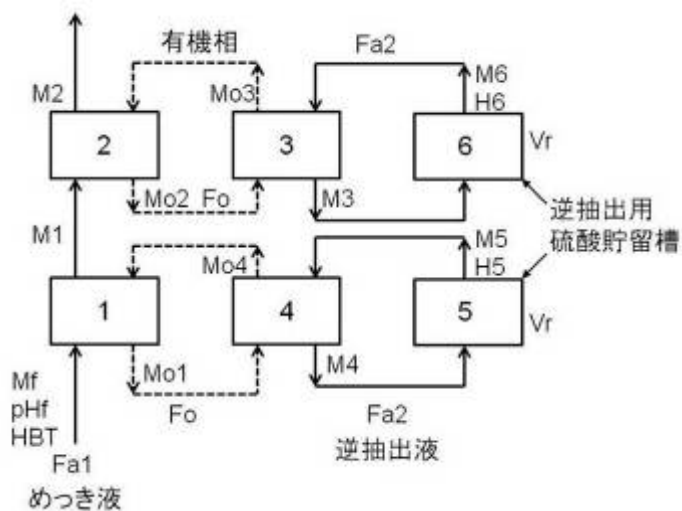
図Ⅲ. 2. 6. 1-77 図Ⅲ. 2. 6. 1-76 のプロセスにおける水相中金属濃度の時間変化



図Ⅲ. 2. 6. 1-78 図Ⅲ. 2. 6. 1-76 のプロセスにおける有機相中金属濃度の時間変化

図Ⅲ.2.6.1-79 は抽出側向流 2 段、逆抽出側向流 2 段、有機相 2 ループ、各ループでの逆抽出液は貯留するとしたプロセスの概略図である。このプロセスについて、表Ⅲ.2.6.1-7 の条件で、槽 5 中の金属濃度 $M5 = 0.8 \text{ mol/L}$ になれば、槽 5 の液を回収し、槽 5 には槽 6 の液を充填、槽 6 は新液に更新するとして計算を行うと、図Ⅲ.2.6.1-80 および図Ⅲ.2.6.1-81 の結果が得られた。図Ⅲ.2.6.1-80 からは、 $M5$ の値は直線的に増加し 230～240 分経過後、設定容量の 0.8 mol/L に達することがわかる。このとき槽 5 の液を回収す

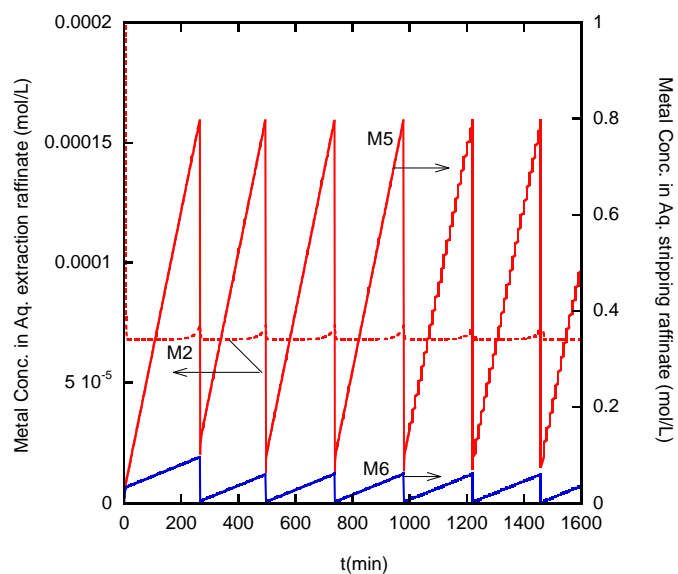
れば安定した操業ができることがわかる。図Ⅲ.2.6.1-81 からは、図Ⅲ.2.6.1-80 と照合することで逆抽出の進行に伴って遊離硫酸濃度が低下していくことがわかる。



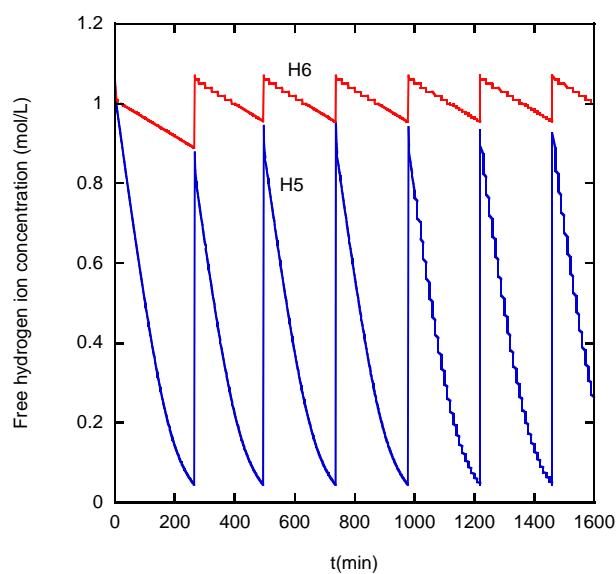
図Ⅲ.2.6.1-79 抽出側向流 2 段、逆抽出側向流 2 段、有機相 2 ループプロセスの模式図

表Ⅲ.2.6.1-7 抽出側向流 2 段、逆抽出側向流 2 段、有機相 2 ループのプロセスにおける計算条件

K_{ex1}	2.5×10^{-8}	H_2SO_{4T}	1 mol/L
K_{ex2}	1.2×10^{-6}	F_{a1}	$5.56 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
K_{HS}	$7.94 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$	F_o	$1.11 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
K_a	$1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$	F_{a2}	$5.56 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
pH_f	5.5	V_T	1 m^3
M_f	0.06 mol/L	HB_T	1 mol/L
M_{sf}	$1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	HL_T	0.31 mol/L
		V_r	10 m^3



図Ⅲ. 2. 6. 1-80 図Ⅲ. 2. 6. 1-79 のプロセスにおける水相中金属濃度の時間変化



図Ⅲ. 2. 6. 1-81 図Ⅲ. 2. 6. 1-79 のプロセスにおける硫酸貯留槽中の遊離硫酸濃度の時間変化

(4)-1-4-3 まとめ

簡略化した抽出平衡の計算法を使用して多段連続抽出ー逆抽出プロセスのシミュレーション方法を確立した。

(4)-2 新抽出法による金属回収技術（日本原子力研究開発機構）

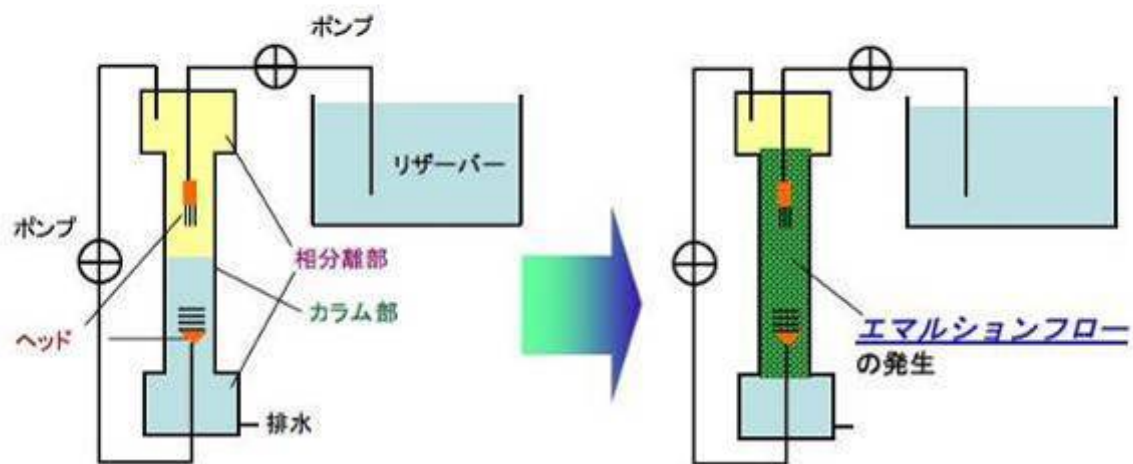
(4)-2-1 はじめに

無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを抽出・回収するための新技術として、エマルションフロー法を適用するための研究開発を行った。本研究は、平成 23 年度までに得られた成果・知見に基づいて、日本カニゼンでの実用化を目指して行ったものであり、原子力機構は、同機構が独自に開発した新技術“エマルションフロー法”について、実用化に向けた装置改良、不純物除去／Ni 回収一貫システムの設計等の課題を担当した。それぞれの課題おける研究内容と成果は、(4)-2-2.から(4)-2-5.において詳細に述べる。

無電解ニッケルめっき廃液中のニッケル濃度が高く発生する廃液量が多いことから、抽出容量が大きく迅速に処理できる溶媒抽出法が適切であると考えられる。工業的には、ミキサーセトラーと呼ばれる溶媒抽出装置が利用できる。ミキサーセトラーは、溶媒抽出の代名詞と言えるほど普及している装置であるが、相分離が悪く、排水に油分が混入する、装置の初期コストが大きく、設置床面積が大きいと言った問題点もある。エマルションフロー法は、これらの問題を解決できる方法として期待できる。以下に、エマルションフロー法を選択した理由を明確にするため、エマルションフロー法の原理、他の技術との比較について述べる。

(1) エマルションフロー法の原理

エマルションフロー法とは、処理対象となる水溶液（水相）の中に、抽出剤を含む有機溶媒（油相）を微細な液滴として噴出させることで、水相と有機相とが混合・乳濁したエマルションの流れ“エマルションフロー”を発生させる点に特徴がある溶媒抽出の新しい方法である。エマルションフロー法を利用した装置では、従来装置とは異なり、水相と有機相の混合に、攪拌、振とう、振動などの機械的な外力をいっさい必要としない。



図Ⅲ.2.6.1-82 エマルションフロー法を利用した装置（向流式）の概要

図Ⅲ.2.6.1-82 に示すように、エマルションフロー装置（向流式）は、中央のカラム部に対して上下に位置する 2 つの相分離部から成る極めてシンプルな構造の装置である。処理対象の水溶液（水相）は、装置の上部から水相用ポンプによって供給され、目的成分を抽出する有機相は、有機相用ポンプによって装置内を循環する。有機相用ヘッドの作用によって発生する有機相の微細液滴の流れと水相用ヘッドからの水相の流れが向流接触することで、乳濁流（エマルションフロー）が発生する。この仕組みにより、攪拌、振とう、振動といった機械的な外力を用いることなく、送液のみで 2 液相を混合してエマルション（乳濁状態）にすることができる。

また、エマルションフロー装置では、重力による相分離を待たず、かといって機械的な外力（遠心力など）を用いることもなく、水相と有機相の相分離を迅速かつ効率的に行う独特な仕組みを持つ。すなわち、液滴流の鉛直方向の線速度を急激に変化させることにより、著しいコアレス作用（液滴凝集作用）を発現させる。図Ⅲ.2.6.1-83 に、向流式エマルションフロー装置のカラム部で発生したエマルションフローがカラム部の上下に位置する相分離部に到達すると速やかに消滅するときの様子を示す。



図Ⅲ. 2. 6. 1-83 上下の相分離部におけるエマルションフロー消滅の様子

カラム部と相分離部の間には、特別な構造はなく、単純に、カラム部から相分離部に至る際にエマルションフローが通過する断面積が急激に大きくなる、という仕組みである。相分離部に到達した液滴は、通過断面積の急激な増加によって鉛直方向の線速度を著しく減速させるため、その後方から勢いを保った液滴が衝突することで凝集（コアレス）が進行する。この仕組みによって、水相の重力沈降による相分離を待たず、遠心力などの機械的外力に頼ることもなく、迅速に 2 液相を分離できる。また、このような高い相分離能力には、エマルションフロー法による 2 液相混合で発生する液滴の均質性の高さも起因している。たとえば、攪拌ファンによる混合では、攪拌ロッドの中心付近において、凝集させることが難しい、ごく微細な液滴が生じる。

エマルションフロー装置は、コスト、簡便さ、安全性などにおいて従来装置よりも有利であり、加えて、処理速度（コンパクトさに関連）、抽出能力（抽出率の大きさ）、相分離能力（排水への油分混入を左右する能力）などの性能面においても、最高レベルにある。たとえば、処理速度は、同サイズの装置で比較して、従来装置であるミキサーセトラの 10 倍を越える（ただし、抽出速度が小さい系では 3 倍程度）。

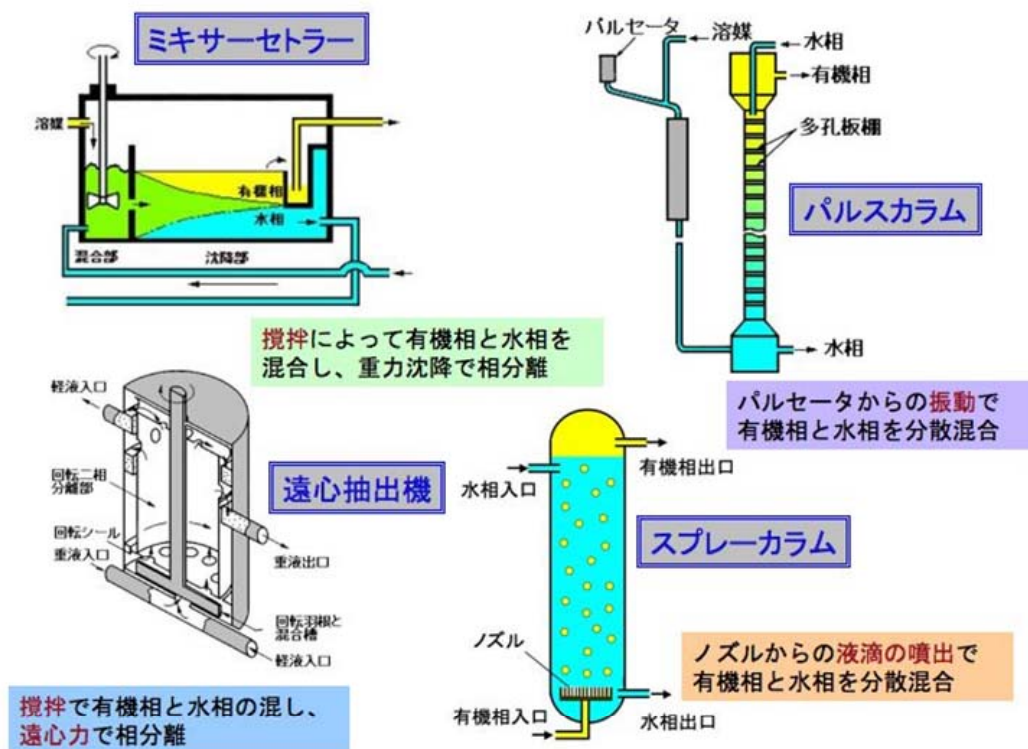
(2) 他の技術との比較

廃液からの有害物質あるいは有価物を回収・除去するとき、多くの場合、カラム分離法もしくは溶媒抽出法が選択される。カラム分離法とは、イオン交換樹脂、キレート樹脂、吸着剤などをカラムに充填して用いる方法で、処理対象の水溶液（廃液等）をカラムに通して目的成分を回収する方法である。また、溶媒抽出法とは、水に溶解している目的成分を、水と混じり合わず 2 液相（水相と有機相）を成す有機溶媒に抽出する方法のことで、通常、抽出剤と呼ばれる金属イオンと結合する疎水性の化合物を有機相に添加して用いる。

一般的に、回収すべき目的成分の濃度が高く（たとえば、数 100ppm 以上）、処理対象となる廃液が大量でかつ迅速処理を求められる場合、溶媒抽出法が選択される。カラムに充填して用いる固体樹脂は、抽出（吸着）容量が小さいため、高濃度の目的成分を回収する場合、高い頻度で樹脂の再生を行う必要があり、樹脂の繰り返し利用の回数には限度があるため、大量に樹脂廃棄物が発生する。よって、消耗品コスト、設備運転コスト、廃棄物処理コスト等の点から、カラム分離法は不利である。加えて、固・液系での吸着（抽出）にはかなりの時間を要するため、カラム分離法では大量の廃液を迅速に処理することができない。なおかつ、吸着・脱着（抽出・逆抽出）を連続的に繰り返すことができるようなカラム分離法のシステムは、複雑にならざるを得ない。よって、大規模な廃液処理にカラム分離法が選択されることは少ない。一方、溶媒抽出法は、抽出容量が大きく、かつ大量・迅速処理に適した方法である。よって、工業分野における溶液処理（廃液、有価物の浸出液、工程液などの処理）において、大規模処理を必要とする場合には、一般的に、溶媒抽出法が採用されている。しかしながら、溶媒抽出法では、水溶液（水相）と有機溶液（有機相）とを混合して乳濁させた後に 2 液相を分離（相分離）するための特殊な装置が必要であり、カラムに樹脂を充填して送液するだけのカラム分離法と比較すると、簡便な方法とは言えない。今回、新たに開発したエマルションフロー法を用いた装置の特徴は、カラム分離法と同様な簡便さで（送液するだけで）、なおかつ、従来の装置よりも格段に低コストで高性能に溶媒抽出を行える点にある。

一般的な溶媒抽出装置として知られるミキサーセトラーは、攪拌ファン（インペラー）による攪拌によって水相と有機相を混合するミキサー部と 2 液相を重力によって相分離するセトラー部から成る装置である（図Ⅲ.2.6.1-84 を参照）。ミキサーセトラーは構造が簡単なので、比較的安価に製造できるうえに、安定な抽出性能を発揮できる装置でもあり、現在、もっとも普及している溶媒抽出装置の代名詞とも言える装置である。しかしながら、水相と有機相の分離（相分離）を重力のみに頼るため、セトラー部での相分離が処理速度を決定づける 1 つの要素になることから、基本的にセトラー部がミキサー部よりも大きい横長の構造を持つ（横長は設置床面積の点で不利）。また、相分離が悪い 2 液系では、セトラー部を大きくすることが唯一の対処方法になる。すなわち、安定に高性能が得られる反面、装置は大型で、他の装置と比較して処理速度は大きくない。また、相分離を重力のみに頼る点から、排水には油分が混入してしまう欠点もある。溶媒抽出法が環境にやさ

しくないと言われるゆえんである。



図Ⅲ. 2. 6. 1-84 従来の溶媒抽出装置

ミキサーセトラー以外にも、パルスカラム、遠心抽出機などの溶媒抽出装置が知られている。パルスカラムは、パルセータと呼ばれる機器からパルス振動を発生させることで水相と有機相を混合する装置であり、多孔板棚が設置された縦長カラム型の大型装置である（図Ⅲ.2.6.1-84 を参照）。カラム型の抽出装置としては、他にもスプレーカラムが知られている。スプレーカラムは、ミリサイズの水相液滴（あるいは有機相液滴）を有機相（あるいは水相）に通過させる過程で溶媒抽出を行うことを特徴とする装置で（図Ⅲ.2.6.1-84 を参照）、障害物を入れて流路を長くしたり、回転板や上下動板を利用したりすることで混合を効率化している装置もある。このようなカラム型の抽出装置には、迅速処理能力（処理速度）の点でメリットがあるが、2液相の混合能力においてミキサーセトラーに劣る。攪拌ファンにより水相と有機相を混合するミキサーセトラーでは、乳濁した状態（エマルション）に至るまで十分に2液相を混合することができ、抽出平衡に達せしめることが可能だが、パルスカラム、スプレーカラムでは、乳濁状態には至らないため、抽出平衡には到達しない。このような従来のカラム型の装置では、2液相の混合能力よりも迅速処

理能力を優先している。また、2 液相を乳濁状態（エマルジョン）に至るまで混合すると、重力分離に頼る構造上、相分離ができなくなってしまうことから、乳濁状態に至るほどの微細な液滴（マイクロメートルサイズの液滴）を発生させない仕組みとなっている。すなわち、2 液相混合能力を犠牲にしているため、十分な抽出能力が得られないという欠点がある。よって、産業利用は限定的であり、溶媒や抽出剤への放射線の影響を最小限にとどめるために迅速処理を必要とする原子力分野などに用途が限られる。

遠心抽出機は、攪拌ファンによって水相と有機相を混合すると同時に、遠心力によって迅速に 2 液相を分離することを特徴とする溶媒抽出装置である（図Ⅲ.2.6.1-84 を参照）。相分離を重力のみに頼るミキサーセトラーを改良し、遠心力で相分離を行うことで、処理速度を大幅に向上させ、装置のコンパクト化を実現している、いわば、ミキサーセトラーの発展型とも言える溶媒抽出装置である。最近では、2 液相混合と 2 液相分離の両方を遠心力だけで行うタイプの遠心抽出機（攪拌ファンを持たないタイプ）も開発されている。遠心抽出機では、乳濁状態（エマルジョン）に至るまで水相と有機相を混合することができ、ミキサーセトラーよりも格段に小型な装置で、抽出能力を下げることなく、大きな処理速度（同サイズの装置でミキサーセトラーの 10 倍以上：ただし、抽出速度が小さい系では 3 倍程度）を実現できる。また、遠心力を使って相分離するので、排水への油滴の混入は少ない。しかしながら、装置全体を回転させる駆動力と複雑な装置構造から、初期コスト、運転コストのいずれも大きく、定期的なオーバーホールと部品交換を必要とするため、維持コストも大きいことが難点である。また、装置内にスラッジ等の固形分が蓄積すると安定に運転できないという欠点もある（頻繁なオーバーホールが必要な一因）。遠心抽出機は、処理速度、抽出能力、相分離能力などの総合的な性能面において他の抽出装置に大きく勝るが、このようなコスト面での問題などから、ミキサーセトラーのように普及していない。

以上のように、工業的に利用されている従来の溶媒抽出装置の中には、簡便・低コストと高性能とを両立できる装置は存在しない。一方、エマルジョンフロー法を利用した装置は、現行の溶媒抽出装置において最高レベルの性能を有する遠心抽出機に匹敵する高性能を持ち（処理速度はミキサーセトラーの 10 倍以上：ただし、抽出速度が小さい系では 3 倍程度、相分離能力は遠心抽出機と同等、抽出能力は遠心抽出機・ミキサーセトラーと同等）、その一方で、コスト面において有利とされるミキサーセトラーよりも更に格段に安価な初期・ランニング・メンテナンスコストにできる（ミキサーセトラーの 1/5 以下）。このような、コスト面、性能面の両面での優位性は、平成 23 年度までの研究において実証されている。

また、コスト面、性能面に限らず、安全面においても、従来の溶媒抽出装置よりも格段に有利である。エマルジョンフロー装置は処理速度が大きいため、装置を小型化でき、装置体積を小さくできることで、使用する溶媒量を減らせる。溶媒量削減のメリットは、コスト面以上に安全面が大きい。溶媒抽出でしばしば用いられるアルカン系溶媒は、毒性が

なく、かつ水への溶解度が極めて低く環境汚染リスクが小さい溶媒であり、しかも安価でもあるが、その一方で、可燃性の溶媒であることから、安全面への配慮は不可欠であり、消防法などの規制を受ける。溶媒の使用量が少なければ、安全面において有利であり、防爆に要する費用の削減（コスト面でのメリット）にもつながる。加えて、エマルションフロー装置は密閉型の装置なので、半密閉型のミキサーセトラーのように、溶媒の蒸気が外に漏れることがない。よって、蒸気への引火の危険が低く、作業環境の向上にもつながる。

エマルションフロー装置は、装置本体に回転、振動などの動力源を持たないことも、安全上、優位性の高い点である。すなわち、駆動部を持つ送液ポンプは、可燃性の有機溶媒とは距離を取って外付けにできる。また、エマルションフロー法でしばしば用いるエアープンプは、引火リスクにおいて、電気ポンプよりもさらに安全性が高い。たとえば、地震のような突然かつ急激な揺れにも強く、多少の揺れには左右されずに安全に運転を続けることも可能である。一方、遠心抽出機もコンパクトな装置として知られ、使用する溶媒量を少なくできる点で安全上の優位性があるが、装置本体に強力な遠心力を発生させる動力源を持つため、エマルションフロー装置の安全さには劣る。また、浮遊物（固形分）をトラップできるエマルションフロー装置に対して、遠心抽出機では、固形分の蓄積によって安定な運転ができなくなるという欠点もある。

(4)-2-2 実用化に向けた装置改良

本課題ではまず、平成 23 年度までの研究において開発した新方式の昇流式エマルションフロー装置（第 3 世代装置）の改良を行った。この方式は、前述の向流式（第 2 世代装置）よりも水相と有機相を分離する能力（相分離能）が高く、また、水相の滞留時間を向流式よりも長くできるので、無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル抽出のような抽出速度が小さい溶媒抽出系に適している（特許出願手続き中）。以下に、昇流式エマルションフロー装置の概要を示す。

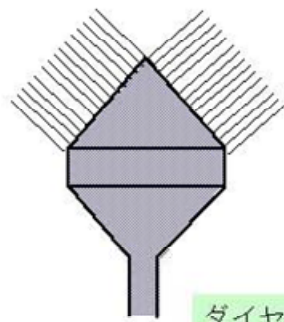
非公開部分あり

装置の改良として、最初に行ったことは、ヘッド構造の改良である。平成 23 年までの研究において、微細液滴を噴出させるヘッドとしては、ガラスビーズを焼結させた板を設置したヘッドが有効であることがわかっている。一方、マイクロメートルサイズの直径の微細孔を多数有するステンレススチール製もしくはテフロン製のシートをダイヤモンド型の枠に設置したヘッドも、良好なエマルションフロー（乳濁流）を発生させられることが

わかっている。このようなタイプのヘッドは、焼結ガラス製のヘッドと比較して、性能を細かに設計しやすいという点において有利である。ただし、単品で製作するにはかなり高価であり、量産化に繋ぐことでコストダウンできなければ、実用化に適しているとは言えない。微細孔はエッチング等の方法で作製するため、量産できれば、大きくコストを削減できる。そこで、焼結ガラス製ヘッドを改良する一方で、微細孔シートヘッドという選択肢も残して検討を継続した。

まず、焼結ガラスヘッドについて、焼結ガラス板は市販品を用いているが、平成 23 年度までの研究で使用していた焼結ガラス板は、個体差が大きく、同じものを購入しても、性能にはばらつきがあった。その原因として、これまでの購入品では、焼結させるガラスビーズのサイズの分布が広いことに着目し、ガラスビーズのサイズがより均質な市販品を探し出し、購入した。その結果、性能のばらつきが大幅に改善され、実用化に向けての問題の 1 つが解決した。

一方、微細孔シートヘッドは、エマルションフローを発生させる性能を細かく制御した設計ができる点において優位性があるが、コスト面以外にも、強度の点で問題があった。そこで、微細孔シートを重ねることで強度を確保する工夫を行った。以下に、ダイヤモンド型の枠に微細孔シートを設置したヘッドについての改良点を示す。

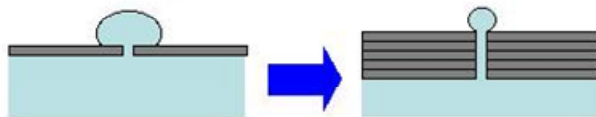


ダイヤモンド型の枠に、多数の微細孔をあけたシートを設置

※ 液滴の均質な噴出と十分数の噴出孔を確保できる構造

ダイヤモンド型の枠に微細孔シートを設置したヘッド

薄いシートでは強度が保てない → 厚いシートは微細孔をあけにくい
→ シートを重ねることで解決（加えて、液滴噴出の性能でも有利）



シートを重ねると、液滴サイズをコントロールしやすくなる。

- ① 重ねシートにより、ヘッドの強度を確保
- ② 重ねシートでは、液滴噴出の性能面でも有利

図Ⅲ.2.6.1-86 ダイヤモンド型微細孔シートヘッドを強化するための改良

微細孔シートが薄ければ強度を保てないが、シートを厚くすれば、微細孔をあけることが困難になる。そこで、今までの薄いシートを重ねることで、この問題を解決した。この方法により作製したヘッドは、強度が大幅に改善されたのみではなく、図Ⅲ.2.6.1-86 に示すように、シートを重ねることで、微細孔から液滴が噴出されるまでのルートが形成されるため、液滴サイズが大きくなり過ぎず、コントロールしやすくなることもわかった。

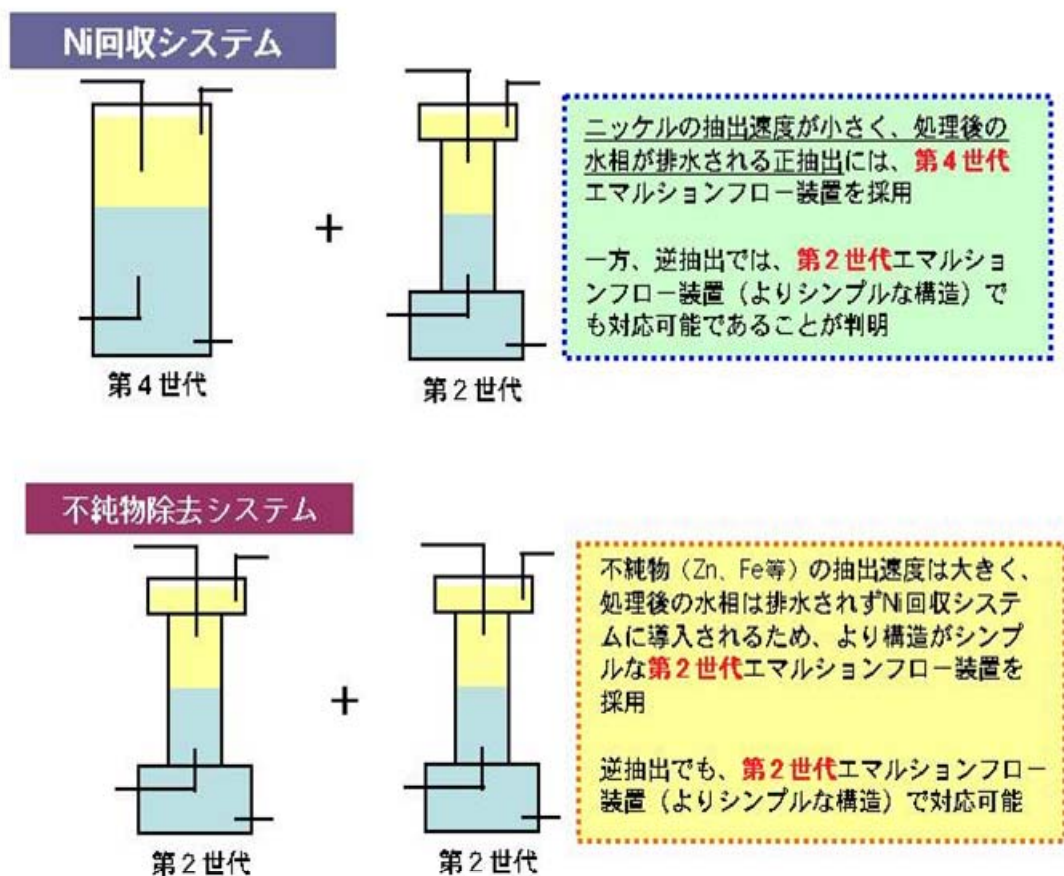
日本カニゼンでの実証プラントでは、まずは、焼結ガラス板を用いたヘッドを採用した。焼結ガラスヘッドは、設計自由度が低い点において不利ではあるが、コスト面での優位性を評価した。なお、微細孔シートヘッドについても、今後、必要に応じてプラントに適用していく。

非公開部分あり

(4)-2-3 不純物除去／Ni 回収一貫システムの設計

廃液からニッケルを回収する前に行う亜鉛、鉄等の不純物の除去においてもエマルションフロー法を活用することができ、不純物除去とニッケル回収を一貫して行うことができるシステムを設計可能である。不純物は、廃液の pH を調整することなく、リン酸系抽出剤である PC88A を用いて除去することができる。しかも、この抽出系は、ニッケル回収とは異なり、抽出速度が大きいいため、ニッケル回収用のエマルションフロー装置よりも、ずっとサイズを小さくすることができる（「(4)-2-1.はじめに」を参照）。

不純物除去および Ni 回収のそれぞれについて、正抽出塔および逆抽出塔をどのように選択するかについて検討し、以下に示すように結論した。



図Ⅲ. 2. 6. 1-91 不純物除去とニッケル回収の結合システムでの装置の組み合わせ

まず、ニッケル回収システムの正抽出塔は、廃液からのニッケルの抽出速度が小さく、処理後の水相が排水されることを考慮し、水相の滞留時間を長くでき、排水への有機相の混入を抑制できる第4世代を選択した。一方、逆抽出塔は、サイズが大きく設定してあ

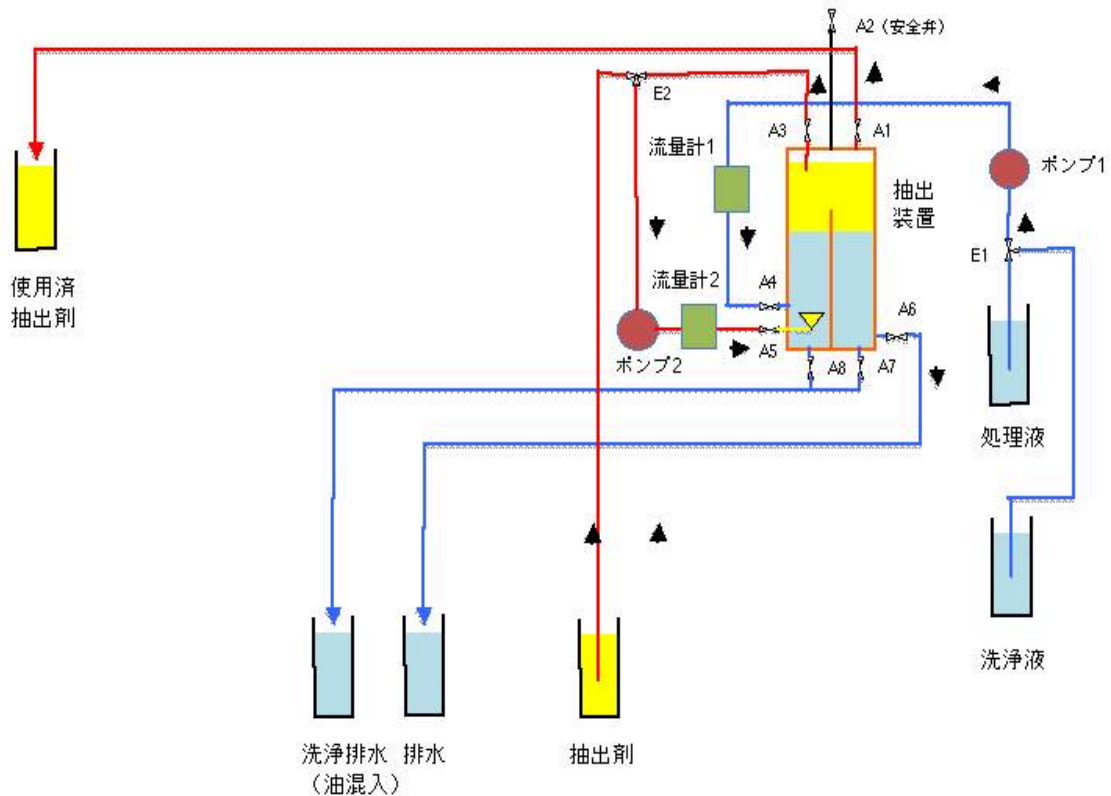
ることもあって、構造がよりシンプルな第 2 世代で対応できることがわかった。

一方、不純物除去システムの正抽出塔は、不純物である亜鉛、鉄等の抽出速度が大きい
ため、ニッケル回収の正抽出塔よりもサイズの小さい装置で対応でき、なおかつ水相はそ
のまま排水とはならず、次のニッケル回収システムに導入されるので、ニッケル回収シ
ステムの正抽出塔のように排水中の油分に気遣う必要がない。よって、よりシンプルな
第 2 世代で対応可能と結論した。また、逆抽出についても、ニッケル回収システムと同
様に、第 2 世代で対応できることがわかった。以上に示した結合システムでの装置組み
合わせは、日本カニゼンでの実証プラントにて用いられた。

非公開部分あり

(4)-2-4 電子制御装置の設計

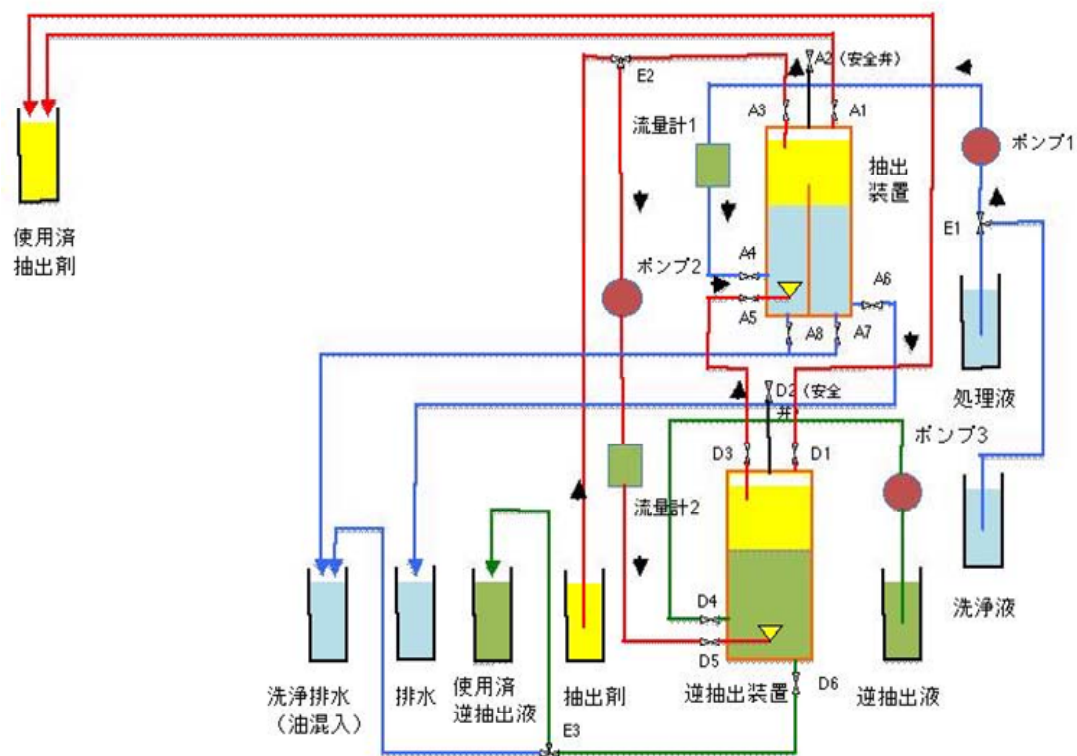
操作性、安全性を高めるため、電子制御装置の設計を行い、日本カニゼンに情報を提供
した。まず、正抽出装置のみを対象として、準備操作（水相、有機相の装置への導入）、
抽出操作（定常運転）、終了操作（装置の洗浄）を電子制御するための設計を行った。以
下に、正抽出装置の電子制御の設計内容について示す。



エマルションフロー抽出装置の系統図（正抽出1段逆抽出無し）

図Ⅲ. 2. 6. 1-92 正抽出装置を電子制御するための設計

さらに、正抽出と逆抽出を同時進行で行うシステムについても、電子制御システムの設計を行った。日本カニゼンでは、ニッケルの有機相への正抽出と同時に硫酸への逆抽出を行う方式を採用している。以下に、正抽出・逆抽出同時進行システムの電子制御の設計内容について示す。



エマルションフロー抽出装置の系統図（正抽出1段逆抽出有り）

図Ⅲ.2.6.1-93 正抽出・逆抽出同時進行システムを電子制御するための設計

この設計では、正抽出装置だけではなく、同時に逆抽出装置についても、準備操作（水相、有機相の装置への導入）、抽出操作（定常運転）、終了操作（装置の洗浄）を電子制御することができる。

なお、上記の設計に基づいて、正抽出・逆抽出同時進行システムについての電子制御盤を製作した。以下に、その写真を示す。



図Ⅲ. 2. 6. 1-94 正抽出・逆抽出同時進行システムについての電子制御盤

非公開部分あり

(4)-2-6 まとめ

実用に向けた装置の改良、不純物除去／Ni 回収一貫システムの設計、電子制御装置の設計のいずれも、必要な研究項目を完遂し、目標を達成した。加えて、商業化に向けて、さらに有利な発展をもたらす現象および新たな薬剤を発見することができた。これらの発見により、この技術の適用性は、さらに大きく広がることになった。すなわち、今後の継続研究を経て、ニッケルめっき浴の種類を選ばない汎用的な技術として、発展させられると期待できる。

(4)-3 抽出法を用いためっき液のリサイクル技術開発（日本カニゼン）

(4)-3-1 検討課題と検討方法

溶媒抽出法によるリサイクル技術にエマルションフロー法を工業レベルで適用するにあたり、いくつかの課題が残されている。そのひとつは、原子力機構で行ったラボからエマルションを発生させるヘッドや水相を導入する部品、抽出塔等のスケールアップである。また、自動化も工業的には重要な課題である。エマルションの高さの制御や逆抽出液の自動交換、夜間運転時の安全対策等も確立されていない。更に、リサイクル品の工業製品としての品質が担保され、リサイクル品を用いて加工されためっき製品が問題のないことが実証されることも必須である。

そこで、日本カニゼン工場内に EF 実証試験室を建設し、その中に原子力機構のラボから 24 倍にスケールアップした処理能力 0.7~1m³/日の実証試験機を設置した。

以下に前記課題へアプローチした結果を述べる。

(4)-3-2 溶媒抽出法のリサイクルプロセス

産総研と共同で開発した使用済み液からのリサイクルプロセスを図Ⅲ.2.6.1-99 に示す。このプロセスは、全ての工程が厄介で人手のかかる固液分離操作を必要としない点に特徴がある。具体的には、不純物除去工程、pH 調整工程、ニッケル抽出工程、補給液製造工程からなる。

不純物除去工程では、使用済み液中から高純度のニッケルを回収するために、廃液中に蓄積されている不純物である亜鉛や鉄、カルシウムイオンをエマルションフロー法で抽出する。用いる抽出剤は、使用済み液の pH でニッケルを抽出せずに、前記不純物を抽出する酸性有機リン化合物である。この抽出剤含有の溶媒は、正抽出塔においてエマルションを発生させ使用済み液と接触し不純物を溶媒中に抽出する。不純物を抽出した溶媒は、塩酸水溶液で満たされた逆抽出塔に導かれ、不純物を脱離する。不純物を脱離した溶媒は再び正抽出塔へ戻り不純物を抽出する。この様に、溶媒は正抽出塔と逆抽出塔を循環し、最終的に逆抽出塔の塩酸水溶液中に不純物は蓄積される。一方、不純物が除去された使用済み液は、pH 調整槽へ導かれる。この工程で消費される薬品は、逆抽出液の塩酸と溶媒である。溶媒は、循環している過程で劣化もしくは水相中に溶解し減少するので、長期連続運転する中で適時補充しなくてはならない。

次に使用済み液は、pH 調整工程で効率よくニッケルを抽出できる pH である 6~7 に水酸化ナトリウムで調整する。

pH が 6~7 に調整された使用済み液は、ニッケル抽出工程へ進む。この工程では、ニッケル抽出速度の速いヒドロキシオキシム系+酸性有機リン抽出剤を用いた。即ち、正抽出塔においてニッケル抽出溶媒と使用済み液をエマルションフロー法で接触させ、ニッケルを溶媒中に抽出する。ニッケルを抽出した溶媒は、硫酸水溶液が満たされた逆抽出塔

に導かれ、ニッケルを脱離する。ニッケルを脱離した溶媒は、再び正抽出塔に導かれ再度ニッケルを抽出し循環する。従って、目的である有価金属のニッケルは、逆抽出塔において硫酸ニッケル水溶液として濃縮し回収される。一方、ニッケルが抽出された使用済み液は廃棄される。ここで消費される薬品は、硫酸と溶媒であり溶媒は前述の通り適時補給する必要がある。

最後に、逆抽出により得られた硫酸ニッケル水溶液は、無電解ニッケルめっき槽でリサイクルする為に補給液組成へ調合する。ここでは、硫酸ニッケルや添加剤を加え補給液としての成分を調整し品質確認する。品質確認後の補給液は、めっき槽で再利用される。

この様に本プロセスは、めっき槽から排出された使用済み液からニッケルを回収し、めっき槽で使用可能な補給液に調整し、再度、その補給液を同じめっき槽で使用する工程内リサイクルプロセスである。尚、抽出剤組成や各工程での抽出条件は、産総研の基礎データおよび抽出シミュレーションの結果を参考に設定した。

(4)-3-3 エマルションフロー装置の導入評価

(1) 装置の導入評価

原子力機構の研究成果を基に、エマルションフロー装置を導入評価した。第 2 世代（単流式）は、最もシンプルな液滴を水相中に噴射する形式なので、不純物除去工程とニッケル抽出工程の逆抽出塔に採用した。また、抽出速度の速い系である不純物除去工程では、上部から水相、下部から油相を導入する第 2 世代の向流式を採用した。一方、ニッケル抽出工程では、第 2 世代、第 3 世代、第 4 世代を評価し、最終的に原子力機構指導のもと、相分離性に優れ抽出効率の良い第 4 世代を導入しスケールアップすることとした。

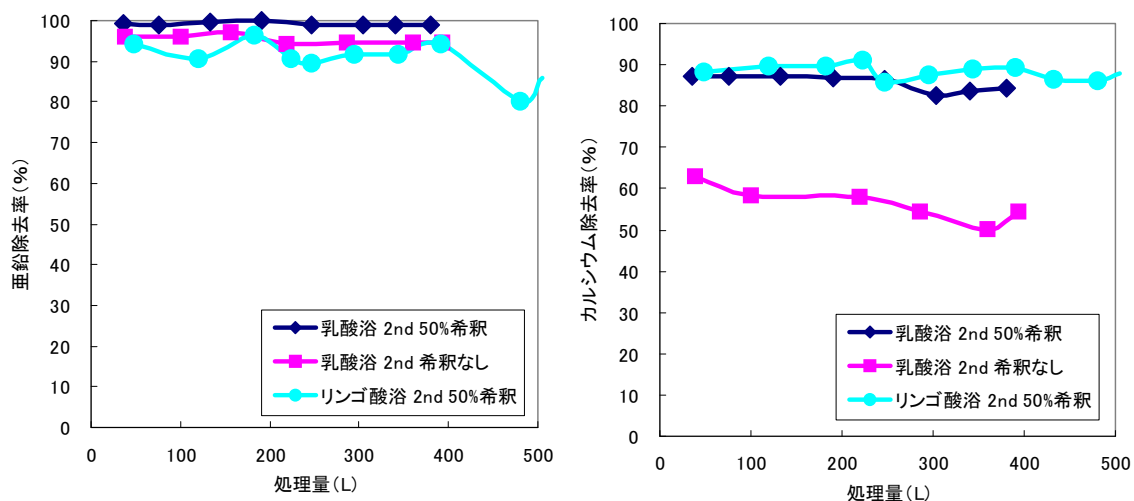
非公開部分あり

(2) エマルションフロー装置の自動化

次に予備試験において選定したエマルションフロー抽出塔を組み込み、全自動制御装置を開発した。自動化部分は、エマルション高さの制御と逆抽出液の交換等である。消費剤を補給するのは人手がかかるが、他の操作は自動で昼夜無人運転が可能な設備とした。図 III.2.6.1-101 に装置写真を示す。抽出塔は合計 4 台になり、逆抽出液の塩酸、硫酸タンクと制御盤がコンパクトに配置されている。本自動装置を連続運転しデータ収集すると共に、使用済み液を約 30m³処理し、回収したニッケルを原料に約 2.3m³の補給液を製造した。



図Ⅲ. 2. 6. 1-101 全自動エマルションフロー抽出装置

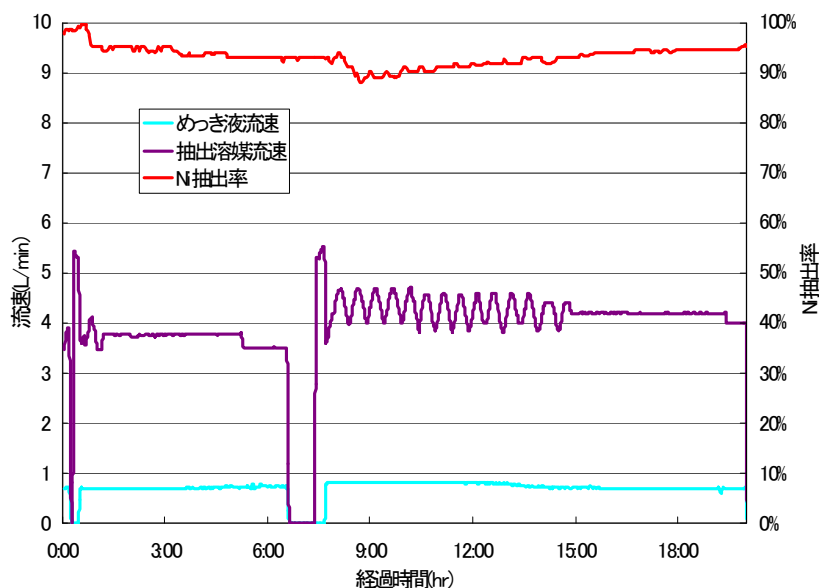


図Ⅲ. 2. 6. 1-102 エマルションフロー法による亜鉛・カルシウム除去率

この亜鉛除去の結果から、エマルションフロー法を用いればめっき液の長寿命化が可能であることが確認された。

(4) ニッケル抽出結果

ニッケル抽出試験において、24 時間連続運転した結果の一例を図Ⅲ.2.6.1-103 に示す。乳酸浴を 50%希釈した使用済み液において、ニッケル抽出率は 90%以上であった。尚、図中の抽出溶媒流速がハンチングしているのは、自動制御でエマルションの高さを一定保った結果である。約7時間経過後にめっき液・抽出溶媒流量が一時的にゼロになっているのは、自動で逆抽出液交換工程に入ったためである。その後、自動で動き出しているこ



図Ⅲ.2.6.1-103 連続ニッケル抽出実験

とがわかる。また、処理量は、一日当たり約 0.8m^3 であった。

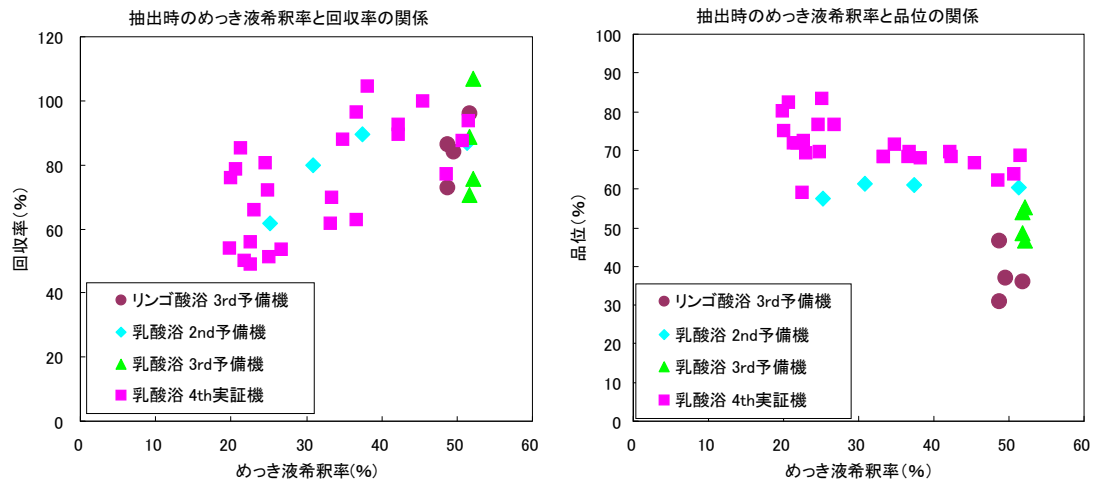
ここで、エマルションフロー装置の相分離性能を確認するため、抽出後の水相（以下抽残液と記す）をミキサーセトラー法で得られたものを比較した。図Ⅲ.2.6.1-104 に写真を示す。この写真では、ミキサーセトラー法の抽残液は容器上部に溶媒が付着しているが、エマルションフロー法では観察されない。この様にエマルションフロー法は非常に相分離性が優れていることを確認した。

次に、使用済み液の希釈率を変え、ニッケル回収率、回収ニッケルの品位を測定した結果を図Ⅲ.2.6.1-105 に示す。ここでは、予備試験の結果も合わせて示し、使用済み液は乳酸浴、リンゴ酸浴を試験した。また、エマルションフロー容器は、第 2 世代 (2nd)、第 3 世代 (3rd)、第 4 世代 (4th) を試験した。尚、ニッケル抽出時の使用済み液の pH は、乳酸浴 6.4、リンゴ酸浴 7.0 とした。ニッケル回収率とは、逆抽出により得たニッケル量を処理した使用済み液中のニッケル総量で除した値である。100%を超えているのは、溶



図Ⅲ. 2. 6. 1-104 抽残液 (Ni 抽出後) の相分離性

媒中に蓄えられたニッケルが次のバッチに繰り越されたことによる。また、品位とは、回収した硫酸ニッケル水溶液のニッケル濃度 (mol/L) を逆抽出液に用いた硫酸濃度 (mol/L) で除した値である。



図Ⅲ. 2. 6. 1-105 エマルションフロー法によるニッケル抽出試験結果

ニッケル回収率は、希釈率を増やすと増加し産総研での基礎試験と一致した。また、浴種の違いやエマルションフロー装置の違いはバラツキが多いためか、明確な違いは現れなかった。しかし、第 2 世代は立ち上げ時に抽残液の濁りが生じたものの、第 3・4 世代は比較的早期に濁りが解消される現象が観察された。一方、品位は傾向が現れた。即ち、リンゴ酸浴の品位が低く、乳酸浴は高い。これは、リンゴ酸浴でのニッケル抽出時 pH を 7.0 にした為、ナトリウム抽出量が増加したことによる。従って、リンゴ酸浴では、低 pH でもニッケル抽出速度の速い抽出剤の開発が望まれる。また、乳酸浴では、第 4 世代が最も品位が高く第 3 世代は低かった。これは、水相と油相の速度比の影響であると考えられる。

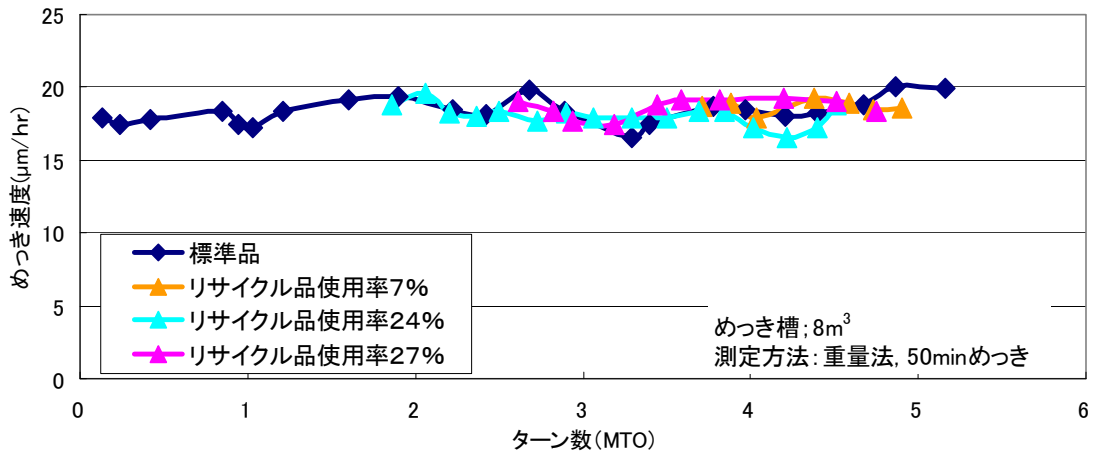
(4)-3-4 リサイクル補給液の工業製品評価

自動抽出装置から回収したニッケルを原料に、補給液を製造し、品質確認しラボ試験で各種試験後に実ラインに投入した。図Ⅲ.2.6.1-106 にめっき槽・補給装置の写真を示す。無電解ニッケルめっきは、ステンレス槽内にめっき液を建浴し 90℃以上に加熱し非処理物を浸漬することにより化学反応でニッケル合金が被覆される表面処理技術である。めっき浴中のニッケルは、化学反応が進むことにより消費されるので、その分、高濃度のニッケル補給液が加えられ液中のニッケル濃度は一定に保たれる。この補給液をリサイクル品に適時切り替え、工業製品の評価を実施した。

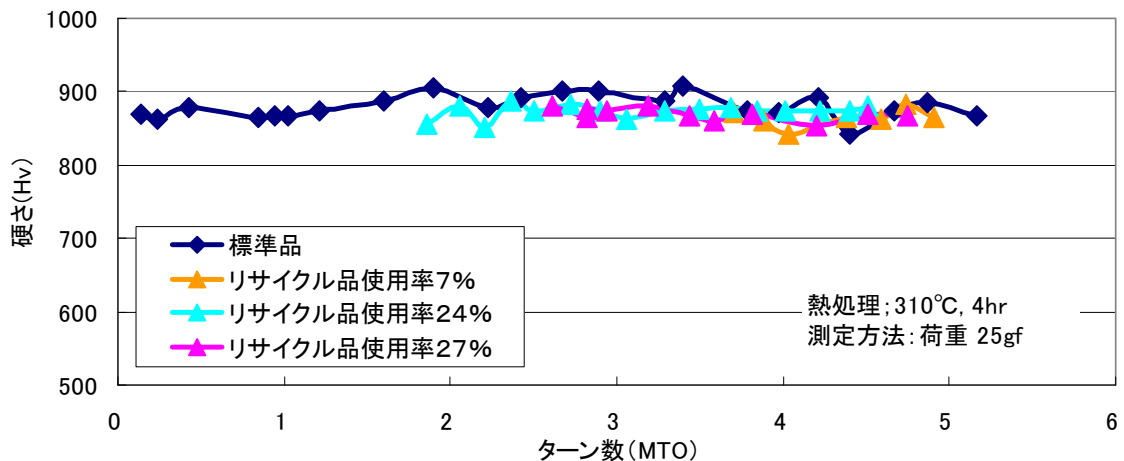


図Ⅲ.2.6.1-106 リサイクル補給液の工業製品評価

写真のようにリサイクル補給液は、自動補給装置によって 8m³ のめっき槽へ添加される。約 5 ターンまで使用後にめっき液は廃棄され、エマルションフロー自動抽出装置にて再度ニッケルが回収され、再び補給液として添加される。この循環を繰り返す。図Ⅲ.2.6.1-107 に連続的にリサイクル液を補給した時のめっき速度の変化を示す。横軸は、ターン数で、標準品とリサイクル品を全補給量の 7%、24%、27%使用したときのめっき速度を示している。何れの場合も、リサイクル品を使用することによるめっき速度の低下はなく、その他、ザラ、ピット、密着力などの被覆特性に悪影響を及ぼす現象は観察されなかった。また、図Ⅲ.2.6.1-107 には、析出めっき被膜の硬さを示した。めっき速度と同様に被膜硬さは標準品と遜色ない特性を示した。この他、被膜応力や SEM での表面観察、リン含有量、塩水噴霧試験等も実施したが、何れも標準品と同等の結果であった。



図Ⅲ. 2. 6. 1-107 ターン数とめっき速度の関係



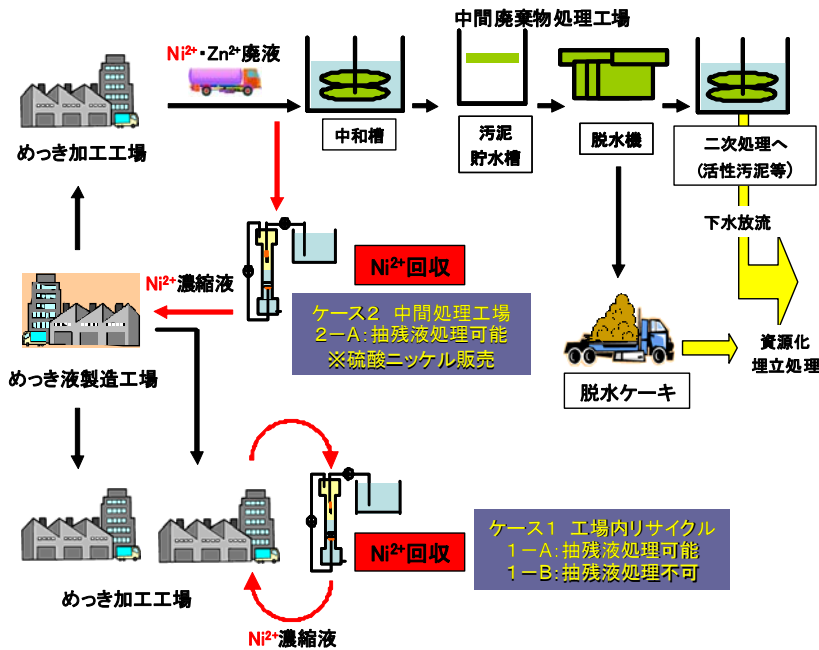
図Ⅲ. 2. 6. 1-108 ターン数と硬さの関係

以上のように、6ヶ月間にわたり本リサイクルプロセスでニッケルを循環し、リサイクル補給液は工業製品として遜色ないことを確認した。

(4)-3-5 リサイクル事業の見積もり

本リサイクルプロセスが経済的に成り立つかどうかを検証した。即ち、6ヶ月間で得た実証試験のランニングコスト（光熱費、薬剤費、消耗費）を集計し工場内リサイクルの場合と中間処理工場に導入した場合を見積もった。図Ⅲ.2.6.1-109 に事業化構想図を示す。この図は、めっき液製造工場から販売されたニッケルを含むめっき液薬品が、めっき加工工場へ販売され廃液となり、中間廃棄物処理工場へ運搬され処理し、排水と脱水ケーキが排出されるルートを模式化したものである。ケース 1 は、開発したエマルションフロー抽出装置を工場内に導入した場合で、ケース 2 は、中間処理工場内へ導入した場合であ

る。



1

図Ⅲ.2.6.1-109 リサイクル事業化構想図

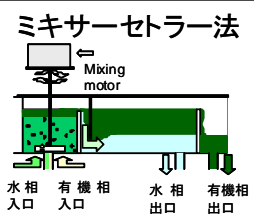
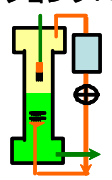
ケース 1 では、ニッケル抽出後の抽残液が処理できる工場 (1-A) と出来ない工場 (1-B) で試算した。即ち、1-B の場合は、抽残液を中間廃棄物処理業者へ委託するので、pH 調整や希釈による体積増加分の廃液処理コストが加算させる。また、ケース 2 は、数十社のめっき加工工場から運搬収集した使用済み液からニッケルを回収し、硫酸ニッケル水溶液として販売する場合である。試算結果を図Ⅲ.2.6.1-110 に示す。

ケース 1 のランニングコスト比率 100%は標準品の補給液価格であり、ケース 2 の場合は、硫酸ニッケル市場価格としている。ケース 1-A の場合は、経費余剰分が 58%となり規模にもよるが、初期経費や人件費を考慮しても標準品を購入するのと同等の費用で運用できそうである。また、ケース 1-B は、増加した廃液処理費が加算されることから、経費余剰分が 38%となり初期経費を規模の大きさにより按分でできれば、コスト的に成立する可能性が残っている。一方、ケース 2 は、硫酸ニッケル基準となるので経費余剰分が 24%とかなり厳しくなる。更に、回収したニッケルは不純物が含まれており標準品の硫酸ニッケル価格と等価で販売できる可能性は低い。尚、本コスト試算は、6 ヶ月間の経費であり溶媒の劣化や流出による追加溶媒費用は、この間発生していない。今後長期運転し、追加溶媒コストも把握する予定である。

最後に、ミキサーセトラ法とエマルションフロー法の比較を表Ⅲ.2.6.1-8 に示す。この表は、2007 年当時に日本カニゼン群馬工場に設置したミキサーセトラ装置と今回開

発した全自動エマルションフロー装置を比較したものである。処理能力は、ほぼ同じであるが、ミキサーセトラ法は安定性・安全性から無人夜間運転は出来なかったため、6時間稼働としている。一方、エマルションフロー装置は、閉鎖系のため安全性が高く、自動制御により安定性も担保されたため24時間稼働が可能となった。設置床面積と使用溶媒量は、1/4程度に大幅に削減できた。これは、ミキサーセトラ法では3段連続でニッケル抽出していたものを、エマルションフロー法では第4世代の1台で可能になったことが大きく影響している。特に、溶媒量は、エマルションフロー法を用いることで74%も削減することができた。これは、エマルションフロー法の優れた相分離性の結果である。

表Ⅲ. 2. 6. 1-8 ミキサーセトラ法とエマルションフロー法の比較

項目	ミキサーセトラ法	エマルションフロー法
		
処理能力	0.6-1m ³ /日(6hr稼働)	0.7-1m ³ /日(24hr稼働)
設置床面積	30m ³	8.8m ³ (-71%)
本体設置床面積	4m ³	2.2m ³ (-45%)
溶媒量(第4類第3石油類)	350L	90L (-74%)
操作性	ポンプ・攪拌機制御	ポンプのみ
メンテナンス性	開放系のため容易	閉鎖系のため困難
安全性	防爆対策が必要	閉鎖系のため安全
相分離性	悪い	良好
安定性	不安定	安定
ランニングコスト	高い(溶媒流出コストUP)	安い(-28%)

一方、エマルションフロー法の唯一の欠点は、閉鎖系ゆえのメンテナンス性である。この点は、部品配置や定期的な点検項目を洗い出し改良する予定である。ランニングコストは、廃液費・薬品代・消耗費で比較した結果、エマルションフロー法はミキサーセトラ法より28%削減することができた。

(4)-3-5 まとめ

従来法のミキサーセトラ法では困難であったリサイクル技術を、自動エマルションフロー装置を開発することにより工業的に実証することができた。本リサイクル技術での経済性を試算すると、工場内リサイクルにおいて現在のニッケル市場価格においても、初期費用や人件費を考慮しても標準品を購入するのと同等の費用で運用できる。有用金属の資

源循環の観点からは大いに価値あるものである。一方、使用済み液の種類は多岐にわたりニッケル品位が低い液種もあることが明らかとなった。今後、本プロセスを汎用化すべく新規ニッケル抽出剤の研究と更なる回収コストダウンの為の改良を行っていく予定である。

(5) 結言

(5)-1 結論

無電解ニッケルめっき工程等を対象として、アルミニウムに施す下地めっき（ストライクめっき）を含浸抽出法によってめっき液中の亜鉛を選択除去し、従来のめっき液の5倍の長寿命化することを目的に研究開発した結果、酸性有機リン抽出剤を多孔性樹脂に含浸した吸着剤を開発し、5倍（3.5ターン）まで長寿命化できることを確認した。この時点で他の抽出技術であるミキサーセトラ法・エマルションフロー法と技術的・経済的優位性を比較した結果、エマルションフロー法が優れていることがわかった。そこで、使用済み液において亜鉛の選択除去を検討した結果、エマルションフロー法において90%以上の除去率を得た。従って、エマルションフロー法をアルミニウムに施す下地めっきに適用すれば、5倍の長寿命化が出来ることを確認した。

エマルションフロー法によってめっき廃液中に含まれる有価金属を回収するためにエマルションフロー装置（1日あたり0.5トン程度のめっき廃液を処理できる仕様のもの）を製作し、ニッケル抽出率90%以上、ミキサーセトラ法とのコスト比較で5分の1程度を目標に研究開発した結果、3者連携し実用化の目的を達成することができた。即ち、処理能力0.7～1t/日の全自動エマルションフロー抽出装置を開発し、ニッケル抽出率90%以上の処理条件を確認し、回収ニッケルの工業製品として遜色ないことを実証した。また、設置床面積、使用溶媒コストにおいて、ミキサーセトラ法の4分の1（-71～74%）に削減することができ、更に、エマルションフロー法でのランニングコストにおいて、ミキサーセトラ法よりも経済的に優位であること実証した。つまり、ミキサーセトラ法では現在のニッケル市場価格において経済的に成り立たなかった有用金属のリサイクルが、エマルションフロー法で成し得ることができた。

また、研究過程において、貴重な化学工学的基礎データを得た。即ち、不純物イオンの抽出挙動、めっき液中の有機酸の影響、抽出シミュレーション技術は、実用化する上で重要な役割をし、今後の事業化においての多種多様な使用済み液に対して非常に有効な基礎データとなる。また、装置設計、運転条件を設定する上でも貴重である。更に、エマルションフロー装置においては、最終形をスケールアップし長期間運転したことの意義は大きい。つまり、本プロジェクトではニッケルを対象に実用化したが、溶媒を変えればレアメタルや貴金属の分離・精製に応用できる。従来乾式製錬等で有用金属を分離回収していたものが、低エネルギーで回収できる装置を開発したことは、我が国の循環型社会形成への大きな技術革新を可能にするものかもしれない。

(5)-2 今後の課題

抽出技術において重要なのは、「剤」と「設備」である。設備開発において、本プロジェクトで大きな成果を得たが、抽出剤の開発も必要であることが明らかとなった。つまり、今回試験した使用済み液は、日本カニゼン工場から廃棄されている2種類のものであるが、含有する有機酸の種類によって、不純物除去の挙動、ニッケル抽出率の低下があることが判明した。従って、多種多様な使用済み液から効率よくニッケルを抽出するには、更に抽出速度の優れた抽出剤を開発する必要がある。また、現抽出剤は、長期使用によりニッケル抽出率が漸減していく可能性が指摘されているので、耐久性も伸ばさなくては経済的に負担となる。幸いにも、基礎研究の過程で偶然に新抽出剤の系が発見された。今後、選択性や耐久性について研究し、更なる低エネルギー・低コストでのリサイクル技術開発を検討する予定である。

【参考文献】

- [1] NEDO 平成 23 年度成果報告書 省水型・環境調和型水処理プロジェクト/水循環要素技術研究開発/有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発 抽出法による有価金属回収, 汚泥削減技術開発, 産業技術総合研究所 09004573-0, (2012).
- [2] Adhikari, C. R., Narita, H.; Tanaka, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 16433 (2012).
- [3] Tanaka, M.; Alam, S.: *Hydrometallurgy*, 105, 134 (2010).
- [4] Bottari, E.; Jasionowska, R. et al.: *Ann. Chim.(Rome)*, 65, 69 (1974).
- [5] Portanova, R.; Lajunen, L.; Tolazzi, M.; Piispa, J.: *Pure & Appl.Chem.*, 75, 495 (2003).
- [6] Kitano, H.; Onishi, Y.; Kirishima, A.; Sato, N.: *Radiochim.Acta*, 94, 541 (2006).
- [7] Komasaawa, I.; Otake, T.; Higaki, Y.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 3351 (1981).
- [8] 田中幹也, 小林幹男, AlGhamdi, M. A. S., 辰巳憲司: *資源と素材*, 117, 507 (2001).

2.6.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

2.6.2.1 COD 成分の分解と促進酸化物沈殿複合処理

本稿では、無電解めっき廃液などの COD 成分を効率的に分解除去するフェントン酸化と残留する重金属を酸化物として沈殿処理する技術の確立に関する研究開発を行った。以下にその概要を述べる。

(1)-1 無電解銅めっきモデル廃液での Fe-フェントン処理の検討

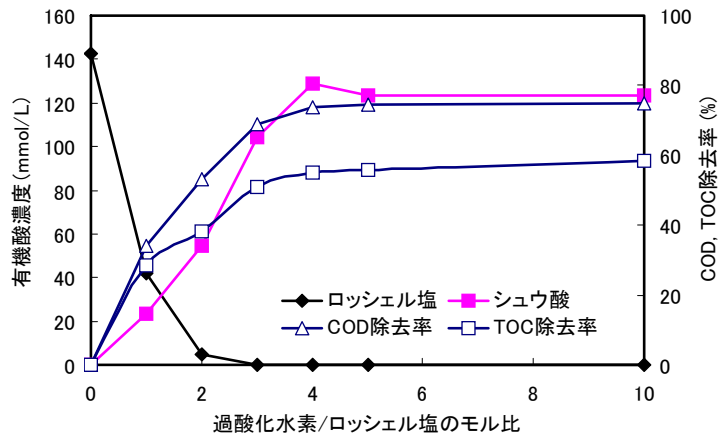
無電解銅めっき工場から排出される銅めっき廃液には、銅イオン以外に錯化剤や還元剤などの有機成分が多量に含まれている。その組成分析の一例を表Ⅲ. 2. 6. 2. 1-1 に示す。

表Ⅲ. 2. 6. 2. 1-1 銅めっき廃液の組成

		有機酸濃度から 求めた理論TOC	有機酸濃度から求 めた理論COD値	理論値/測定値 (%)
TOC	17,000 mg-C/L	14,496 mg-C/L		85.3
COD	14,400 mg-O/L		13,727 mg-O/L	95.3
pH	10			
銅	1,461 mg/L			
ギ酸	23,460 mg/L	6,120 mg-C/L	82 mg-O/L	
酒石酸	15,300 mg/L	4,893 mg-C/L	7,497 mg-O/L	
ホルムアルデヒド	8,708 mg/L	3,483 mg-C/L	6,148 mg-O/L	

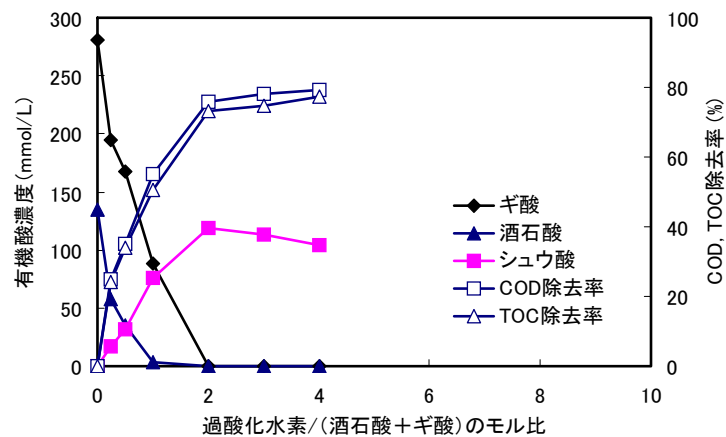
銅めっき廃液には、有機成分として酒石酸(別名、ロッシェル塩)やギ酸が含まれている。これらの有機酸と銅イオンが錯体を形成するため、廃液の COD 成分を処理することが困難となっている。COD 成分のフェントン酸化による処理を検討するため、酒石酸およびギ酸のモデル廃液を調製し、その Fe(II)-フェントン酸化の最適条件を検討した。

各有機酸のモデル廃液および混合廃液を調製して、過酸化水素濃度、鉄(II)濃度、pH などのフェントン酸化条件を検討した。酒石酸(ロッシェル塩)のフェントン酸化では、3 倍モル量の過酸化水素添加で酒石酸は完全に分解された(図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-1)。また、0.2 ~0.3 倍モル量以上の鉄(II)添加で、酒石酸およびギ酸はそれぞれ全て分解された。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-1 ロッシェル塩のFe-フェントン酸化での過酸化水素の影響

次に、酒石酸およびギ酸を含む混合モデル廃液のフェントン酸化を検討した。有機酸の2倍モル量以上の過酸化水素添加により各有機酸は完全分解された(図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-2)。しかし、酒石酸が分解して生成するシュウ酸が残留するため、CODおよびTOC除去率は約80%であった。このため、シュウ酸のさらなる分解効率の向上が必要であると考えられた。

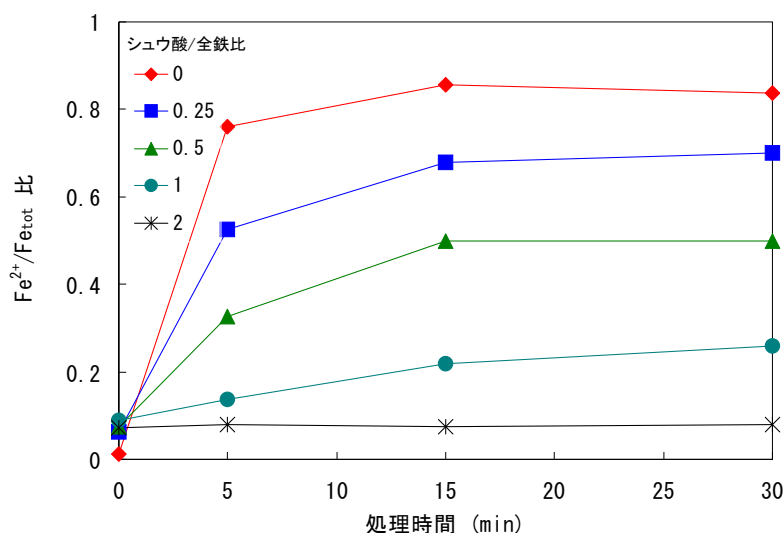


図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-2 酒石酸-ギ酸混合液のフェントン酸化での過酸化水素の影響

(1)-2 フェントン酸化処理液のフェライト化処理の検討

Fe(II)-フェントン酸化により各有機酸は分解されるが、フェントン処理液中に残留する鉄イオンの処理が必要となる。処理液中の鉄イオンは、ほとんど(95%)が3価として存在する。そこで、この一部を2価鉄イオンに還元して、処理液のpHをアルカリ域(pH10)に調整することでフェライト(Fe_3O_4)を生成・沈殿させる還元フェライト化法を検討した。

3 価鉄水溶液に次亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を添加し、pH をアルカリ域に調整するとフェライトの沈殿が生成する。しかし、3 価鉄水溶液中にシュウ酸が多く存在すると、2 価鉄の還元が阻害されることが明らかとなった(図Ⅲ.2.6.2.1-3)。前述のように、酒石酸のフェントン酸化によりシュウ酸が生成するため、還元フェライト化法による処

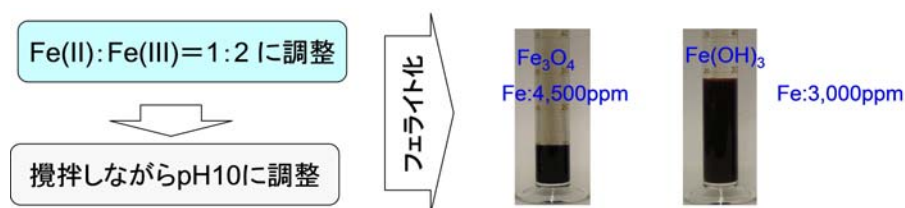


図Ⅲ.2.6.2.1-3 3 価鉄の還元におけるシュウ酸の影響

理液中鉄イオンの除去は困難と考えられた。

フェライトはその分子式(Fe_3O_4)が示すように、2 価鉄 1 原子と 3 価鉄 2 原子から構成される。そこで、フェントン処理液中に残留している 3 価鉄に対して 1/2 量の 2 価鉄を添加し、pH をアルカリ域に調整してフェライトを生成させる Fe^{2+} 添加フェライト化法を検討した。

濃度 4,360 mg/L のシュウ酸を含むフェントン酸化処理液 ($\text{Fe}(\text{II}) = 178 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}(\text{III}) = 3,074 \text{ mg/L}$)に、その 1/2 量の 2 価鉄を添加し、pH をアルカリ域に調整すると含水率 60%以下の緻密で容積の少ない汚泥(フェライト)が生成した(図Ⅲ.2.6.2.1-4 左側)。これは、処理液中 3 価鉄濃度(3,000 mg/L)の水酸化鉄スラッジ(同図の右側)の約 1/3 の容積に相当し、処理汚泥量が大幅に低減できることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.6.2.1-4 Fe^{2+} 添加フェライト法によるフェライト化

(1)-3 モデル廃液のフェントン酸化とフェライト化処理

前節までの検討で、モデル廃液を用いた Fe-フェントン酸化処理および残留鉄イオンのフェライト化処理条件が明らかとなった。これらの検討は小容量のビーカー実験(50～100 mL)で行っており、実用化に向けて大容量での処理条件の確立が必要である。そこで、平成21年度に作製した酸化装置(図Ⅲ.2.6.2.1-5)を用いて、液量 10 L でのモデル廃液のフェントン酸化処理を行うとともに、3価鉄のフェライト化処理を検討した。

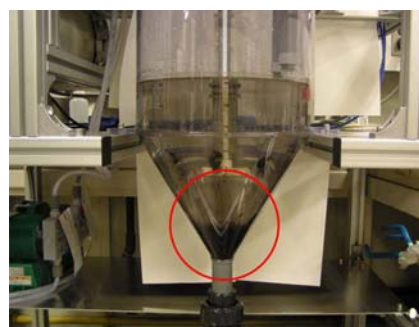
酒石酸(ロッシェル塩)とギ酸のモデル廃液を所定の処理条件 (Fe(Ⅱ) : 0.2 倍モル量、過酸化水素 : 5 倍モル量)で 30 分フェントン酸化したところ、酒石酸およびギ酸は完全に分解された(除去率 100%)。しかし、酒石酸の分解に伴いシュウ酸が生成されるため、COD 除去率 77%、TOC 除去率 79%であった。

フェライト化実験では、3 価鉄水溶液に 2 価鉄を添加して攪拌しながら水酸化ナトリウムを用いて pH10 に調整するとフェライトが生成することが確認された(図Ⅲ.2.6.2.1-6)。

これらの結果から、小容量実験で求めたフェントン酸化およびフェライト化の最適処理条件をより容量の大きな処理でも適用可能であることが示された。



図Ⅲ.2.6.2.1-5 酸化装置



図Ⅲ.2.6.2.1-6 酸化装置での3価鉄のフェライト化

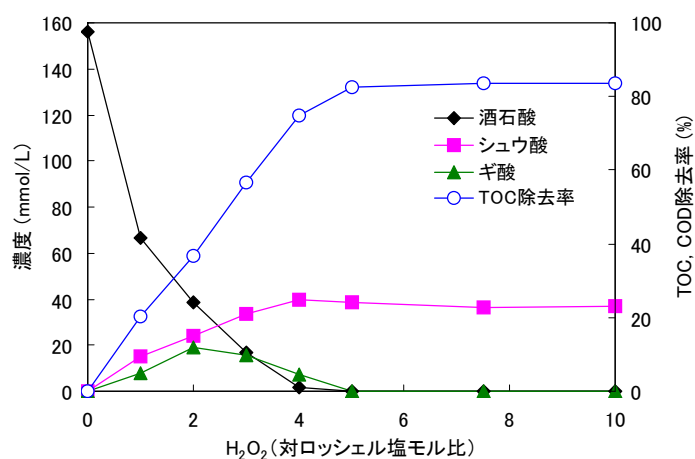
(1)-4 無電解銅めっきモデル廃液での Cu-フェントン処理の検討

フェントン酸化では 2 価鉄を触媒とする Fe-フェントン酸化以外に、銅イオンを触媒として利用する Cu-フェントン法がある。一方、銅めっき廃液には数十 mmol/L 程度の濃度の銅イオンが含まれている。ここでは、廃液中の銅を利用した Cu-フェントン処理

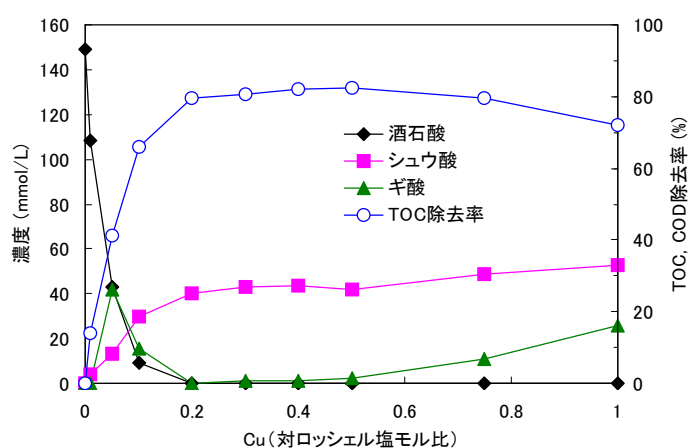
条件を明らかにするため、モデル廃液による Cu-フェントン酸化の最適処理条件を検討した。

酒石酸(ロッシェル塩)モデル廃液の Cu-フェントン酸化では、過酸化水素を 5 倍モル量添加すると酒石酸は完全に分解された(図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-7)。同様に、酒石酸を全て分解するのに必要な銅の添加量は 0.2 倍モルであった(図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-8)。Fe-フェントン酸化と同様に、酒石酸の分解によりシュウ酸が生成するが、生成量は約 40 mmol/L で、Fe-フェントン酸化での生成量の約 1/3 となった。Cu-フェントン処理後のシュウ酸濃度が少ないことは、COD 成分も少ないことであり、シュウ酸残留の多い Fe-フェントン処理よりも有利であると考えられる。そこで、Cu-フェントンのより効率的な処理条件を検討した。

(1)-1 に示した表Ⅲ. 2. 6. 2. 1-1 の銅めっき廃液の有機酸組成に準拠して、酒石酸(ロッシェル塩)



図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-7 ロッシェル塩の Cu-フェントン酸化での過酸化水素の影響



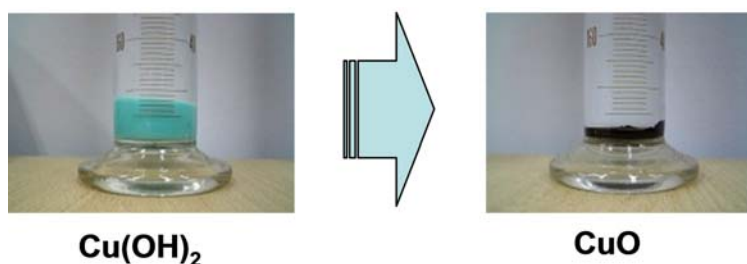
図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-8 ロッシェル塩の Cu-フェントン酸化での銅の影響

シエル塩) 92 mmol/L、ギ酸 481 mmol/L、ホルムアルデヒド 360 mmol/L を含む銅めっきモデル廃液を調製して、Cu-フェントン反応を行った。種々の反応条件での検討から、各有機酸を分解するために必要な過酸化水素量などの最適条件が明らかとなった。

非公開部分あり

(1)-5 Cu-フェントン処理液での CuO 化処理

Cu-フェントン処理により各有機酸は分解されるが、反応液には銅イオンが残留する。廃液中で銅イオンは有機酸と錯体を形成しているため、沈殿物を生成させて除去することができない。しかし、有機酸はフェントン処理で分解・除去されるため、フェントン処理液に酸化剤を添加し、pH を高アルカリに調整することで、銅酸化物沈殿(CuO)として分離できる(図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-10)。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-10 銅の CuO 化処理

フェントン処理液中に酒石酸(ロッシェル塩)が残留していると、銅酸化物の生成を妨害する。例えば、銅溶液(7.4 mmol/L)において 2 mmol/L の酒石酸(ロッシェル塩)が共存すると CuO 生成が阻害される。一方、シュウ酸やギ酸は 10~100 mmol/L 程度共存しても CuO の生成を妨害しない。従って、廃液のフェントン処理において、酒石酸(ロッシェル塩)がほとんど残留しない程度にまでフェントン処理を行うことが必要となる。

非公開部分あり

(1)-6 フェントン酸化における酒石酸の分解機構

めっき廃液に含まれる酒石酸をフェントン酸化で低分子化するのに要する過酸化水素量を評価するため、酒石酸の分解機構を検討した。

非公開部分あり

酒石酸はフェントン反応で発生する OH ラジカルにより酸化され、反応生成物となる。これらはさらに酸化されて、いくつかの反応中間生成物を経由し、シュウ酸とギ酸が生成する。Fe-フェントンでは反応の初期段階で脱炭酸が優先するが、Cu-フェントンでは脱炭酸より β 開裂が優先して起こり、シュウ酸よりもギ酸が主に生成することが明らかになった。このため、Fe-および Cu-フェントン酸化で生成するシュウ酸量に違いがでるものと考えられた((1)-4 項参照)。

(1)-7 実めっき廃液での Cu-フェントン酸化条件の検討

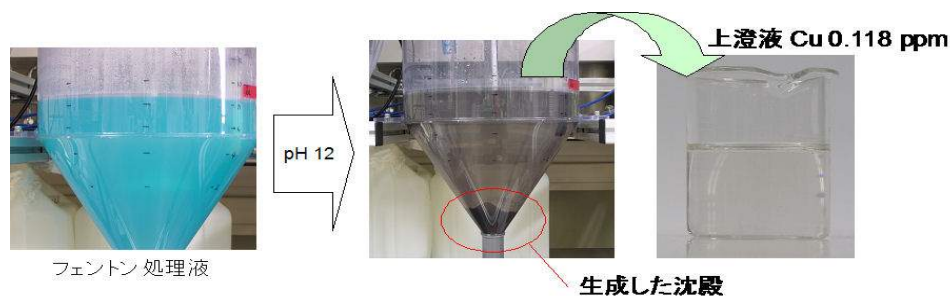
前節までの検討で得たモデル廃液によるフェントン酸化条件をもとに、実際の銅めっき廃液を用いてフェントン酸化条件を検討した。フェントン酸化は、廃液を pH 4 に調整した後、過酸化水素を所定濃度まで分割添加して反応をさせた。反応中は水酸化ナトリウムを添加して反応液を pH 4 に保った。反応終了後、酒石酸は 100%、ギ酸は 96% 分解され、COD および TOC 除去率はそれぞれ 98.6%、95.9%であった。これより、モデル廃液での検討から得た反応条件で、実際のめっき廃液を処理できることが確認できた。

非公開部分あり

(1)-9 Cu-フェントン酸化処理液の CuO 化処理

めっき廃液をフェントン酸化した処理液中に残る銅イオンの CuO 化による処理を検討した(図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-15)。前節のフェントン酸化処理液を pH 12 に調整することで酸化銅の黒色沈殿が生成し、これを静置することで沈殿物として容易に分離することができた。反応液の上澄液は無色透明であり、その銅濃度は 0.12 mg/L と低かった。水酸化銅

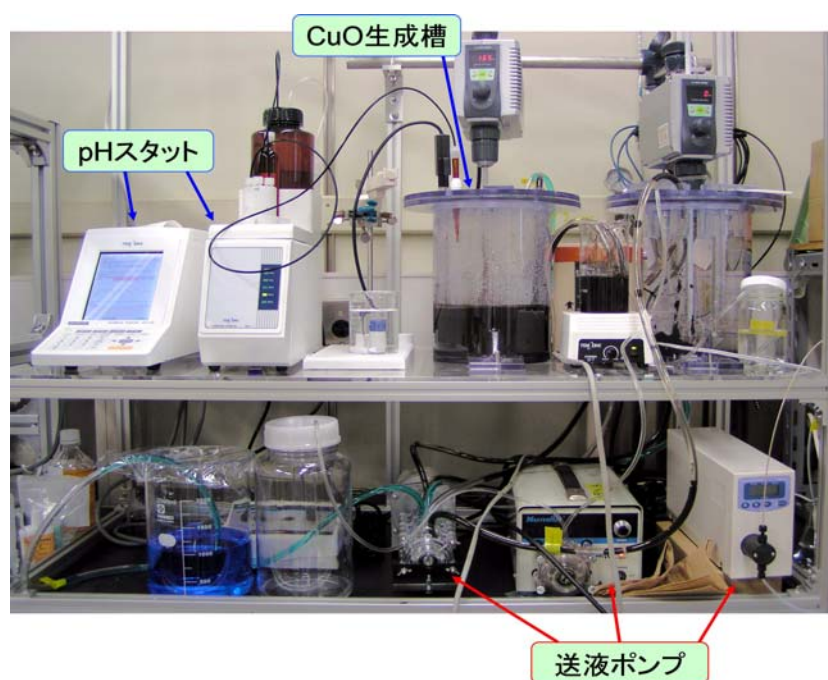
ではなく CuO として沈殿させることにより、汚泥の含水率は 52.5%で、汚泥量を半分以下に削減することができた。



図Ⅲ.2.6.2.1-15 フェントン処理液の CuO 化処理

(1)-10 複合処理装置による銅の CuO 化連続処理

酸化装置による回分式での CuO 化処理に続き、22年度に作製した複合処理装置による連続式 CuO 化処理を検討した。図Ⅲ.2.6.2.1-16 に連続処理装置の構成を示す。



図Ⅲ.2.6.2.1-16 複合処理装置による連続 CuO 化処理

複合処理装置により、銅水溶液(Cu 727 mmol/L)を pH 11.7 に制御して CuO 化連続処理を行ったところ、CuO の黒色沈殿を連続して得ることができた。連続処理で生成した沈殿の含水率は 48.9%であり、回分処理の沈殿物含水率(52.5%)と同等以上の沈殿を生成することが明らかとなった。

(1)-11 めっき廃液処理の最適化

これまでの検討で、高濃度の有機成分を含むめっき廃液を効率的にフェントン酸化処理できることが明らかになった。しかし、フェントン酸化に必要な過酸化水素はコストが高いため、過酸化水素の添加量を減らすことで、処理コストをさらに低減する処理法を検討した。

めっき廃液に含まれるギ酸、ホルムアルデヒドなどの有機酸は、フェントン酸化において過酸化水素から発生する活性ラジカルと反応して酸化分解される。各有機酸のフェントン酸化分解に必要な過酸化水素は、表Ⅲ.2.6.2.1-3の反応式で示される。

表Ⅲ.2.6.2.1-3 過酸化水素による有機酸の分解反応

$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	(1)
$\text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	(2)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	(3)

反応式(2)より、ホルムアルデヒド(HCHO)1モルの分解には理論的には過酸化水素2モル必要なことがわかる。一方、ギ酸(HCOOH)1モルの分解には過酸化水素1モルが必要なだけである。すなわち、めっき廃液をフェントン酸化する前に、あらかじめホルムアルデヒドをギ酸に変換しておくことで、フェントン酸化に必要な過酸化水素量を低減することが可能であると考えられる。

そこで、めっき廃液中のホルムアルデヒドをギ酸に変換するため、pHや温度などのパラメーターを様々に変えて実験を行い、変換の最適条件を検討した。その結果、めっき廃液をpH11~12として加温することで、ホルムアルデヒドは廃液に含まれる銅イオンと反応してギ酸に酸化され、ほぼ完全に除去できた。このように、廃液中のホルムアルデヒドをギ酸に酸化することで、めっき廃液のフェントン酸化処理に必要な過酸化水素量を削減でき、廃液の処理コストを低減できることが分かった。

さらに、ホルムアルデヒドをギ酸に酸化する過程で、廃液中の銅イオンが還元され金属銅として沈殿を生成することがわかった。これにより、めっき廃液から酸化銅の沈殿として銅を回収する以外の方法によっても銅の回収が可能であることが明らかとなった。そこで、複数の方法によるめっき廃液からの銅沈殿生成及び回収の最適化を検討した。

前節で述べたように、適切な条件下でめっき廃液中のホルムアルデヒドはギ酸に酸化される。この時、同時に銅イオンが還元されて金属銅として沈殿を生成した。この反応を確認するため、モデル廃液を用いて次のような実験を行った。有機酸としてホルムアルデヒド及び酒石酸(ロッシェル塩)と銅イオンを含むモデル廃液を調製し、pH11、温度343Kで30分間反応させた。その結果、ホルムアルデヒド濃度は348mmol/dm³から39mmol/dm³まで減少し、ホルムアルデヒドが酸化されてギ酸が生成した(表Ⅲ.2.6.2.1-4)。また同時に銅イオンが還元されて金属銅の沈殿が生成した。これらのことから、めっ

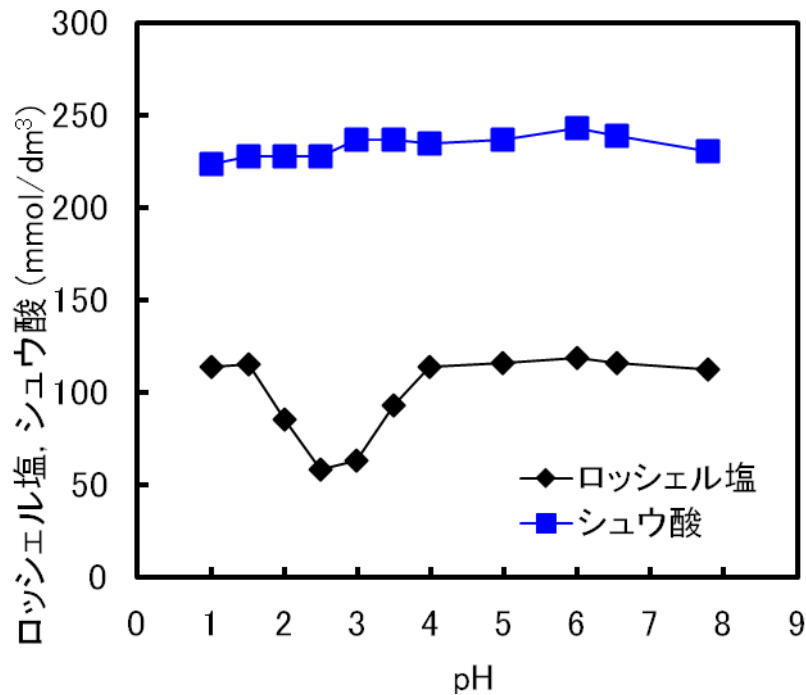
き廃液中でも同様の反応がおり、ホルムアルデヒドの分解と金属銅沈殿が生成したと考えられる。

表Ⅲ. 2. 6. 2. 1-4 銅めっきモデル廃液でのホルムアルデヒドの分解

	処理前	処理後
ギ酸	0 mmol/dm ³	160 mmol/dm ³
酒石酸	97 mmol/dm ³	97 mmol/dm ³
ホルムアルデヒド	348 mmol/dm ³	39 mmol/dm ³

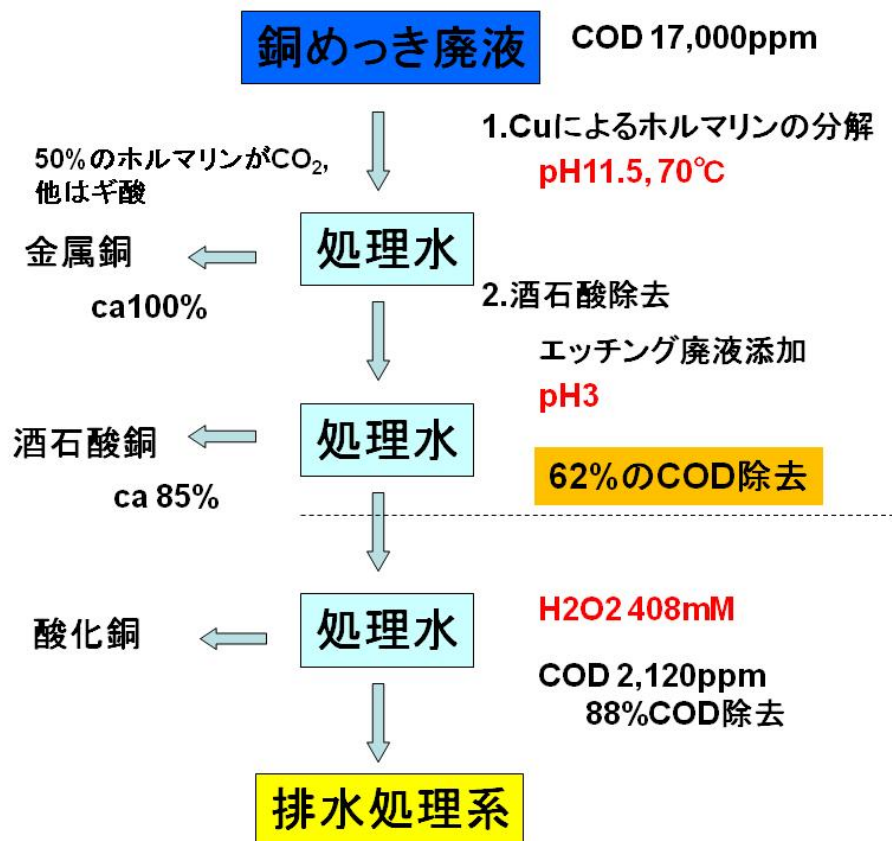
めっき廃液に含まれる酒石酸（ロッシェル塩）は銅イオンと錯体を形成している。この酒石酸-銅錯体の pH 依存性を検討するため、モデル廃液を用いて以下の検討を行った。

ギ酸、ロッシェル塩及び銅イオンを含むモデル廃液を調製し、これに塩酸を添加して pH を 8 から 1 まで変化させた（図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-17）。その結果、pH 4 から pH 1.5 の間で白色の沈殿が生成し、酒石酸（ロッシェル塩）濃度が低下した。沈殿の組成分析から、沈殿は酒石酸銅であることが確認され、この pH 域で廃液中の銅イオンを酒石酸銅の沈殿として分離・回収できることが明らかとなった。そこで、廃液中のホルムアルデヒドをギ酸に酸化し、生成した金属銅沈殿を分離した処理液にめっき工程から排出される銅を含む酸性廃液を添加することで、処理液の pH を約 3 に調整した。その結果、処理液中の酒石酸と銅から白色の酒石酸銅の沈殿が生成し、この沈殿は容易に処理液と分離できた。このように、処理液の pH 調整に工程廃液を用いることで、低コストで廃液中の銅イオンを酒石酸銅の沈殿として分離・回収できる方法を確立することができた。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-17 めっきモデル廃液からの酒石酸銅の生成

以上のように、めっき廃液中の銅イオンを廃液中のホルムアルデヒドで還元し金属銅で回収するとともに、ホルムアルデヒドをギ酸に酸化して過酸化水素の消費量を減らすことが可能になった。さらに、金属銅を回収した液から、酒石酸銅を沈殿として分離することにより、さらなる過酸化水素消費量の削減を果たした。フェントン酸化と Cu を酸化銅として回収するメッキ廃液の処理法のスキームを図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-18 に示す。前処理を導入することにより過酸化水素の消費量を 1/3 に削減することを可能にした。また銅の一部を酸化銅でなく金属銅として回収することによりこれまでの全量を酸化銅として回収するときと比べさらに汚泥量の削減を可能にするとともに、金属銅であることから汚泥の価値をさらに高めることに成功した。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-18 前処理型銅フェントン法によるめっき廃液の処理

(1)-12 めっき廃液の処理水を含有する排水のフェントン処理

図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-18 に示すように、めっき廃液を処理した処理液には COD として 2,000 mg/dm³程度残っていてそのまま放流することができないが、めっき排水と混合し希釈することにより、下水道放流が可能な事業所や、総量規制や上乗せ規制がない事業所では、そのまま放流することができる。しかし、規制が厳しい事業所においては、さらなる処理が必要となる。残留している有機成分はほとんどが有機酸（主にギ酸）であり、これらの有機酸は活性汚泥などの生物処理法を適用することで容易に処理できるが、国内のめっき工場は生物処理による排水処理設備を持っていない場合が多く、敷地面積の制限などから新規に導入することも困難である。

そこで、めっき廃液の処理液を混合した低濃度のめっき排水の処理と、そこから銅を酸化銅として回収する方法について検討を行った。めっき廃液を Cu-フェントン酸化した後、銅を酸化銅沈殿として除去した処理液 1 に対して、めっき排水 300 の割合で混合して混合排水を調製し、この混合排水を用いて、過酸化水素と Fe の添加濃度を変えてフェントン酸化を行った結果を表Ⅲ. 2. 6. 2. 1-5 に示す。ここで Fe-フェントン酸化を採用した理由は、予備実験の結果、低濃度排水に対する Cu-フェントン酸化の効果は、Fe-フェント

ン酸化に比べて低かったためである。

表Ⅲ. 2. 6. 2. 1-5 混合排水の Fe-フェントン酸化での COD

過酸化水素 (mmol/dm ³)	Fe (mmol/dm ³)	COD (mg/dm ³)	
		処理前	処理後
3.99	0.83	44.0	24.0
6.28	2.01	44.0	24.0
11.3	2.52	44.0	18.0
17.4	3.78	44.0	18.0
22.9	4.60	44.0	18.0

混合排水の有機成分はフェントン酸化により分解され、過酸化水素の添加量に応じて COD は減少する。しかし、過酸化水素をある程度以上に添加しても COD は低下しなくなる。これは、フェントン酸化を受けにくい物質やフェントン酸化されて生成する難分解性な中間分解物などが残るためであると考えられる。



Cu(OH)₂

CuO

図Ⅲ. 2. 6. 2. 1-19 鉄イオン共存下での銅酸化物沈殿の生成

上述のように処理した混合排水処理液には、排水由来の銅イオンや触媒として添加した鉄イオンが溶存している。めっき廃液処理液に残留する銅については、前述のように CuO の酸化物沈殿などとして回収することができる。しかし、排水処理液中の銅濃度は廃液よりかなり低濃度であると同時に、触媒として用いた鉄が共存するため、CuO の生成を妨害することが懸念される。銅と鉄が様々な比で共存している水溶液から良好な銅の酸化物沈殿を生成できる条件を見出すため、モデル排水を用いた実験を行った。その結果、ある

程度の濃度の鉄イオン共存下でも良好な銅酸化物沈殿を生成できる最適条件を見出した(図Ⅲ.2.6.2.1-19)。

生成した銅酸化物沈殿の含水率は60%以下であり、高濃度な銅を含むめっき廃液だけでなく、比較的濃度の低いめっき排水及び混合排水のフェントン処理液からも、溶存する銅イオンを含水率の低い酸化物沈殿として回収することができた。

(1)-13 光(UV)酸化処理の併用

これまでの検討から、めっき廃液処理液とめっき排水の混合排水はFe-フェントン酸化を行うことで、目標とするCOD濃度まで処理することは可能であるが、多量の過酸化水素を必要とするし、ある程度まで分解すると、それ以上加えても効果がないことがわかる(表Ⅲ.2.6.2.1-6)。めっき廃液処理液中に残存している有機成分は主にギ酸がほとんどであることが、これまでの検討でわかっている。また、めっき排水には、ギ酸などの有機酸やN-メチルピロリドンなどの有機成分が含まれている。混合排水に含まれるN-メチルピロリドンなどはフェントン酸化で容易に分解することができる。そこで、最低限の過酸化水素添加によるフェントン酸化で易分解性な成分を分解し、残る有機酸(ギ酸)などを光(UV)酸化により分解する併用処理を検討した。

混合排水のフェントン酸化処理で、少ない過酸化水素添加(5mM程度)まず処理し、その処理液を硫酸によりpH3に調整して、低圧水銀ランプを備えた光反応槽に入れて光(UV)酸化実験を行った。結果を表Ⅲ.2.6.2.1-6示す。

表Ⅲ.2.6.2.1-6 フェントン処理液の光(UV)酸化

照射時間 (min)	COD (mg/dm ³)	TOC (mg/dm ³)
0	24.0	30.5
15	15.4	19.7
30	10.2	18.0

混合排水をフェントン酸化した処理液のCODは24mg/dm³であるため、目標のCODまで低減するためには、さらに過酸化水素を添加してフェントン酸化する必要があるが、処理液を30分間光(UV)酸化するだけで、目標のCOD値以下に処理することができた。これは、処理液中のギ酸などの有機酸が光照射により分解されたためと考えられる。これにより、混合排水に最低限の過酸化水素を添加してフェントン酸化した処理液を光(UV)酸化処理する併用処理は、フェントン酸化のみで処理する場合に比べ、効率的に目標COD値まで処理できることが明らかとなった。

2.6.2.2 硫化物沈澱法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術開発

① アルカリ性領域で硫化水素ガスセンサー制御硫化物沈澱法が適用できるシステム

この研究は先導研究の一部が残り、継続研究になったものである。

①-1 液中膜ろ過機構の改良、気化器への送液量一定化による硫化水素ガス検知の安定化

前出の図Ⅱ.2.1.6.2-1のように液中膜を2枚にし、交互に使用し、休んでいる間に膜を逆洗するような方法を採用したこと、気化器の前に小型溜槽を設けて気化器へ供給されるろ過液量を一定にしたことにより8時間以上の連続安定運転が行えた。

①-2 ニッケル実廃水の実証処理試験

市場から入手した無電解ニッケルめっき廃液（Ni：4570mg/L、P：55,600mg/L、pH：4.58）を上記処理システムで処理を行ったところ、安定して8時間以上の連続運転ができ、処理水のニッケルイオン濃度は0.5mg/L以下に成ることを確認した。

② 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減

②-1 金属水酸化物汚泥の解砕と酸溶解

種々の金属水酸化物汚泥を入手し、汚泥の組成を分析した。表Ⅲ.2.6.2.2-1に示す。解砕後、塩酸を用いて金属水酸化物汚泥を常温で溶解し、高濃度金属溶液を得た。その液組成を表Ⅲ.2.6.2.2-2に示す。ガスセンサー制御硫化物法と水酸化物法の組み合わせ技術で、図Ⅱ.2.1.6.2-3のフローで有用金属の分離回収と汚泥の削減実験を行った。

表Ⅲ.2.6.2.2-1 水酸化物汚泥の組成（金属類は乾物ベース）

単位：%

発生源	含水率	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn
A社	58.1	0.75	0.06	0.62	0.81	0.24	24.75	0.31	7.51	0.02	0.04	0
B社-Cu系	69.1	0.03	0.55	3.5	0.3	0	7.45	0	3.6	22.58	0.52	2.49
B社-Ni系	74.3	0.02	0.11	0.15	0.11	0	0.51	0	38.48	0.21	0.36	0.11
C社	61.9	0.08	5.6	0.15	1.29	0.2	1.96	0	1.5	3.28	0.8	0
平均	65.85	0.21	1.58	1.11	0.63	0.11	8.67	0.08	12.77	6.52	0.43	0.65

表Ⅲ.2.6.2.2-2 酸化物汚泥溶解液の金属濃度 汚泥湿重量100g/500mL

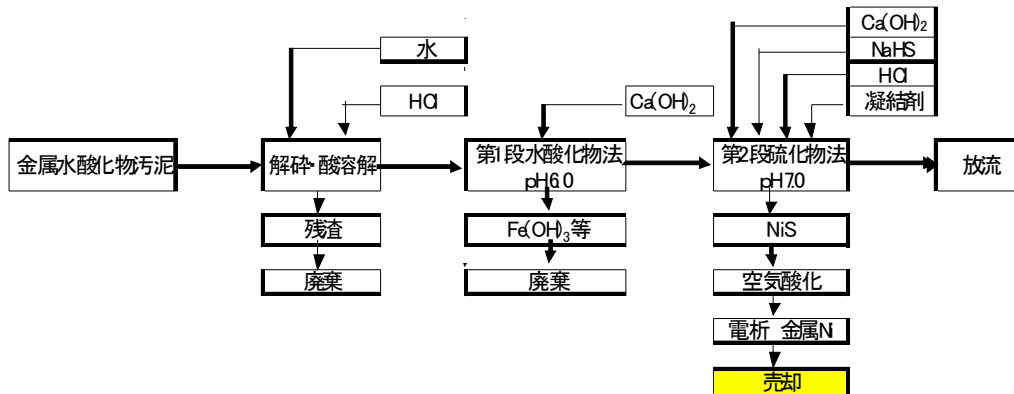
単位：mg/L

各社汚泥	Al	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A社	261	0	419	44.5	146	4750	180	5443	49.8	10.7
B社-Cu系	0	0	1900	62.2	0	1073	0	1071	7265	249
B社-Ni系	4.9	11.5	49.8	66.5	4.7	263	6.6	15905	76.1	166
C社	52.9	320	13785	864	13.1	135	0.6	1126	2105	53.7
平均	79.7	82.8	4038	259	41	1555	46.8	5886	2374	120

②-2 ガスセンサー硫化物法および水酸化物法組み合わせ法による有用金属の分離回収
 前出の処理フローに従って実験を行った。以下、各社毎の処理フロー、各段階での金属回収率、回収汚泥の金属成分比率などを示す。

A社 水酸化金属汚泥からの各種処理法による金属分離回収率

A社(ステンレス製造)の金属水酸化汚泥の分離回収フローシート

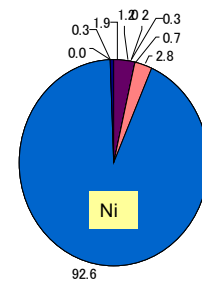


A社金属水酸化汚泥よりの各処理段階の金属回収率

各処理区	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
酸溶残渣	480	02	91.8	93	714	127	11	144	109
第1段水酸化物法	51.9	330	82	46	286	59	60	597	27
第2段硫化物法	01	67	00	159	00	780	923	259	1085
処理水	00	1265	00	703	00	35	06	00	47

A社金属水酸化汚泥よりの各処理段階の金属成分比率収率

金属成分率%	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
第1段水酸化物法	46	09	31	01	786	05	100	04	18
第2段硫化物法	19	12	02	03	07	28	926	00	03

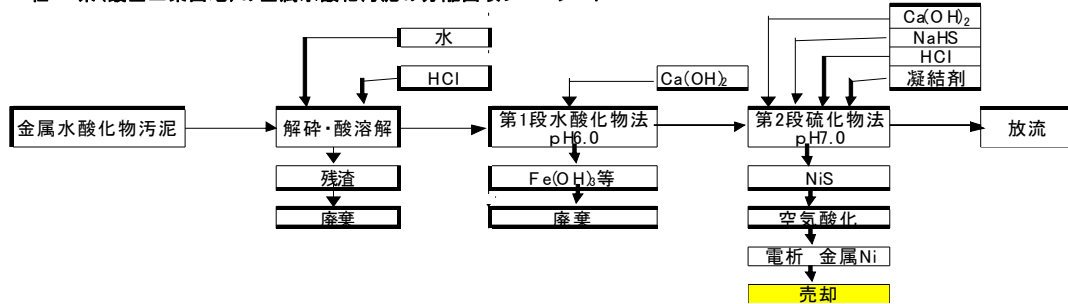


第2段硫化物汚泥の金属成分比率

金属成分比率の定義 : 汚泥中の総金属量に占める各金属の割合(%)

B社-Ni系 水酸化金属汚泥からの各種処理法による金属分離回収率

B社-N系(鍍金工業団地)の金属水酸化汚泥の分離回収フローシート



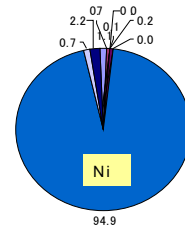
B社-NI系金属水酸化汚泥よりの各処理段階の金属回収率

各処理区	A	Ca	G	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
酸溶解残渣	0.0	14.6	6.7	2.8	2.37	2.25	1.3	1.39	-2.7
第1段水酸化物法	0.0	-4.0	3.03	-1.69	7.60	7.4	10.7	7.29	21.8
第2段硫化物法	0.0	1.83	0.0	4.17	0.2	6.40	88.0	1.32	7.7.8
処理水	0.0	71.1	0.0	4.4	0.0	6.1	0.1	0.0	3.1

B社-NI系金属水酸化汚泥よりの各処理段階の金属成分比率収率

金属成分率%	Al	Ca	G	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
第1段水酸化物法	88	53	19	00	2.9	00	31.7	80	144
第2段硫化物法	20	12	01	00	03	00	91.9	08	37

金属成分比率の定義 : 汚泥中の総金属量に占める各金属の割合 (%)

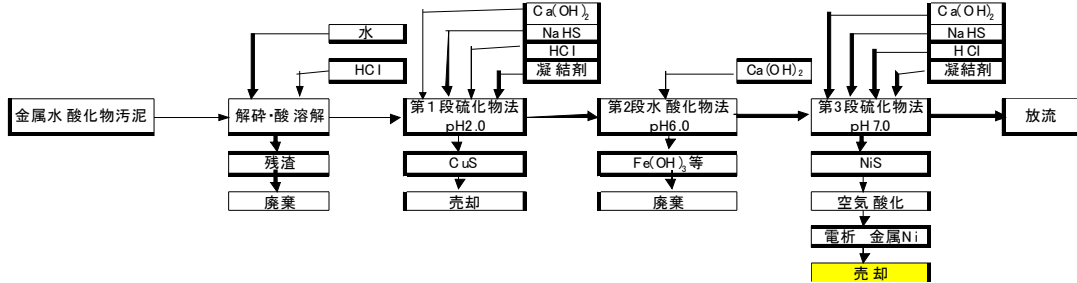


第2段硫化物汚泥の金属成分比率

以上の結果を表Ⅲ. 2.6.2.2-3 にまとめた。

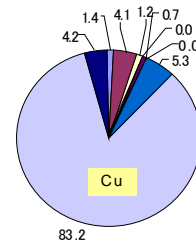
C社 水酸化金属汚泥からの各種処理法による金属分離回収率

C社(鍍金会社)の金属水酸化汚泥の分離回収フローシート



C社金属水酸化汚泥よりの各処理段階の金属回収率

各処理区	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
酸溶解検査	16.5	42	120	91.5	910	00	1.1	15.7	91.5
第1段硫化物法	3.1	193	102	1.7	30	00	331	83.3	1.0
第2段水酸化物法	71.9	11	37.1	1.4	25	00	201	0.8	44
第3段硫化物法	0.7	68	9.5	1.1	10	00	39.1	0.1	29
第4段水酸化物法	7.7	15	30.8	4.2	25	00	6.1	0.0	0.1
処理水	0.2	671	0.3	0.1	00	00	0.6	0.0	0.0



第1段硫化物汚泥の金属成分比率

C社金属水酸化汚泥よりの各処理段階の金属成分比率率

金属成分比率%	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
第1段硫化物法	14	41	12	00	07	00	53	83.2	4.2
第2段水酸化物法	40.0	101	17.1	00	27	00	55	02	245
第3段硫化物法	0.6	198	1.8	00	1.1	00	50.5	0.4	25.9
第4段水酸化物法	17.9	357	25.0	0.6	4.1	00	7.8	0.0	8.8

金属成分比率の定義 : 汚泥中の総金属量に占める各金属の割合 (%)

12

有用金属の回収率は4汚泥とも 80%を上回り、目標は達成された。品位は C 社だけが 83.2%と 90%の目標に達しなかった。汚泥の削減率は鉄分が非常に多い A 社の削減率が 25%にとどまったが、他は 80%以上削減でき目標は達成できた。

B社 Cu系水酸化物汚泥から各種処理法による金属分離回収

図3-5-2-7 B社Cu系(鍍金工業団地)の金属水酸化物汚泥の分離回収フローシート

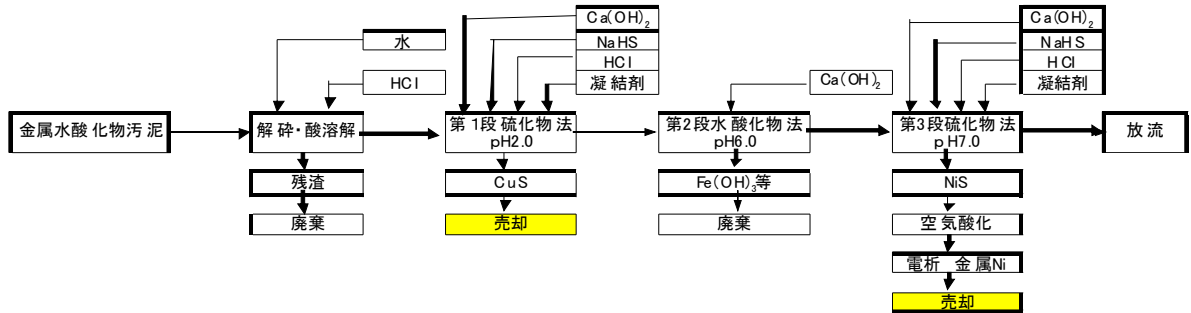


図3-5-2-7 B社-Cu系(鍍金工業団地)の金属水酸化物汚泥の分離回収フローシート

各処理区	A	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	N	Cu	Zn
酸溶残渣	23	02	292	21	15.8	32	170	106	(29)
第1段硫化物法	98	14	(1.8)	88	13.4	389	208	89.3	35.8
第2段水酸化物法	608	39.1	71.3	31.0	70.8	246	25.7	0.0	27.5
第3段硫化物法	25.3	120	1.2	51.8	(0.0)	333	35.9	0.0	39.1
処理水	1.8	47.8	0.2	6.3	0.1	0.0	0.7	0.0	0.5

表3-5-2-8 B社-Cu系金属水酸化物汚泥よりの各処理段階の金属成分比率収率

金属成分比率%	A	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	N	Cu	Zn
第1段硫化物法	0.5	0.4	0.1	0.0	1.2	0.0	2.2	94.4	1.1
第2段水酸化物法	0.0	3.7	3.1	0.1	82.3	0.0	4.0	0.1	6.6
第3段硫化物法	9.9	9.1	0.3	2.1	2.6	0.1	51.6	0.8	23.5

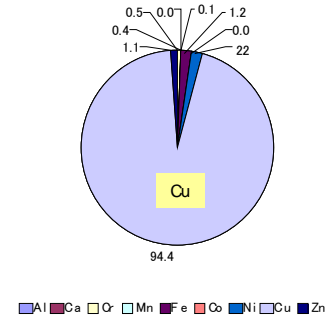


図3-5-2-8 第1段硫化物汚泥の金属成分比率

金属成分比率の定義 : 汚泥中の総金属量に占める各金属の割合(%)

13

表Ⅲ. 2. 6. 2. 2-3 金属水酸化物汚泥からの回収金属の純度・回収率・汚泥削減率

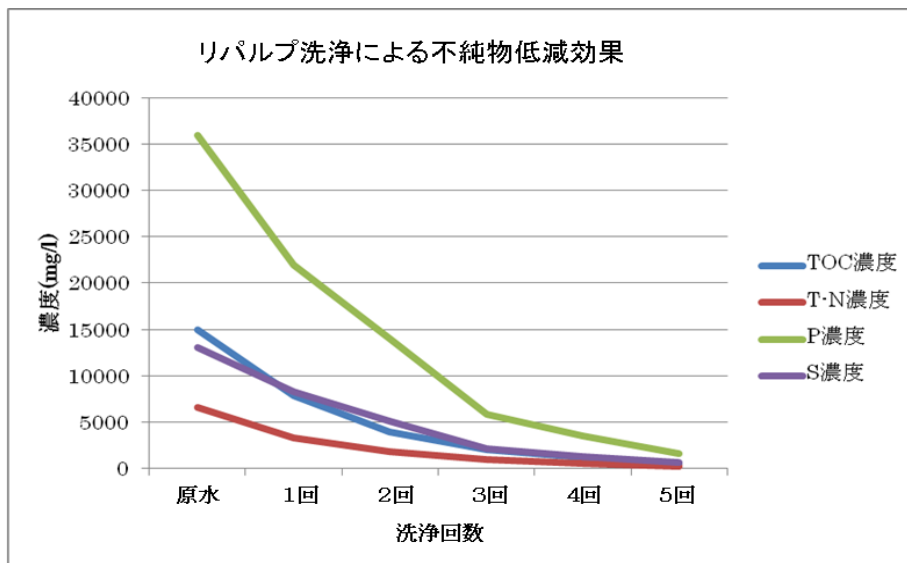
サンプル名	Cu (%)		Ni (%)		汚泥削減率 (%)
	回収率	品位	回収率	品位	
A社	—	—	92.3	92.6	25.4
B社—Ni系	—	—	87.2	91.9	84.5
C社	83.3	83.2	39.1	50.5	84.7
B社—Cu系	89.3	94.4	35.9	51.6	81.4

② -3 リパルプ洗浄技術導入による脱水ろ過前の硫化ニッケルスラリーからの不純物除去

NS法の反応終了後の硫化ニッケルは次の工程で脱水ろ過され、脱水汚泥となり、空気酸化され硫酸ニッケル汚泥になるが、できる限り不純物を取り除きたい。そこで考えたのは、図Ⅲ.2.6.2.2-1のような現場で脱水前のスラリーをリパルプ洗浄槽で一旦沈澱させ、上澄みを抜いて、新たに元の水位まで水を添加し、少し攪拌し、それを止め、静置し、その後上澄みを抜く同様な作業を繰り返すと硫酸ソーダ、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、有機酸、アンモニアなど溶解性物質がスラリーから抜けていく、実装置での結果を図Ⅲ.2.6.2.2-2に示した。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-1 リパルプ洗浄装置



図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-2 リパルプ回数と溶存物質除去

図のようにリパルプ洗浄は不純物除去には有効な手段であることが工業規模でわかった。ちなみに1回の洗浄時間は30分で、最近、リパルプ機能を反応槽につけた設備も開発されている。リパルプ洗浄後、脱水ろ過して得られた汚泥のニッケル含有率は31%から44%程度に上昇し、硫化ニッケル汚泥の流通には有利になった。

②-4 硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムの解明と最適酸化条件を求める研究

硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムと最適酸化条件に関する実験は、シャーレや小型酸化促進器などの実験と3回に亘る工場実態調査を行った。処理温度、汚泥含水率、汚泥 pH、硫黄酸化菌群数、栄養源 (P、N) などを変化させ、酸化を促進する要因を調べた。その結果、汚泥酸化に影響を及ぼす要因は主に含水率で、硫黄酸化菌や他の要因は二次的に作用するだけであった。含水率が 20%以下で酸化が止まり、60%以上になると酸化が遅くなる。乾燥して酸化が停止した硫化ニッケル汚泥に加湿空気を送り、最適な含水率になると酸化が復活することも確認できた。酸化は汚泥中の水分に溶け込んだ溶存酸素によって引き起こされていると思われる。図Ⅲ.2.6.2.2-3 は脱水直後の汚泥、全体が黒く硫化ニッケル汚泥が生成されたと思われた。一ヶ月後の汚泥を図Ⅲ.2.6.2.2-4 に示す。

脱水直後の汚泥の X 線解析図Ⅲ.2.6.2.2-5 (上) は、図に示すように結晶化が進んでおらず、アモルファスな状態である。一方、1ヶ月後の現場に置かれた硫化ニッケル汚泥は青色をしている。一ヶ月後の汚泥の X 線解析結果を図Ⅲ.2.6.2.2-5 (下) に示す。急激に結晶化し、主に亜硫酸ニッケル化している。



図Ⅲ.2.6.2.2-3 脱水直後汚泥

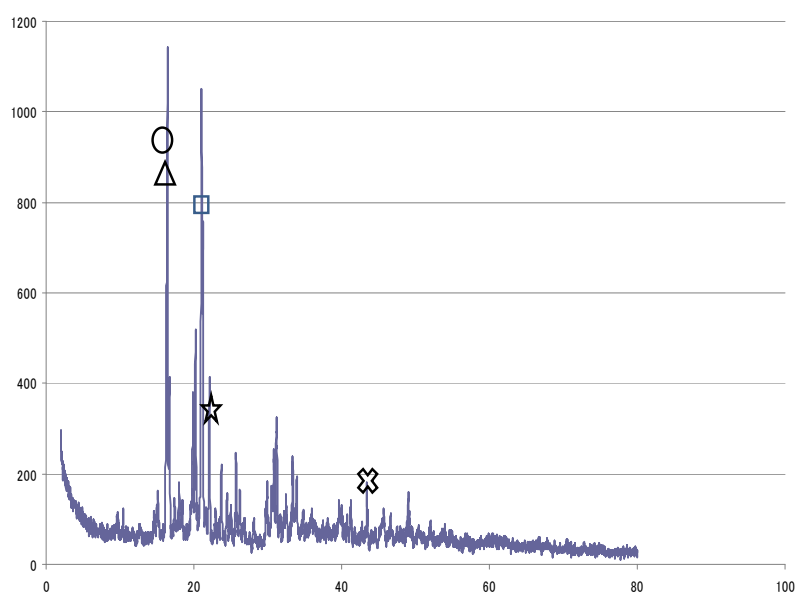
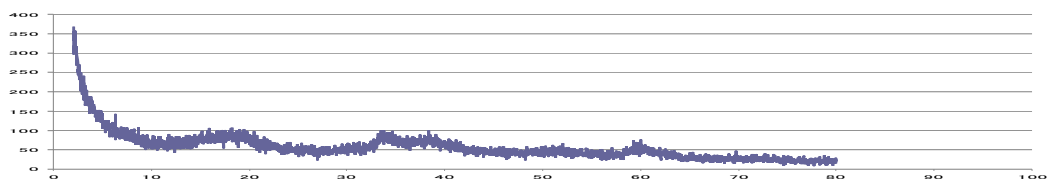


図Ⅲ.2.6.2.2-4 脱水ケーキ (硫化ニッケル汚泥)

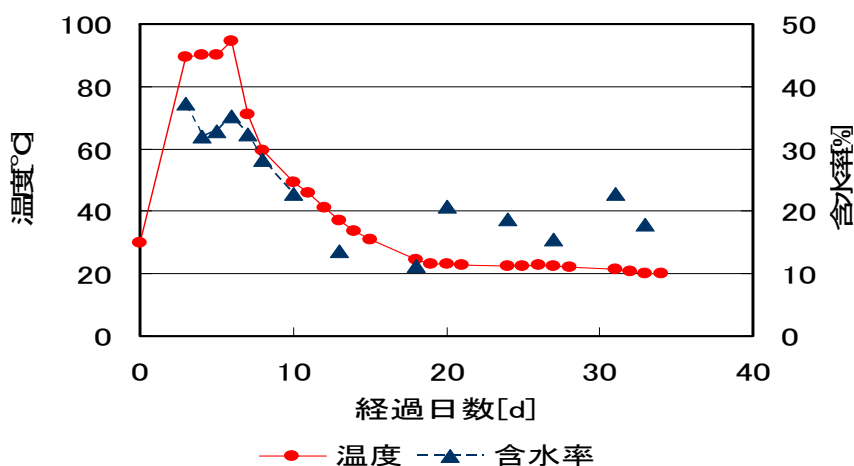
現場硫化ニッケル汚泥 (リパルプ洗浄無し) 約 700kg をフレコンパックに入れ、大気環境下で酸化進行を観察し続けた。約 40 日間、汚泥温度とその含水率をプロットしたのが図Ⅲ.2.6.2.2-6 である。同時に、汚泥の酸化率 (汚泥 1g から水 100mL に溶け出すニッケル量 ÷ 汚泥 1g 中ある全ニッケル量 × 100 %) および汚泥 1g を 100mL に溶かした液の pH を示したのが図Ⅲ.2.6.2.2-6 である。脱水直後の汚泥温度は 30℃ 程度であるが、4~7 日で 80℃ を越し 15 日後にもとの温度近くまで戻る。含水率は脱水直後 45% 程度であったが発熱と共に下がって、11 日経過後は 10~20% の間で推移している。最初の 10 日あまりはかなり発熱し、何らかの反応が起こっていると推定できるが、図Ⅲ.2.6.2.2-8 の結果をみると、汚泥中のニッケルは水に殆ど溶出しないので、硫化ニッケル汚泥はいきなり硫酸ニッケルになるのではなく水に不溶で酸には可溶

な亜硫酸ニッケルを經由して、水に可溶な硫酸ニッケルになると判断できる。

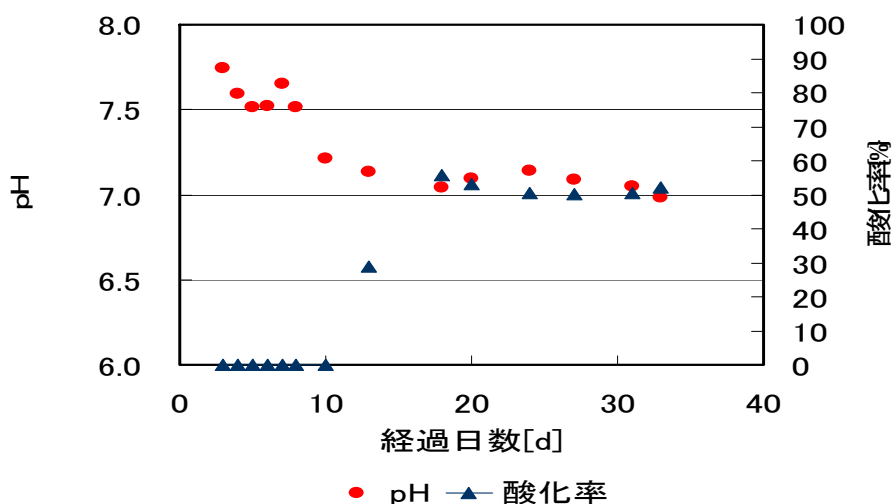
★NiSO₄ ΔNiSO₄·6H₂O ○NiSO₃·H₂O
□NiSO₃·2.5H₂O ◇Ni₂S₆ ×NiSO₄·4H₂O



図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-5 7日後の硫化ニッケル汚泥 X線解折結果

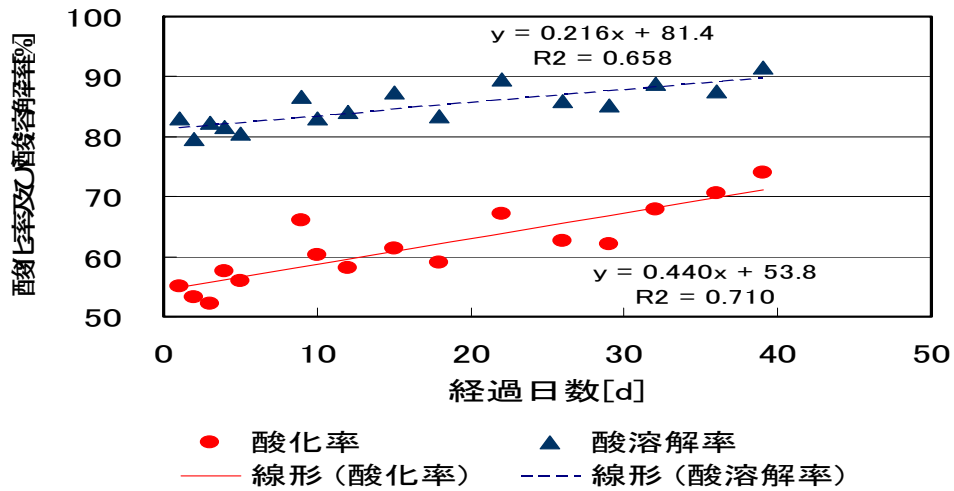


図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-6 現場汚泥の温度と含水率の経時変化

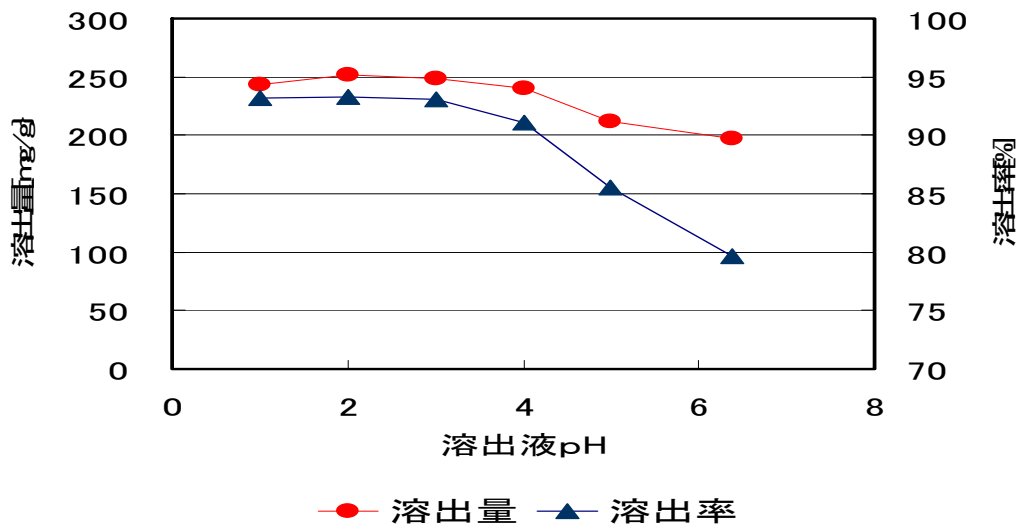


図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-7 同上汚泥の酸化率と汚泥 pH

含水率が 20%以下になり酸化が停止した上記現場汚泥を持ち帰り、実験室の加湿機能がある小型酸化促進器に入れ、加湿空気を適宜送り、含水率 20~40%に保ちながら、40 日間酸化実験を行った。少量の汚泥を採取し、酸化率と酸溶解率（汚泥 1g から 0.1N 塩酸 100mL に溶け出すニッケル量 ÷ 汚泥 1g 中ある全ニッケル量 × 100 %）をプロットしたのが図Ⅲ.2.6.2.2-8 である。一旦酸化が止まった汚泥でも含水率を最適範囲に維持すると再び酸化を始めることと、水よりは酸に溶かした方がニッケルの溶出率は高いことがわかった。つぎに溶解 pH とニッケル溶出率の関係を示したものが図Ⅲ.2.6.2.2-9 である。比較的弱い酸すなわち pH 4 以下で酸化済み汚泥から約 90%のニッケルが容易に溶出することが判明した。



図Ⅲ.2.6.2.2-8 反応停止現場汚泥の再加湿による酸化率の経時変化



図Ⅲ.2.6.2.2-9 pHにおけるニッケル溶出量・溶出率

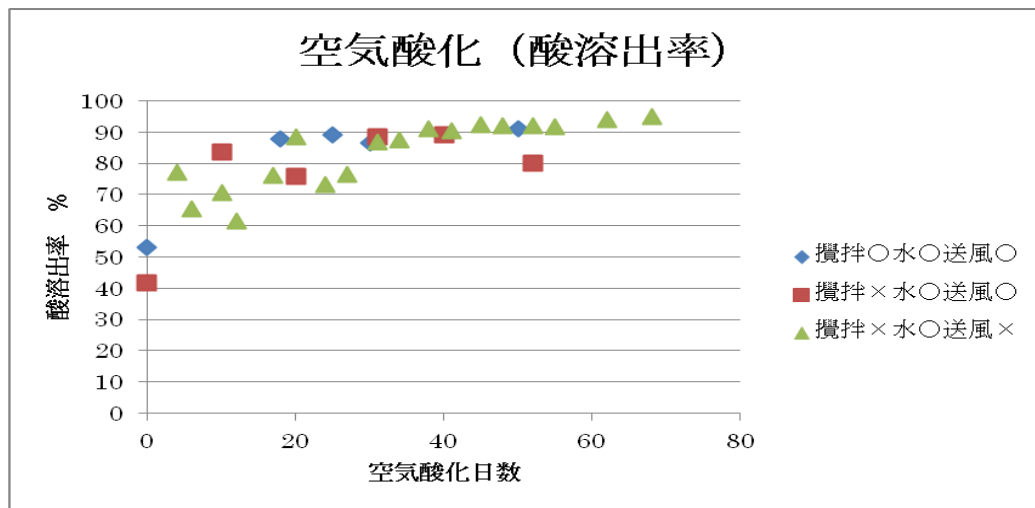
基礎試験まとめ

- ・硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムの達成度： 概ね解明できた。
- ・硫化汚泥の最適酸化条件解明達成度：
 - ほぼ解明できた。現場での実態調査を3度行い、その結果と実験室の結果が符号しているため、大規模でも実施できると考えているが、今後、加湿機能を持つ大型酸化器を現地に設置し、大規模酸化実験を実施する。

実証実験結果

図Ⅱ.2.1.6.2-13 のような各種空気酸化実証器を製作し硫化ニッケル汚泥の酸化実験を行った。結果は図Ⅲ.2.6.2.2-10 のような結果となり、1ヶ月程度で80%以上の硫化

ニッケルが硫酸ニッケルに変わる。この工程の消費エネルギーは乾式製錬のそれに比べて少ない。



図Ⅲ.2.6.2.2-10 種々の条件での硫化ニッケル汚泥の空気酸化結果

空気酸化のまとめ

(1) 硫化ニッケル空気酸化のメカニズム

硫化ニッケルは安定なものと思われていたが、汚泥中の溶存酸素と反応・発熱して、亜硫酸ニッケル（水には不溶解）を経て硫酸ニッケル（水に溶解）に変わっていく、酸化汚泥は水に溶解して硫酸ニッケル電解液となる（ニッケル濃度 10～15%）。

(2) 最適酸化条件

- ・ 一番重要な条件は汚泥の含水率で 20～40%がよい。含水率が低くなると酸化は進まない。多すぎても酸化率はさがる。
- ・ 少量の空気の吹き込みは酸化を進める。
- ・ 適宜な汚泥の攪拌も酸化を進める。

②-5 電解析出による硫酸ニッケルからの金属ニッケル回収

基礎試験

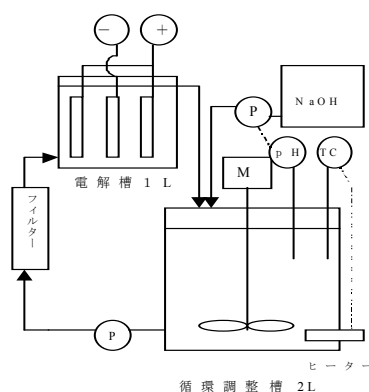
硫化ニッケル汚泥を1ヶ月以上かけて空気酸化させ、硫酸ニッケル汚泥にし、その汚泥を薄い硫酸を用いて pH2 に制御しながら溶解し、高濃度金属ニッケル液（電解液）を得る。図Ⅲ.2.6.2.2-11、図Ⅲ.2.6.2.2-12 に示す連続電解装置を用いて、苛性ソーダで pH 2.0～2.5 に調整しながら連続電解析出させ、金属ニッケルを回収した。その結果を表Ⅲ.2.6.2.2-4 に示す。

成果

- ・ 1 L の電解槽で連続的に電解析出することができた。
- ・ 電解時に生成する硫酸は酸化済み硫酸ニッケル汚泥の溶解に使用出来ることが分かった。
- ・ 不純物のリンは事前のリパルプ洗浄をきちっと行えば除去でき、回収金属ニッケル中のリン濃度は低く抑えられる。

問題点

- ・ 析出ニッケル被膜は内部応力でカール状になりやすく、今後、陰極材料・形状・電解装置に関しては電極メーカーや装置メーカーと協力のもとに解決する必要がある。また、もっと大きな電解槽で実験しないと工業化のデータを得られにくいこともわかった。
- ・ 純度向上には亜鉛除去技術の検討が必要である。
- ・ 99%以上の金属ニッケルを回収でき、当初の目標は達成できたが、以下の問題点が明らかになった。
- ・ 電解時の pH コントロールを正確に行わないと局部的に水酸化ニッケルの沈殿生成が起こる。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-11 連続溶出実験装置出実験 図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-12 電解析出実験フローシート

表Ⅲ. 2. 6. 2. 2-4 電解析出から得られた金属ニッケル

		1	2	3	4
実験装置		連続装置	連続装置	ビカ実験	ビカ実験
電解サンプル		Mt土	Mt土	Mt土 リンパブ	A社
条件	電流値 (A)	40	20	05	04
	電流密度 (A/dm ²)	3	15	15	12
	pH	20~25	20~25	2~34	40
	電極材料	チタン板	ニッケル板	チタン板	ニッケル板
電解時間 (hr)		425	36	5	30
含有率 (%)	Ni	98.04	98.04	99.60	99.65
	Zn	0.94	0.54	0.39	0.33
	P	1.02	0.37	0.006	0.002

実証試験

実証試験は基礎試験で得られた知見に基づいて行われたが、規模の拡大によるのか、発生源汚泥（原料）の違いか、なかなか上手くはいかなかった。困難な問題は

- (1) 無電解ニッケル老廃液由来の実電解液の電解析出結果は基礎試験のようにきれいに電解析出されない。
- (2) ニッケルは銅と比べて固く、析出した金属ニッケルの内部応力がカールしてめくれる。
- (3) 陰極の材質は SUS304、チタン、純ニッケルなど考えられるが、経済性の理由から SUS304 となった。
- (4) 電解時、pH 調整も重要である。

以上の項目解決のため、ホウ酸無添加を目指してきたが、添加は必須であることがわかり、ホウ酸添加により pH 変動は押さえられたが、抜本的に電解析出を上手く行うには電解液中の不純物除去を行う必要があった。

②-6 NiSO₄ 電解液からの不純物除去

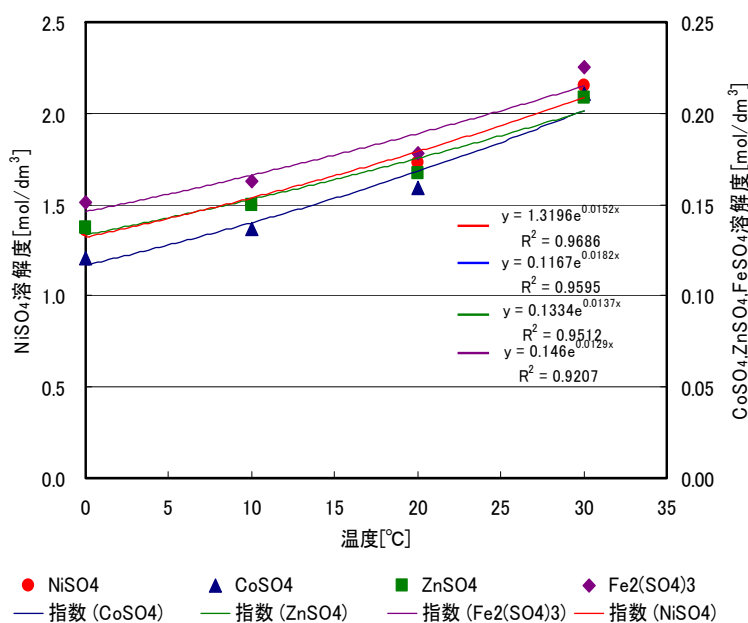
品位の高い金属 Ni を得るためには電解析出を行う前に、ニッケル以外の金属を取り除く必要がある。そのため、本研究では溶解度の違いを利用した晶析法を用いて電解液中のニッケルと他の金属との分離法を検討した。

a) 基礎実験

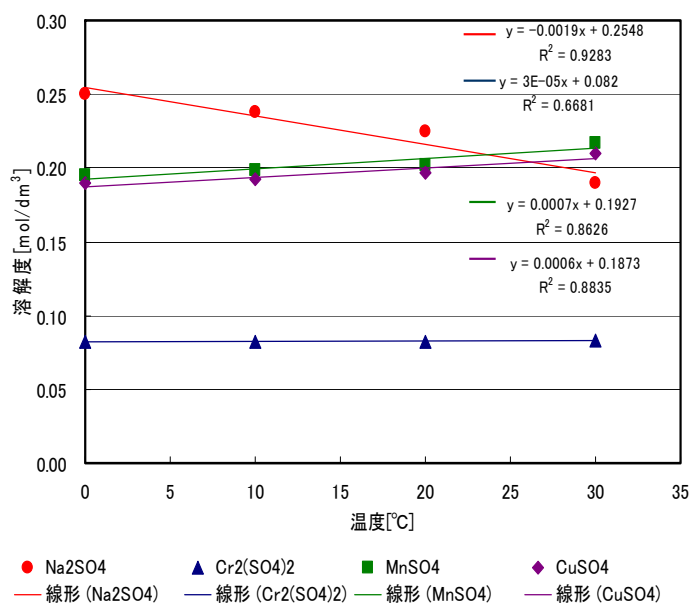
模擬電解液として NiSO₄ を 2.0 mol/dm³ 及び空気酸化汚泥に入っていると考えられる金属塩 (Na₂SO₄、Cr₂(SO₄)₃、MnSO₄、Fe₂(SO₄)₃、CoSO₄、CuSO₄、ZnSO₄) を、試薬を用いてそれぞれ 0.2 mol/dm³ となるように蒸留水 800mL、温度 81℃で溶解した。溶解

後、No.2 ろ紙で真空脱水し、1 dm³にメスアップした。メスアップした電解液を 200 mL 取り 0、10、20、30℃で、それぞれ 1 Hr づつ攪拌を行い、結晶化させて真空脱水を行った。脱水液と結晶析出物に分離し、脱水液の金属濃度、水量を調べ、結晶物については 10 g/100mL の蒸留水で溶解させ、金属濃度、結晶物量、含水率を測定した。

NiSO₄、CoSO₄、Fe₂(SO₄)₃、ZnSO₄ の溶解度曲線を図Ⅲ.2.6.2.2-13 に、Na₂SO₄、Cr₂(SO₄)₃、MnSO₄、CuSO₄ の溶解度曲線を、図Ⅲ.2.6.2.2-14 に示す。各金属の各温度における溶解度を表Ⅲ.2.6.2.2-5 に示す。



図Ⅲ.2.6.2.2-13 NiSO₄、CoSO₄、Fe₂(SO₄)₃、ZnSO₄ の溶解度曲線



図Ⅲ.2.6.2.2-14 Na_2SO_4 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnSO_4 、 CuSO_4 の溶解度曲線

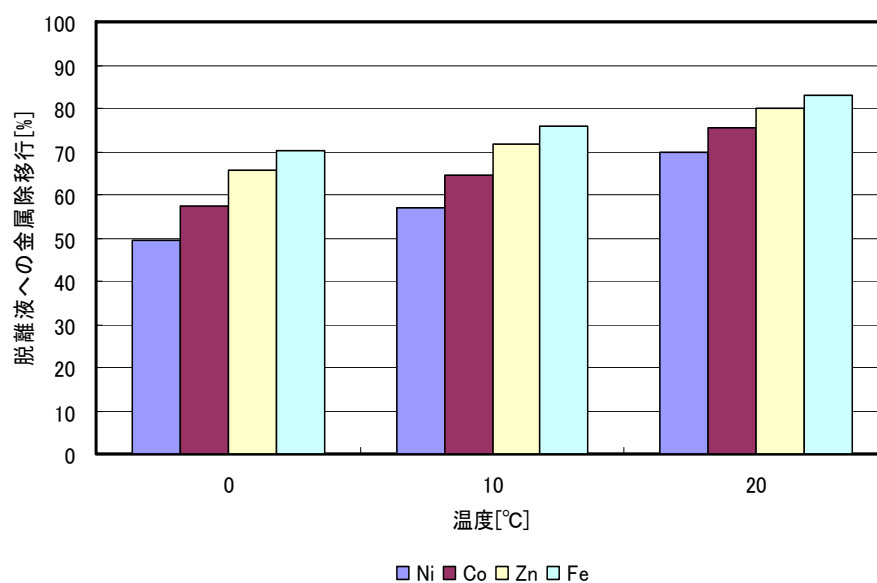
表Ⅲ.2.6.2.2-5 各金属の各温度における溶解度

温度	単位	原液	脱離液			
			81	30	20	10
Na	mol/dm^3	0.188	0.190	0.224	0.238	0.250
Cr	mol/dm^3	0.167	0.087	0.099	0.105	0.110
Mn	mol/dm^3	0.217	0.227	0.244	0.253	0.262
Fe	mol/dm^3	0.215	2.356	0.215	0.207	0.203
Co	mol/dm^3	0.211	0.221	0.192	0.174	0.162
Ni	mol/dm^3	2.055	2.152	1.731	1.495	1.359
Cu	mol/dm^3	0.209	0.219	0.237	0.245	0.254
Zn	mol/dm^3	0.209	0.219	0.202	0.191	0.184

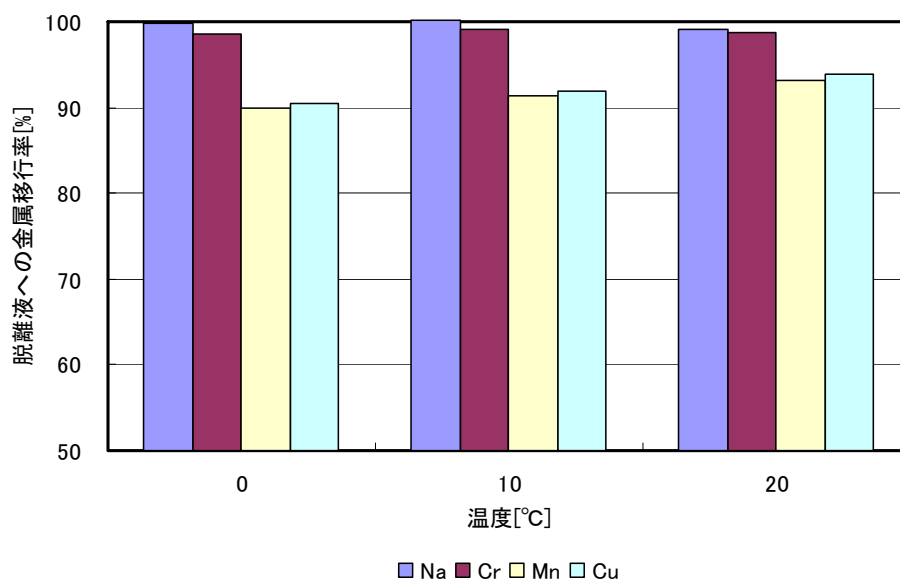
図Ⅲ.2.6.2.2-13 より NiSO_4 、 CoSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 は温度と溶解度の間には指数的な関係が認められ、溶解度曲線より $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 ZnSO_4 は $0.10 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 以下であれば晶析しないと考えられる。それゆえ、実電解液を晶析すると不純物のかなりの部分が取り除かれ、 NiSO_4 の結晶の純度は上がると思われる。

図Ⅲ.2.6.2.2-14 より Na_2SO_4 は温度を下げると NaCl と似た現象で温度上昇に伴い溶解度が低下するという事と同様の結果となった。 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MnSO_4 、 CuSO_4 は溶解度と温度の関係は横軸にほぼ平行しており、いずれも $0.25 \text{ mol}/\text{dm}^3$ でも溶解していた。

次に晶析に伴う脱水液への金属の移行率を図Ⅲ.2.6.2.2-15、図Ⅲ.2.6.2.2-16 に示す。



図Ⅲ.2.6.2.2-15 Ni、Co、Zn、Fe の脱離液への移行率



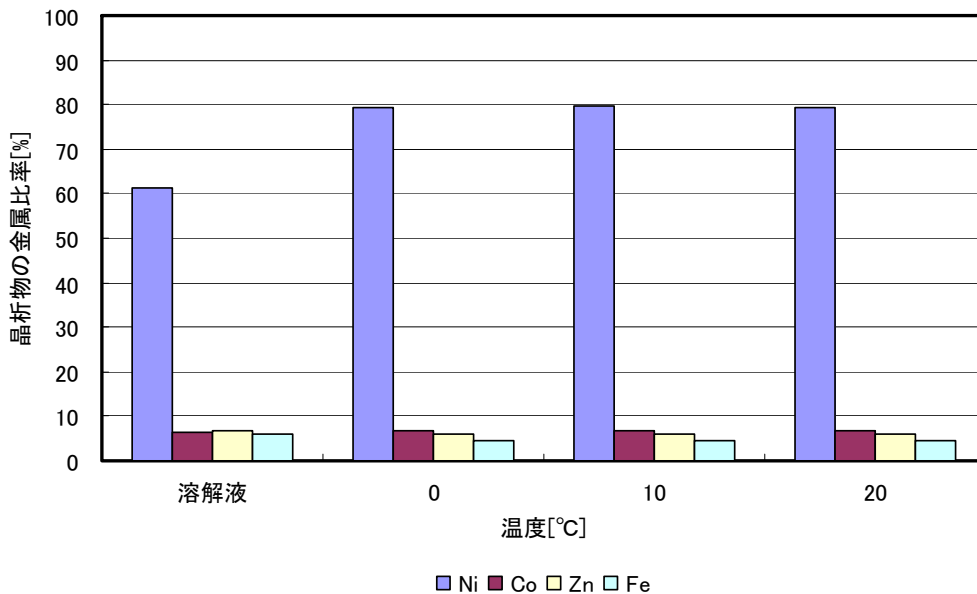
図Ⅲ.2.6.2.2-16 Na、Cr、Mn、Cu の脱離液への移行率

表Ⅲ.2.6.2.2-6 各温度での金属の移行率

金属	単位	原液	脱離液				脱離液への金属の移行率(%)		
			30	20	10	0	0	10	20
温度	°C	81							
Na	g	4.32	4.32	4.28	4.29	4.28	99.1	99.3	99.1
Cr	g	8.61	4.33	4.28	4.29	4.27	49.6	49.8	49.7
Mn	g	11.91	11.91	11.11	10.89	10.72	90.0	91.4	93.3
Fe	g	12	12	9.95	9.08	8.44	70.3	75.7	82.9
Co	g	12.43	12.43	9.37	8.04	7.13	57.4	64.7	75.4
Ni	g	120.62	120.62	84.32	68.89	59.43	49.3	57.1	69.9
Cu	g	13.31	13.31	12.49	12.23	12.04	90.5	91.9	93.8
Zn	g	13.65	13.65	10.94	9.81	8.97	65.7	71.9	80.1

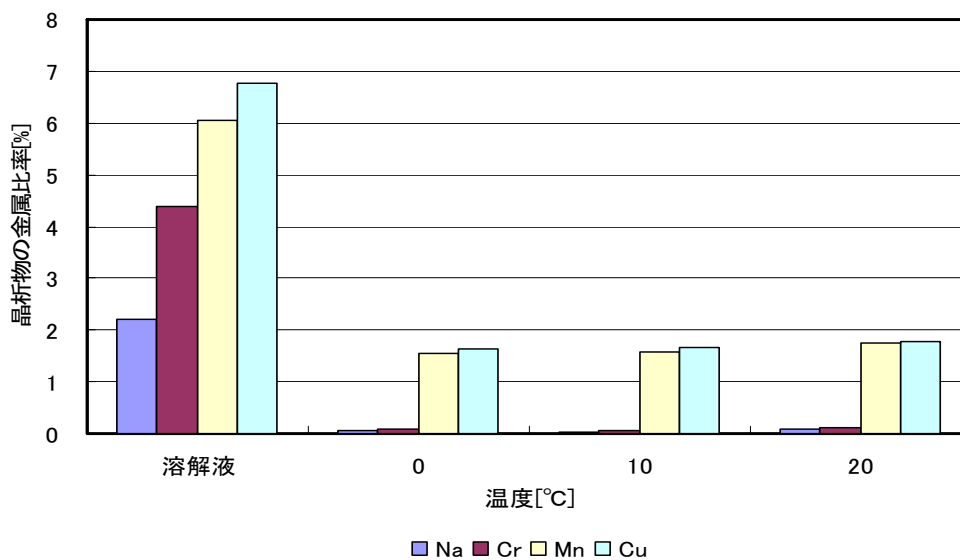
図Ⅲ.2.6.2.2-15 より Ni 等の金属の脱離液への移行率が低くなったのは、Ni 等が晶析され、脱離液への移行率が低くなったと考えられる。それに比べて図Ⅲ.2.6.2.2-16 の金属は脱離液の移行率が高くなった。これは表Ⅲ.2.6.2.2-5 にあるようにこれらの金属の溶解度が高く、晶析しなかったと考えられる。

最後に溶解液と各温度における晶析物中の金属比率を図Ⅲ.2.6.2.2-17、図Ⅲ.2.6.2.2-18 に示す。



図Ⅲ.2.6.2.2-17 Ni、Co、Zn、Fe の晶析物中の金属比率

図Ⅲ.2.6.2.2-17 より Ni は溶解液では 61.27%であったが、晶析することにより金属比率は晶析温度にかかわらず 79%以上となった。しかし他の金属では溶解液と晶析物中の金属比率には大きな差異が認められず、Ni が優先的に晶析したと考えられる。



図Ⅲ2.6.2.2-18 Na、Cr、Mn、Cu の晶析物中の金属比率

図Ⅲ2.6.2.2-18 より Na、Cr、は溶解度が大きいため晶析物中に析出せず、Mn、Cu は晶析物中に析出したが溶解液に比べて金属比率は大きく低下した。

以上のことにより、金属溶解度以下の金属濃度であれば他金属と Ni の分離はできると考えられるが、Co については Ni と性質が似ているために共析すると考えられる。

b) 実証実験

5 回リパルプして脱水した NiS 汚泥を空気酸化したものを使用して、pH 3.0 で溶解した溶液について NiSO₄ の晶析による不純物除去を試みた。表Ⅲ.2.6.2.2-7 に空気酸化汚泥の組成を示し、表Ⅲ.2.6.2.2-8 に晶析物の金属比率、表Ⅲ.2.6.2.2-9 に空気酸化汚泥からの NiSO₄ の晶析のフローシート及びマテリアルバランスを示す。

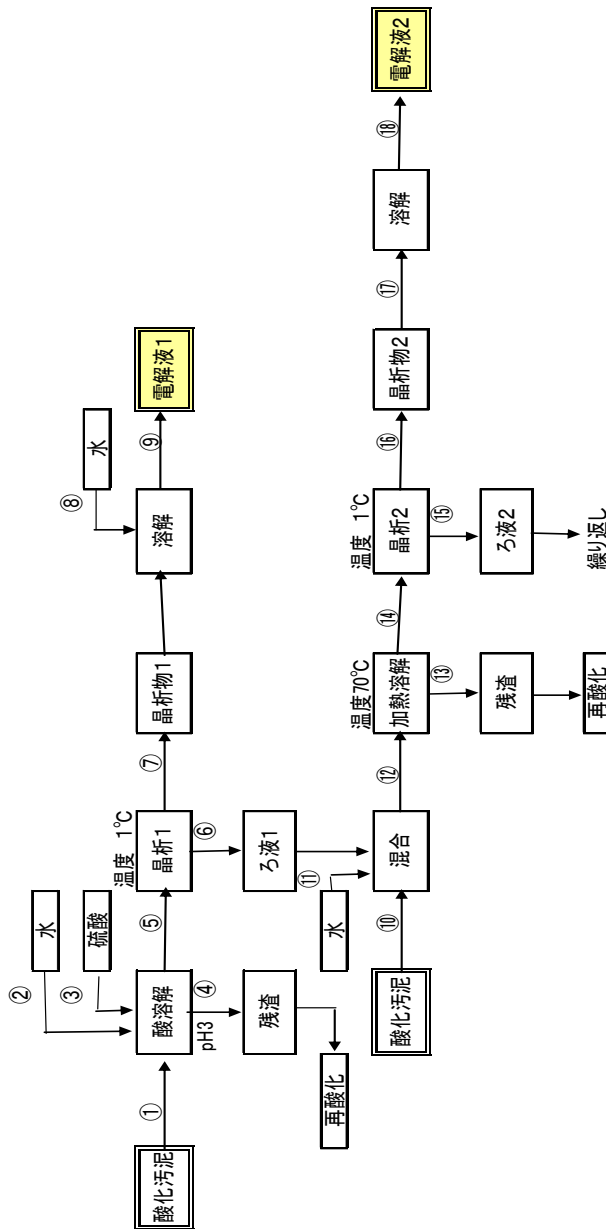
表Ⅲ.2.6.2.2-7 空気酸化汚泥の金属組成

% (乾物)	Na	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	P	S
	0.73	0.05	0.28	30.61	0.15	0.21	0.41	16.06

表Ⅲ.2.6.2.2-8 晶析物の金属比率

金属比率 (%)					
Na	Ni	Co	Cu	Zn	P
4.322	94.274	0.712	0.053	0.631	0.008

表Ⅲ. 2. 6. 2. 2-9 NiSO₄の晶析フローシート及びマテリアルバランス



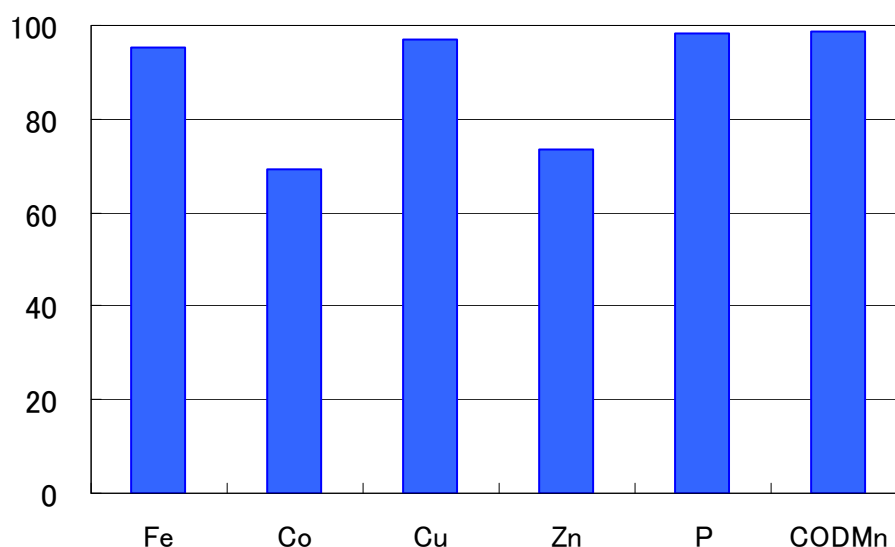
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱	
重量	kg	10.0					2.73			3.20									
水量	dm ³	4.40	10.00	0.06	1.46	13.00	11.50	11.38	12.88	1.40	0.55	13.45	0.45	13.00	11.50	11.38			12.88
含水率	%	25.8						33.6		25.8						33.6			
Ni	mg/kg	227100			180685	154400	118500	235900	50000	227100		155400	188400	154400	118500	235900			50000
	g	2271		264	264	2007	1363	644	644	727		2090	83	2007	1363	644			644
Na	mg/dm ³	5400		1548	3980	1900	140	140	31	5400		5100	6403	5044	5668	140			31
	g	54.0		2.3	51.7	51.3	0.4	0.4	0.4	17.3		68.5	2.9	65.6	65.2	0.4			0.4
Fe	mg/dm ³	400		2609	14.7	17.2	5.0	5.0	1	400		109	2721	14.7	17.2	5			1
	g	4.00		3.81	0.19	0.18	0.01	0.01	0.0	1.3		1.5	1.3	0.2	0.2	0			0.0
Co	mg/dm ³	2100		849	1520	1290	1089		231	2100		1748	1116	1769	1652	2667			231
	g	21.0		1.2	19.8	16.8	3.0		3.0	6.7		23.5	0.5	23.0	19.0	4.0			3.0
Cu	mg/dm ³	1100		3029	506	540	129		27	1100		725	3159	506	540	129			27
	g	11.0		4.4	6.6	6.2	0.4		0.4	3.5		9.7	3.1	6.6	6.2	0.4			0.4
Zn	mg/dm ³	1600		452	1180	954	1562		331	1600		1520	471	1180	954	1562			331
	g	16.0		0.7	15.3	11.1	4.3		4.3	5.1		20.5	5.1	15.3	11.0	4.3			4.3
P	mg/dm ³	3100		6274	1680	1854	1920		40.7	3100		2320	6543	1680	2311	1920			134.1
	g	31.0		9.2	21.8	21.3	0.5		0.5	9.9		31.2	2.9	28.3	26.6	1.7			1.7
COD/Mn	mg/dm ³	3451		6884	1870	2060	1890		40.1	3450		2620	7283	1870	2696	314.7			36.7
	g	34.51		10.20	24.31	23.69	0.52		0.52	11.04		34.73	3.26	31.47	31.00	0.47			0.47

表Ⅲ.2.6.2.2-8 によりニッケルの晶析物での純度は 94%以上となり、基礎実験より高い値となっている。これは他金属の濃度が低く、共析が起りにくくなったと考えられる。また、ニッケルの品位を下げるリンは 0.006%と低くなった。

各金属及び COD_{Mn} の晶析による除去率を表Ⅲ.2.6.2.2-10、図Ⅲ.2.6.2.2-19 に示す。Fe、Cu の除去率は 95%以上であったが、P、COD_{Mn} は 98%以上となった。

表Ⅲ.2.6.2.2-10 NiSO₄の晶析による除去率

除去率 %					
Fe	Co	Cu	Zn	P	COD _{Mn}
95.2	69.1	96.8	73.3	98.3	98.5



図Ⅲ.2.6.2.2-19 各金属、COD_{Mn}のNiSO₄の晶析による除去率

②-7 中型実験機を用いた晶析 NiSO₄による電解析出実験

中型実験機を用いて、電解析出を行った。電解液としては空気酸化した汚泥を酸溶解し、Ni 濃度を 50 g/dm³としたものと、酸溶解液を晶析して金属、P を除去した晶析物を水に溶かして Ni 濃度を 50 g/dm³にした 2 液を用いて電解状態並びに、Ni 品位を比較した。

表Ⅲ.2.6.2.2-11 に各電解液の組成を示す。

表Ⅲ.2.6.2.2-11 各電解液の組成

	Na	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	P	COD _{Mn}
	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³
未処理電解液	1643	4.4	391	50000	58.6	458	546	578
晶析電解液	-	1.8	235	50000	3.8	299	24.2	46.2

電解開始時と終了時の液量を同一にして電解液サンプルを採取、途中 Ni の補給は行わず、pH 調整には 25% NaOH 溶液を使用した。

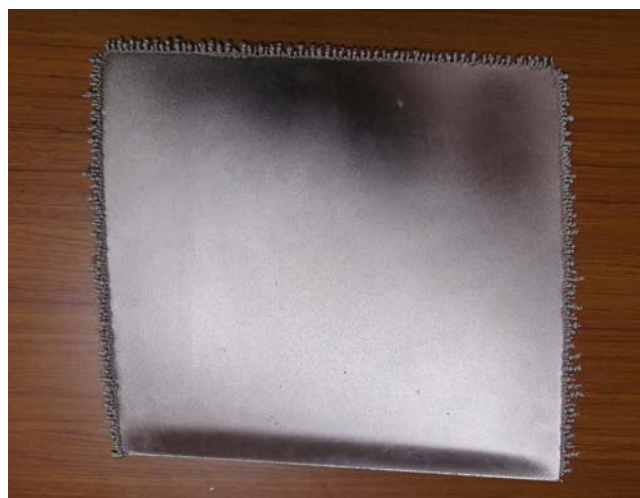
実験条件

陰極 : SUS304 (25×25cm) サンドブラス加工 (アルミナ 220
0.3MPa)
陽極 : Ir 電極
電解液量 : 60 dm³
電流密度 : 4.0 A/dm²
pH : 3.5
温度 : 45°C
サッカリン添加 : 0.5 g/dm³
ホウ酸添加 : 8.0 g/dm³
電解時間 : 24 Hr

以上の条件で得られた金属ニッケルの写真を図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-20、図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-21 に示す。



図Ⅲ2. 6. 2. 2-20 未処理電解液の電解析出物



図Ⅲ2. 6. 2. 2-21 晶析処理電解液による電解析出物

図Ⅲ.2.6.2.2-20 のように未処理電解液で電解析出をするとハガレが生じるが、電解液を晶析して不純物を除去した電解液で電解すると、図Ⅲ.2.6.2.2-21 のようにハガレがなく光沢のある金属ニッケルが電解析出された。

次に析出した電解析出物の金属比率を表Ⅲ.2.6.2.2-12、表Ⅲ.2.6.2.2-13 に示す。

表Ⅲ.2.6.2.2-12 未処理電解液の金属 Ni の金属比率

金属成分比率 %							
Na	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	P	S
0.00	0.08	2.41	93.79	0.02	2.96	0.55	0.19

表Ⅲ.2.6.2.2-13 晶析電解液による金属 Ni の金属比率

	金属成分比率 %							
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	P	S	Cr
蛍光X線	0.08	1.51	98.33	-	-	0.01	-	0.07
ICO	0.01	0.66	97.98	0.013	0.63	0.07	0.64	-

表Ⅲ.2.6.2.2-12、表Ⅲ.2.6.2.2-13 より晶析することにより Zn、P の含有率が低下し、Ni 含有量は 93.79%から 97.98%と高くなり、品位の高い金属 Ni が無電解めっき廃液由来の汚泥より精製できた。

無電解めっき老廃液は高濃度の P 化合物、有機酸、NH₃ などが入っており、これだけ純度の高い金属 Ni が回収できたことは画期的なことと考える。ステンレス工業の廃酸や汚泥は汚濁物質をあまり含まれていないのもっと容易に Ni 回収できると思われる。

②-8 晶析法による電解液中の Na₂SO₄ の除去

電解液の pH 調整に NaOH 溶液を添加しているため、電解が進むにつれ電解液中の Na₂SO₄ 濃度が高くなっていく。Na₂SO₄ 濃度が上がり、電解槽中に析出すると配管の詰まり等の問題が生じるため、Na₂SO₄ を除去する必要がある。Na₂SO₄ の除去法として晶析法を選択し、その検討を行った。

予備実験

処理条件としては 500 mL の 4 つ口フラスコに滞留時間 1.5 Hr で連続的に給液し、間欠的にスラリー抜き出しを行い遠心脱水した。

今回使用した電解済み溶液の組成を表Ⅲ.2.6.2.2-14、表Ⅲ.2.6.2.2-15 に晶析結果を表に示す。

表Ⅲ.2.6.2.2-14 電解済み、晶析前後の溶液組成

	液量	芒硝		NiSO ₄	
	mL	mg/dm ³	g	mg/dm ³	g
晶析前電解液	3486	176745	616	41498	145
晶析後電解液	2797	56643	158	52722	147

表Ⅲ.2.6.2.2-15 晶析結果

晶析前電解液			晶析物	晶析後電解液		ろ液
液重量	比重	液量		ろ液重量	比重	
g		mL	g	g		mL
4081	1.1805	3486	982.9	3098.2	1.108	2797

表Ⅲ.2.6.2.2-14 より Na₂SO₄は 74.4%除去された。NiSO₄濃度は Na₂SO₄が 10 水和物となるため、水が減少し 1.27 倍濃縮されていた。また、表Ⅲ.2.6.2.2-15 より本溶液 3486 mL から Na₂SO₄・10H₂O として 982.9 g 晶析物として回収された。この回収された晶析物は Ni を 0.2%含有するため再度溶解させて、硫化物処理により Ni 回収を行う。

本実験

電解液 45 dm³を 15 dm³ずつに分け 50℃から 5℃まで冷やし、真空ろ過器にて脱水を行い、Na₂SO₄を取り出した。表Ⅲ.2.6.2.2-16 に電解液の組成を、表Ⅲ.2.6.2.2-17 に晶析結果を示す。

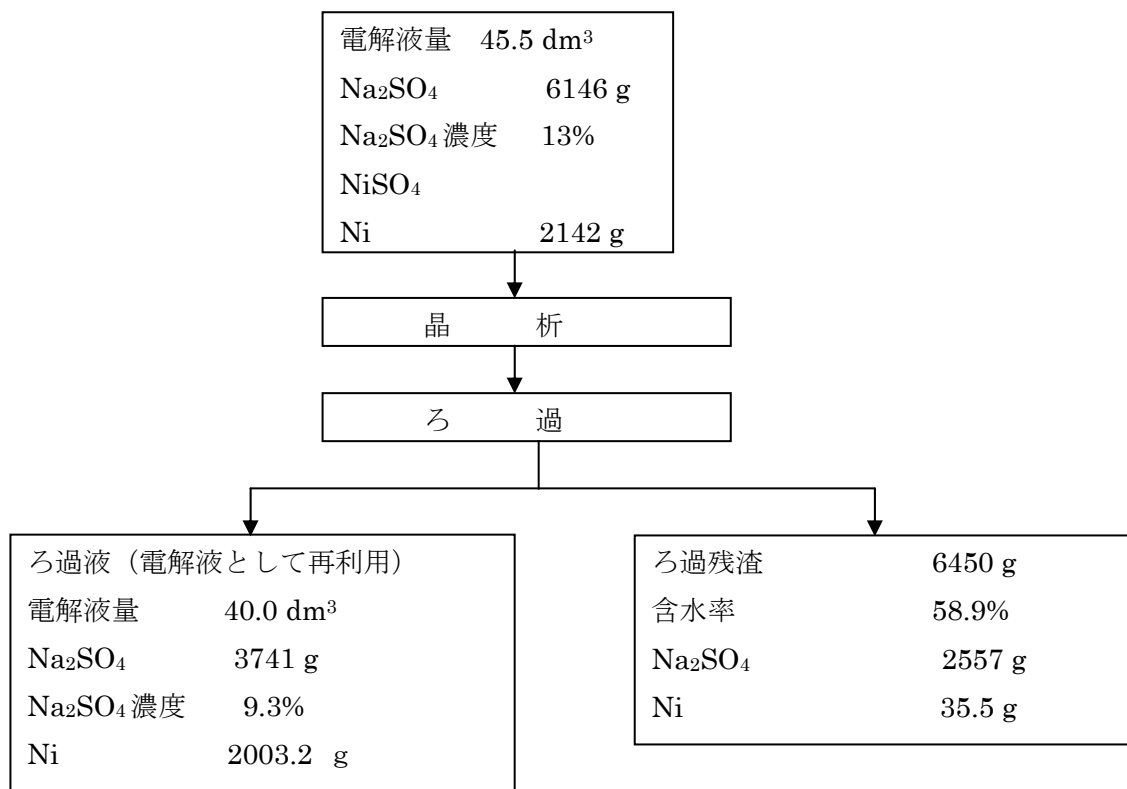
表Ⅲ.2.6.2.2-16 電解液組成

Ni	Na	SO ₄ ²⁻
mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³
42705	38197	130000

表Ⅲ.2.6.2.2-17 晶析結果

	Ni	Na	SO ₄ ²⁻	晶析後の電解液	晶析物 (湿潤)	晶析物 (乾物)	晶析物の含水率	晶析物 (乾物)中のNi
	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/dm ³	dm ³	g	g	%	mg/g
サンプル1 (攪拌)	47409	29446	140000	13.5	1720	693	59.7	5.74
サンプル2 (攪拌)	47050	27221	135000	13.6	1640	680	58.5	3.66
サンプル3 (攪拌なし)	50423	25144	130000	13.6	1850	757	59.1	4.94
合計	48294	27270	135000	40.7	5210	2130	59.1	4.78

表Ⅲ.2.6.2.2-17 よりマテリアルバランスを考えると図Ⅲ.2.6.2.2-21 なる。



図Ⅲ. 2. 6. 2. 2-21 Na₂SO₄の晶析マテリアルバランス

大型電解槽からの Na₂SO₄の取り出し

200 A/dm² で 50 dm² の陰極で 5 Hr 電解した場合、Ni の理論析出量は
 $1.0947 \text{ g} / A \cdot \text{Hr} \times 200 A \times 5 \text{ Hr} = 1094.7 \text{ g}$

Ni が 1094.7g 析出した時にできる芒硝 Na₂SO₄ は

$$\frac{1094.7 \text{ g}}{58.69 \text{ g/mol (Ni)}} \times 142 \text{ g/mol (Na}_2\text{SO}_4) = 2648 \text{ g}$$

そのときに必要な NaOH の理論値は

$$\frac{1094.7 \text{ g}}{58.69 \text{ g/mol (Ni)}} \times 40 \text{ g/mol (NaOH)} \times 2 = 1492.2 \text{ g}$$



25% NaOH の比重 1.27 なので必要な 25% NaOH の量は

$$1492.2 \text{ g} \times \frac{100}{25} \times \frac{1}{1.27 \text{ g/mL}} = 4699.8 \text{ mL}$$

冷却器の出力は 387 kcal/Hr で 45℃ から 0℃ に下げる場合の許容量は 387/45 =

MAX8.6 dm³/Hr である。

Na₂SO₄ の溶解度は 0℃で 45 g/dm³ (水の場合)、20℃で 190 g/dm³、30℃で 481 g/dm³。

晶析により Na₂SO₄ 濃度を 8%まで落とせると仮定する。X を最初の Na₂SO₄ 濃度とする

$$8.6 \text{ dm}^3 / \text{Hr} \times 5 \text{ Hr} \times (X - 8) \times 10 = 2648 \text{ g (Na}_2\text{SO}_4)$$

X=14.16%以上が晶析装置の許容範囲であることが分かった。

② -9. 処理原単位(湿潤金属水酸化物汚泥1トン当たり)及び収支

各社の汚泥処理実験で得られたデータを基に処理原単位を算出した。表Ⅲ.2.6.2.2-18 に示す。

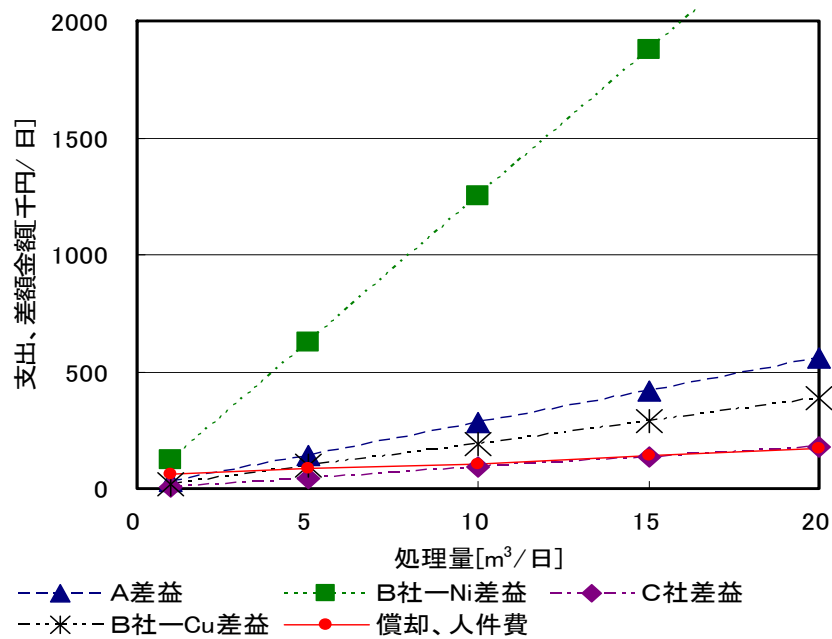
表Ⅲ.2.6.2.2-18 処理原単位

項目		単価	A社	B社-Ni系	C社	B社-Cu系	
支出	使用薬品費	35%HCl	20	12,265	6,577	9,125	6,784
		Ca(OH) ₂	22	2,679	1,437	1,993	1,482
		25%NaHS	35	3,928	11,665	1,601	8,322
		凝結剤	3000	1,310	3,472	579	2,422
		薬品代総計		20,182	23,150	13,298	19,010
	動力kw	解砕機		2.2	2.2	2.2	2.2
		送液機		2.2	2.2	2.2	2.2
		酸溶解攪拌機		3.7	3.7	3.7	3.7
		反応槽攪拌機		3.7	3.7	3.7	3.7
		脱水機		1.9	1.9	1.9	1.9
		定量ポンプ		1.2	1.2	1.2	1.2
		電解析出		166.4	494.2	12.8	22.9
		ボウ硝晶析		65.1	193.2	5.0	9.0
	総電力量	kW/m ³		181.3	509.1	27.7	37.8
	電力費	円/kW	15	2,720	7,636	415	567
総支出			22,902	30,786	13,713	19,463	
収入	汚泥削減費	円/kg	20	5,080	16,900	16,940	16,280
	Ni販売費	円/kg	1610	46,760	138,851	3,585	6,436
	Cu販売費	円/kg	240	0	0	2,653	15,885
	総収入			51,840	155,751	23,178	38,601
差益			28,938	124,965	9,466	19,138	

原価償却を5年とすると汚泥処理量と処理設備償却・人件費を一覧にすると表Ⅲ.2.6.2.2-19 となる。

表Ⅲ.2.6.2.2-19 設備費と人件費

処理量 トン/日	設備費 千円	人件費 千円/日	償却費 千円/日	支出 千円/日	A社	B社-Ni系	C社	B社-Cu系
1.0	70,000	20	40	60	28	125	9	19
5.0	110,000	20	63	83	140	625	45	96
10.0	150,000	20	86	106	280	1,250	90	193
15.0	190,000	30	109	139	420	1,875	135	289
20.0	230,000	40	131	171	560	2,500	180	385



図Ⅲ.2.6.2.2-22 1日の処理トン数と採算性

表Ⅲ.2.6.2.2-18、表Ⅲ.2.6.2.2-19、より一日に A 社汚泥は 2.6 トン、B 社 Ni 系汚泥は 0.5 トン、B 社 Cu 系汚泥は 3.9 トン、C 社汚泥は 16.4 トン処理で採算が合う。図示すると図Ⅲ.2.6.2.2-22 のようになる。A 社は汚泥削減率が 25%と低いにも拘わらず採算性がよい。

2.6.3 有害元素吸着除去技術開発

2.6.3.1 新規ほう素吸着プロセスの開発

2.6.3.1-1 ほう素吸着メカニズムの解明

(A) 成果の概要

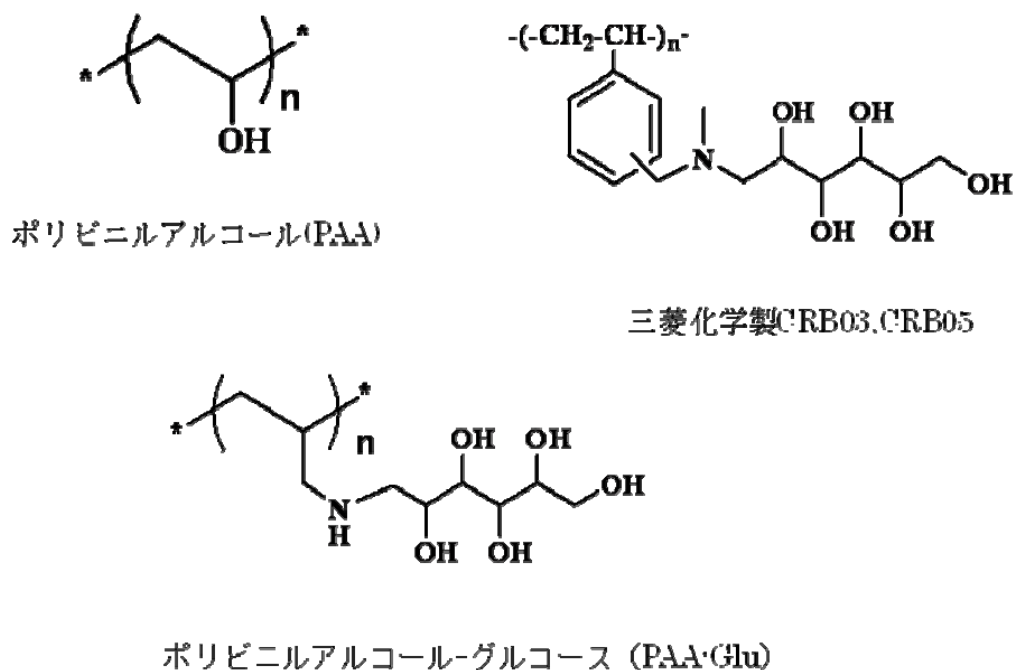
従来材料のほう素吸着量を 3 倍以上上回る吸着性能を持つ吸着剤の開発には、まず吸着メカニズムを解明し、従来材料の問題点を明らかにした上で新たな吸着剤を設計することが必要であると考えられた。市販されている種々の吸着剤および我々の合成した吸着剤を用いて得られた吸着等温線の比較から吸着メカニズムを解明し、求められる新規吸着剤の設計指針を得ることができた。

(B) 研究実施内容

市販のほう素吸着剤には *N*-メチルグルカミン基を導入した吸着剤が多く、またほう素は主にグルカミン基の水酸基に吸着するという研究報告があることから、我々はモデル吸着剤として水酸基を持つポリビニルアルコール、市販の吸着剤として三菱化学製 CRB03 及び CRB05、さらにポリアリルアミンに β -D-グルコースを導入した化合物(PAA-Glu)を合成し、これら 3 タイプの吸着剤を用いて吸着等温線を測定し、各々の水酸基数とほう素吸着量を比較した。比較にあたっては、吸着剤が有する水酸基数すなわち吸着サイトを考慮し、吸着サイト利用率という考え方を導入した。

(C) 実験の内容説明

使用した吸着剤の構造を図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-1 に示す。



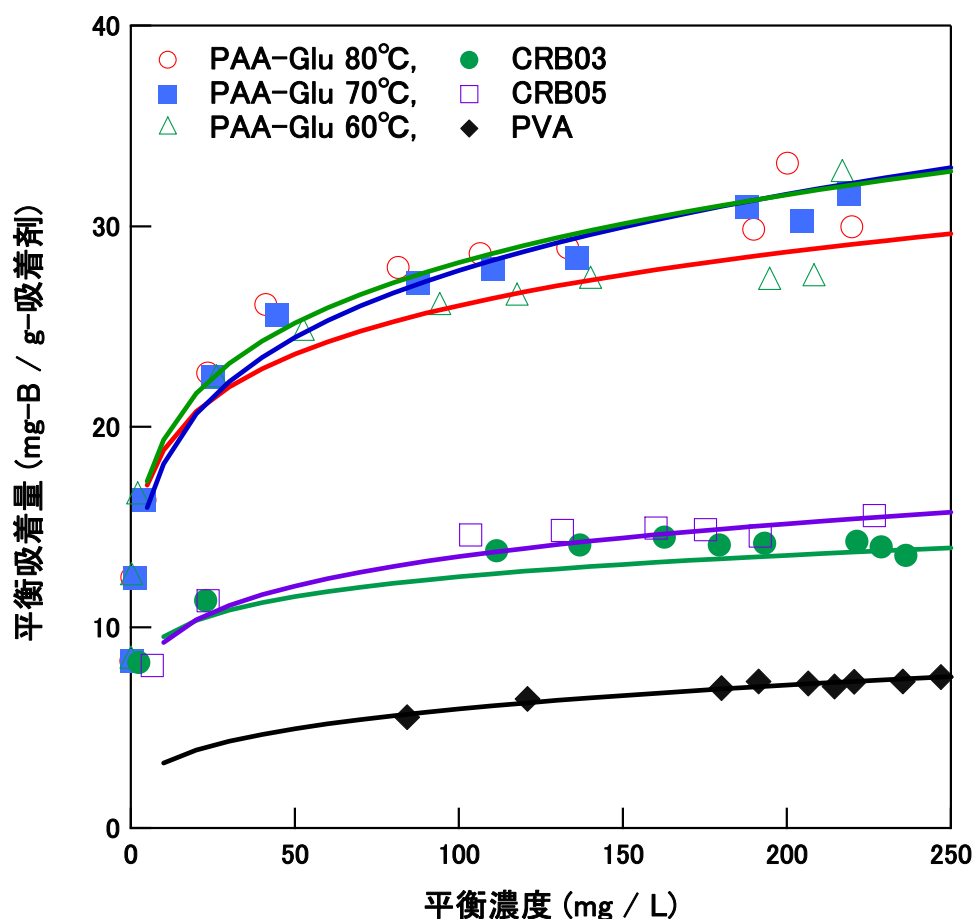
図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-1 ほう素吸着実験に用いた各種吸着剤

ポリビニルアルコールは重合度 $n=2000$ のものを用いた。PAA-Glu (ポリアリルアミン-グルコース) については、まずポリアリルアミン(PAA)を 1 mol/L の水酸化ナトリウムで中和した後、架橋剤の Ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)を添加してポリアリルアミンビーズを合成し、次に $\cdot\text{-D-}$ グルコースとジメチルアミンボランを添加し、還元アルキル化反応により最終生成物 PAA-Glu とした。

これらの吸着剤を所定量秤量し、ほう素模擬排水を加え、室温、24 時間の攪拌振とうにより、ほう素を吸着させた。吸着後の試料を濾過により濾別し、濾液中に残存しているほう素量を ICP-AES により分析した。ほう素の吸着は、水酸基が吸着サイトと考えられるため、実際に吸着した飽和吸着量と、すべての水酸基にほう素が吸着した場合の理論値との比を、吸着サイト利用率(Adsorption Site Availability: ASA)とし、評価指標として提案した。

(D)実験の結果

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-2 に、それぞれの吸着材の吸着等温線を、表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-1 にほう素吸着量と ASA の比較を示した。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-2 各種吸着剤によるほう素吸着等温線

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-1 吸着剤の違いによるほう素飽和吸着量と吸着サイト利用率 (ASA) の比較

Adsorbent	pH	The number of hydroxyl group (unit / g)	Theoretical equilibrium adsorbed amount (mg-B / g-adsorbent)	Experimental equilibrium adsorbed amount (mg-B / g-adsorbent)	ASA (%)
PVA(n=2000)	13	13.68×10^{21}	122.9	7.5	6.1
CRB 03	5	7.72×10^{21}	69.3	13.1	18.9
CRB 05	5	7.85×10^{21}	70.5	13.9	19.7
PAA-Glu(1)	7.5	8.85×10^{21}	79.4	21.9	27.6
PAA-Glu(2)	7.5	10.18×10^{21}	91.4	32.9	36.0
PAA-Glu(3)	7.5	10.24×10^{21}	91.9	32.7	35.6

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-1 のほう素吸着量、ASA 値、および図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-2 のほう素吸着量に見られるように、水酸基とほう素との親和性は、どの吸着剤も良好と考えられるが、特に PVA の場合の立体構造を考慮すると、含有する水酸基が有効に利用されていないと判断できる。また、ほう素選択吸着剤に良く利用されている *N*-メチルグルカミン基に特別なほう素親和力があるわけではなく、水酸基の立体的な位置による影響が大きいと考えられる。従って、ほう素吸着剤の開発には、ほう素がアクセス可能な水酸基を増加させること、およびほう素の結合に適した密度・立体構造を設計し吸着サイト利用率を上げることの 2 点が重要であることがわかった。

2.6.3.-2 新規ほう素吸着プロセスの開発

(A) 成果の概要

ほう素吸着剤の設計には、ほう素の吸着しやすい立体構造を保持した上で、吸着サイトである水酸基を増やすことが重要であると考えられたため、PAA-Glu の合成条件について検討した。PAA-Glu の合成には、PAA ビーズの作製と・D-グルコースの導入と言う 2 段階の反応を行う。そこで PAA ビーズ作製の際に架橋剤の量を変化させること、および・D-グルコースの導入温度を変えることの 2 点について最適化を行った。合成条件の最適化により、架橋剤の量を 20% とし、グルコースの導入温度を 60-80℃ としたときに、従来のほう素吸着剤の性能を 3 倍以上上回る吸着剤を合成することができた。

(B) 研究実施内容

PAA ビーズの作製は、水溶性である PAA を架橋剤によって高分子化することで得られる。PAA の架橋剤には Ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) を用い、まず初めに架橋度を 20-60% とすることで PAA ビーズの空隙率を変化させ、ほう素吸着サイトを持つ・D-グルコースの導入される量をコントロールした。次に・D-グルコースの導入量・ほう素の吸着量共に最も多かった架橋剤 20% の場合にしぼり、・D-グルコースの導入

温度を 30-150°C と変化させ、導入量を変化させた。ほう素吸着量と ASA 値を比較検討し、最適条件を決定した。

(C) 実験の内容説明

PAA の架橋反応と α -D-グルコースの導入反応を図 III. 2. 6. 3. 1-3 に示す。

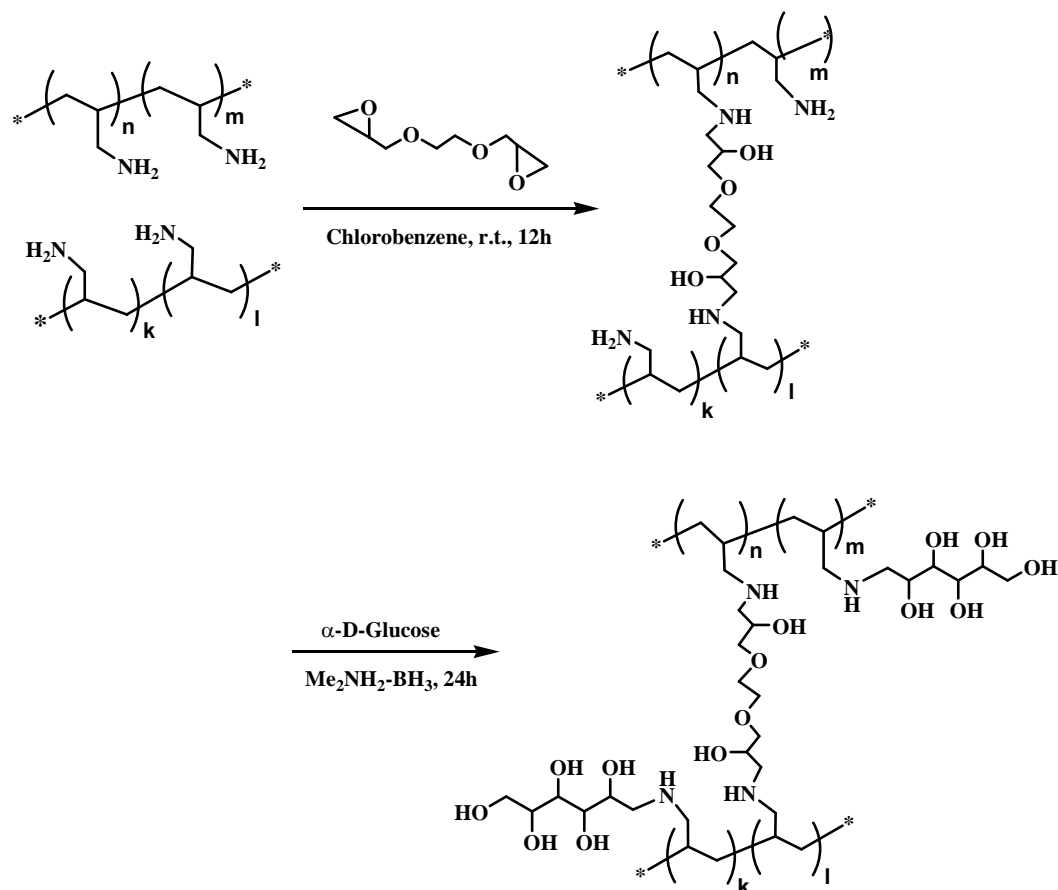
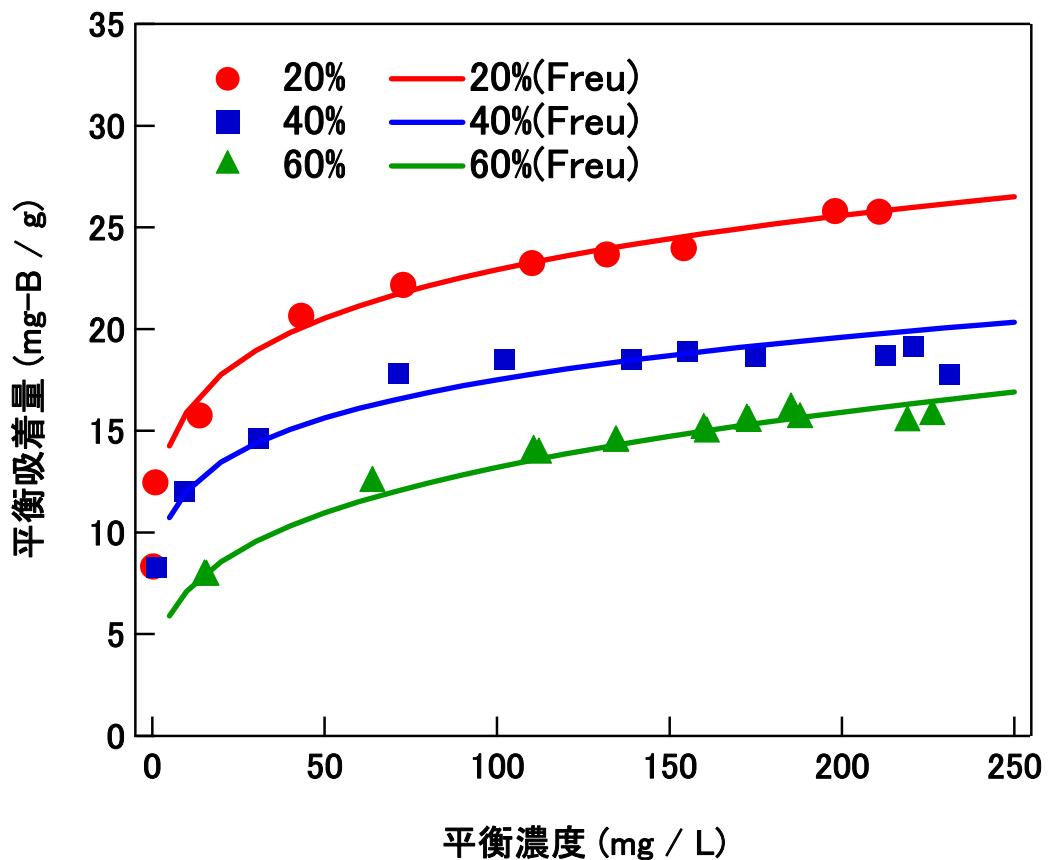


図 III. 2. 6. 3. 1-3 PAA の架橋反応とグルコースの導入反応

まず、架橋剤の EGDE を、PAA の総アミノ基の 20-60% 添加してポリアリルアミンビーズを合成し、グルコース導入温度を 30°C に固定して合成した PAA-Glu のほう素吸着特性を測定した。そのうち最もほう素吸着量が多かった架橋剤 20% においてグルコース導入温度を変化させた。その後、各種合成条件で合成した吸着剤を所定量秤量し、ほう素模擬排水を加え、室温、24 時間の攪拌振とうにより、ほう素を吸着させた。吸着後の試料を濾過により濾別し、濾液中に残存しているほう素量を ICP-AES により分析した。ASA 値についても比較検討した。

(D) 実験の結果

図 III. 2. 6. 3. 1-4 および表 III. 2. 6. 3. 1-2 に、EGDE による架橋度の影響を示した。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-4 EGDE による架橋度がほう素吸着量に及ぼす影響

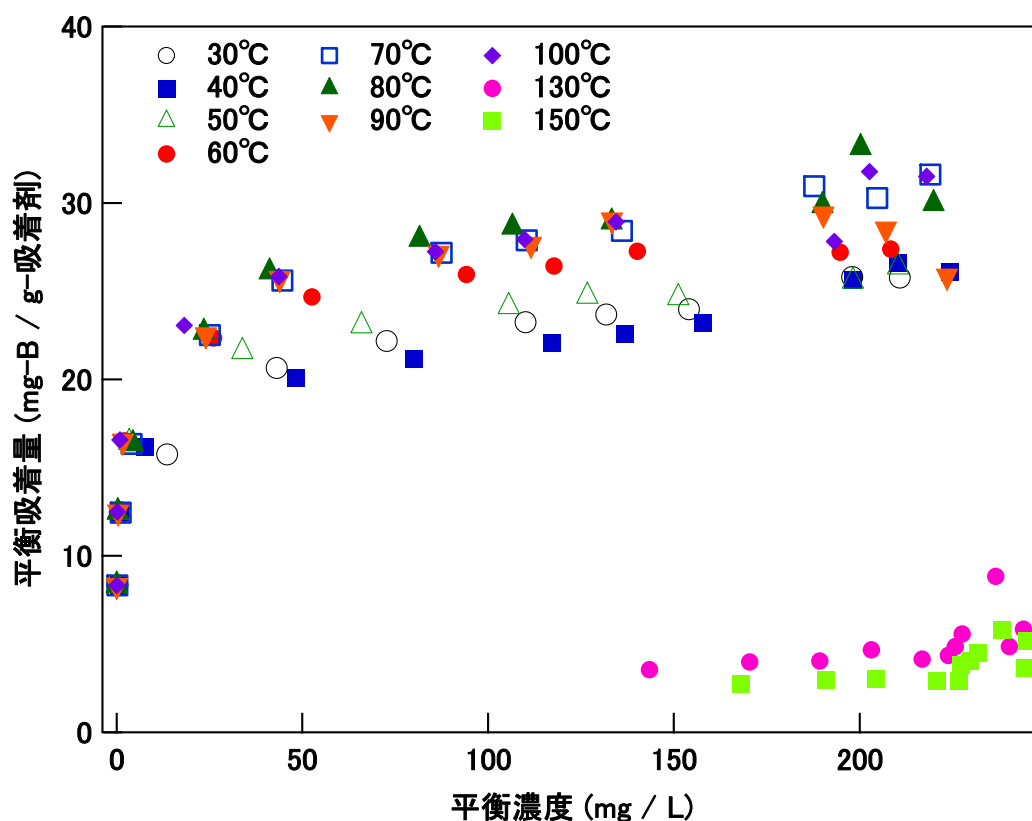
表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-2 EGDE による架橋度とほう素吸着量との関係

吸着剤	Freundlich constants		相関係数, R ²	理論上 OH基数 (unit/g)	理論 平衡吸着量 (mg-B/g)	実験からの 平衡吸着量 (mg-B/g)	ASA(%)
	k _f [(L/g)	1/n [-]					
20%架橋PAA-Glu	11.0410	0.1586	0.9755	8.586×10 ²¹	77.098	27.382	35.52
40%架橋PAA-Glu	8.2464	0.1634	0.9782	8.099×10 ²¹	72.725	20.328	27.95
60%架橋PAA-Glu	3.8220	0.2692	0.9842	4.014×10 ²¹	36.039	16.897	46.89

架橋度が増加するに従って、ほう素の吸着量が下がる結果が得られた。架橋度を増加させると PAA のアミノ基が多く消費され、ビーズの空隙率が減少し構造も剛直化するため吸着剤としてはハンドリングしやすい素材となるが、 α -D-グルコースの導入量がそれに従って減少することになり、結果的にほう素の吸着量が下がったと考えられる。架橋度を下げた方がグルコース導入量は増えるが、架橋度が低すぎるとビーズの形成に到らないため、最適な架橋度としては 20% であるとした。

次に架橋度を 20% で固定し、グルコース導入温度を変化させた結果およびほう素吸着量や ASA 値などをまとめたものを、それぞれ図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-5 および表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-3 に

示した。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-5 グルコース導入温度がほう素吸着量に及ぼす影響

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-3 グルコース導入温度とほう素吸着量との関係

PAA-Glu (架橋度-反応温度)	理論上OH基数 /g-吸着剤	理論平衡吸着量 (mg-B/g-吸着剤)	実験からの 平衡吸着量 (mg-B/g-吸着剤)	ASA(%)
20% - 30°C	8.586×10^{21}	77.098	27.382	35.52
20% - 40°C	9.566×10^{21}	85.895	26.040	30.32
20% - 50°C	9.609×10^{21}	86.284	27.666	32.06
20% - 60°C	8.846×10^{21}	79.428	30.164	37.98
20% - 70°C	10.177×10^{21}	91.380	32.919	36.02
20% - 80°C	12.776×10^{21}	91.937	32.762	35.64
20% - 90°C	10.552×10^{21}	94.751	32.345	34.14
20% - 100°C	10.842×10^{21}	97.354	32.669	33.56
20% - 130°C	13.579×10^{21}	121.924	5.268	4.32
20% - 150°C	14.063×10^{21}	126.271	4.292	3.40

グルコース導入温度を高くするとほう素の吸着量も多くなる傾向が見てとれたが、導入温度を 130℃以上とすると、明らかに他の吸着剤よりほう素吸着量が減少した。導入温度 100℃以上の場合、高温高圧にさらされることによって PAA のアミノ基が脱離し、グルコースと結合している N が減少することになるので、それに伴ってグルコース、つまり吸着サイトも極端に減少し、それが 5 mg-B/g-吸着剤という低い値につながったと考えられる。

また、グルコース導入温度 60-100℃において、ほう素吸着量は 30mg-B/g 以上（最大 33mg-B/g-吸着剤）を示している。グルコース導入温度が 80℃の場合には密度が 0.77 であったことから、単位体積あたりのほう素吸着量は 25g-B/L-吸着剤に達し、従来の 3 倍の吸着量（15g-B/L-吸着剤）という目標値を達成した。更に 60-80℃において ASA は、今回合成した吸着剤のなかで最高となる 35%以上を示した。以上より、PAA-Glu の最適なグルコース導入温度は、60-80℃であることがわかった。

2.6.3.1-3 ほう素吸着剤の改良

(A) 成果の概要

ほう素吸着剤の改良について以下の項目について条件検討を行った。

- ①出発物質の分子量(5,000、15,000、150,000)
- ②架橋剤の種類(グリセロールトリグリシジルエーテル・2,2-ビス 4-グリシジルオキシフェニルプロパン・エピクロロヒドリン・エピプロモヒドリン・フェニルグリシジルエーテル・2-エチルヘキシル-グリシジルエーテル)
- ③母剤ビーズの合成手順や合成条件
 - ③-1 試薬の投入順序・滴下速度・混合順序
 - ③-2 攪拌速度
 - ③-3 攪拌条件(スターラー・機械的羽根攪拌)
 - ③-4 スケールアップ(200mL・300mL・500mL・1L・2L)
 - ③-5 溶媒の選定(クロロベンゼン・ジメチルホルムアミド・ジメチルスルホキシド・ジメチルイミダリジノン・テトラヒドロフラン・N-メチルピロリドン)
 - ③-6 架橋温度(初期溶液温度ならびに昇温速度)

また、合成だけでなく実用化のための以下の確認を行った。

- ④繰り返し特性
- ⑤カラム式通水試験

上記合成条件検討において、まず影響がある因子とそうでない因子が混在していた。影響が確認された条件としては、例えば②架橋剤の種類、③合成手順、③-5 溶媒の種類であり、これらの検討から、最終的に求められる吸着剤を合成するにあたり、優先すべき条件検討の順位付けがまず必要であり、その後に系統的な検討が求められることが示唆された。合成条件検討以外の検討課題として④耐久性⑤実用化のためのカラム試験を行ったところ、

実験室スケールにおいては実用化に耐えられることを確認した。

(B) 研究実施内容

ほう素吸着剤の改良について、表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-4 に検討課題と方法をまとめた。

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-4 ほう素吸着剤の改良の検討課題と方法

	検討課題	検討方法	手段	詳細
			出発物質の分子量	5,000、15,000、150,000
1	膨潤抑制	合成条件変更	架橋剤の種類	<ul style="list-style-type: none"> グリセロールトリグリシジルエーテル 2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン エピクロロヒドリン エピプロモヒドリン フェニル-グリシジルエーテル 2-エチルヘキシル-グリシジルエーテル
			ビーズ合成手順	試薬の投入順序 滴下速度 混合順序
			ビーズ合成条件	<ul style="list-style-type: none"> 攪拌速度 攪拌条件(スターラー・機械的羽根攪拌) スケールアップ(200mL・300mL・500mL・1L・2L) 溶媒の選定(クロロベンゼン・ジメチルホルムアミド・ジメチルスルホキシド・ジメチルイミダリジン・テトラヒドロフラン・N-メチルピロリドン) 架橋温度(初期溶液温度ならびに昇温速度)
2	耐久性確認	繰り返し特性	繰り返し試験	吸着→溶離→再生の繰り返し試験
3	実用性確認	カラム式通水試験	カラム式通水試験	

検討課題は3つとした。

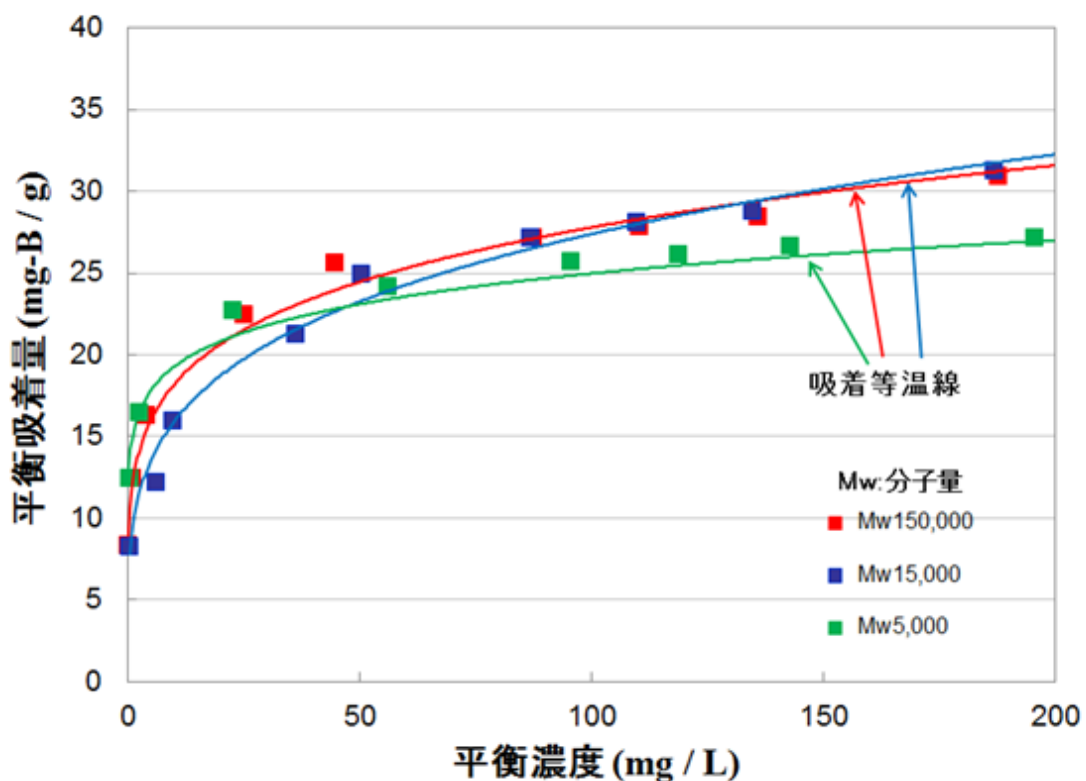
- ①膨潤の抑制に対しては、合成条件を変更する方法で検討し、表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-12 に上げたようにPAA ビーズの原料であるPAAの分子量や架橋剤の種類、ビーズの合成手順などを検討した。
- ②耐久性の確認は、ほう素吸着→溶離→再生の繰り返し試験を行った。①と②はバッチ式試験(吸着等温線による平衡ほう素吸着量測定)により評価した。
- ③実用化の確認は、バッチ式試験ではなく、実際の使用と同じカラム通水試験を行いほう素吸着量を測定した。

(C) 実験の内容説明

平成 24 年度は、ほう素吸着剤の合成条件のうち、吸着剤母剤の出発物質であるポリアリルアミン(PAA)の分子量と、ビーズ化するための架橋剤の種類を変え、膨潤を抑制する方法を探索した。また耐久性を確認するために吸着→溶離→再生のバッチ式試験を3回以上行い、繰り返し使用で性能が低下しないことを確認した。平成 25 年度は、別の架橋剤を用いた吸着剤を新たに合成し、その内エピクロロヒドリンを架橋剤とした新規吸着剤を用いたカラム試験を行い、流通式における実験室レベルでの耐久性も確認した。

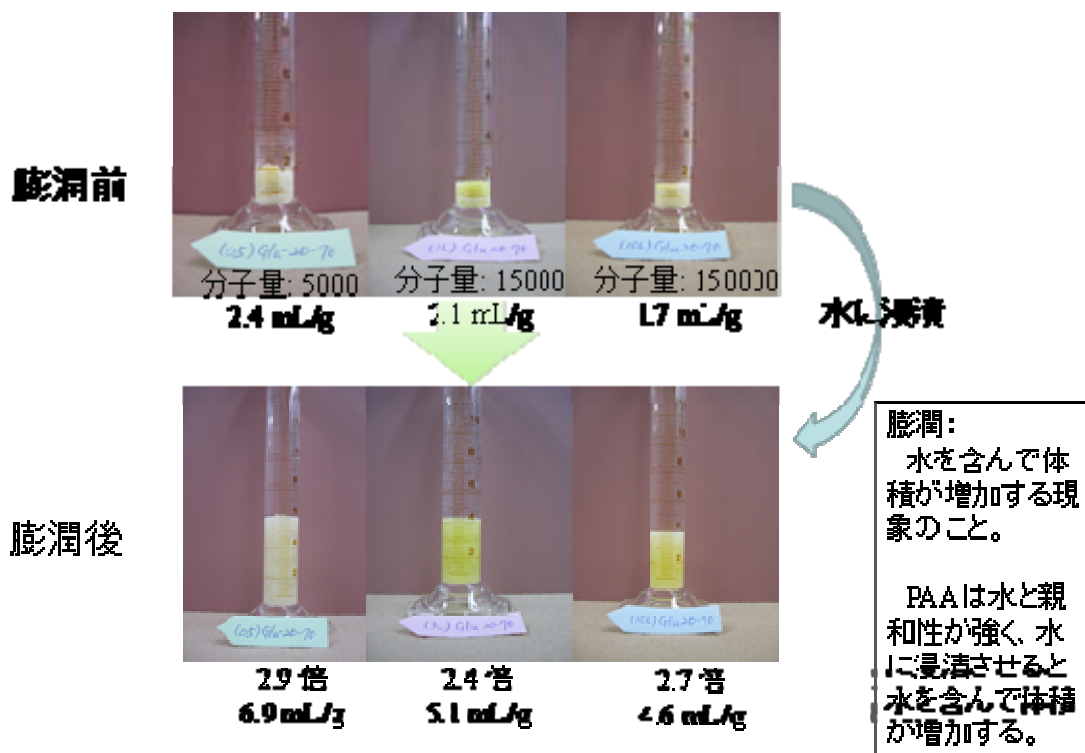
(D) 実験の結果

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-6 に出発物質の分子量が最終的に合成した吸着剤のほう素吸着量に及ぼす影響を示した。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-6. PAA(ポリアリルアミン)の分子量の違いによるほう素吸着剤の吸着等温線

PAAの分子量を、5,000、15,000、150,000の3種類とし、その他の合成条件を統一(架橋度20%、グルコース導入温度60°C)して吸着剤を合成した後、吸着等温線の測定と膨潤を調べた。吸着等温線の測定には250ppmのほう素溶液を用い、25°C、125rpmで24時間攪拌振とうを行い、吸着剤に吸着させた後のほう素溶液濃度とほう素吸着量との関係をプロットした。図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-65の吸着等温線が示すように、出発物質の分子量が異なることは吸着等温線にはあまり影響を及ぼさないことが確認された。その膨潤は図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-7のようになり、膨潤前・膨潤後ともに、分子量が大きいほど体積が小さい傾向が得られた。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-7. 吸着剤母剤 PAA(ポリアリルアミン)の分子量が膨潤に及ぼす影響

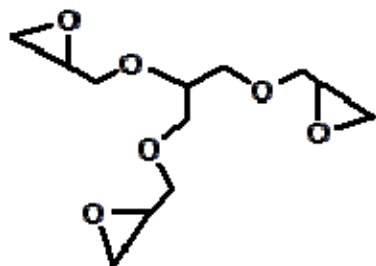
図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-6 に示した吸着等温線は単位質量あたりの吸着等温線であり、単位質量あたりで得られるほう素吸着量が、出発物質の分子量に依存しないことが確認できる。この剤を水に浸漬させると剤の母剤であるポリアリルアミンが水と親和性が強く、水を含んで体積が膨張する。この現象を膨潤と呼び、湿潤体積÷乾燥体積を膨潤率と定義した。当初の計画においては、この膨潤率（図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-7 における各 2.9、2.4、2.7 の値）を目標値として掲げていたが、実用化の際には湿潤体積（図Ⅲ. 2.6.3.1-7 における各 6.9、5.1、4.6 の値）を用いて評価する。従って、図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-7 の結果から吸着剤を合成する際の出発物質の分子量が大きいほど、湿潤体積が小さい結果が得られたため、単位湿潤体積あたりのほう素吸着量は、出発物質の分子量が大きいほど吸着量も大きくなることがわかった。従って、これ以降の検討には分子量

150000 の PAA 水溶液を出発物質として用いることとした。

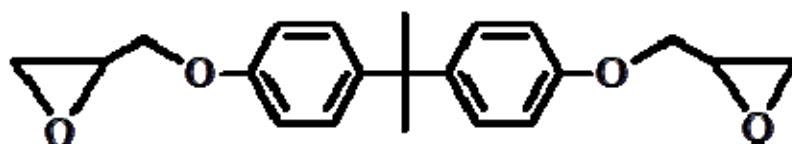
次の検討として、膨潤を抑えるためには母剤ビーズ中の PAA の構造が動きにくいことが重要だと考え、図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-8 に示す 2 種類の架橋剤を用いて PAA ビーズの合成を試みた。

- ①グリセロールトリグリシジルエーテル（反応基であるエポキシ基の数が 3 つ）
- ②2, 2-ビス 4-グリシジルオキシフェニルプロパン（ビスフェノールと略。エポキ

シ基は2つであるがベンゼン環を持ち分子の動きに制限のあるもの)



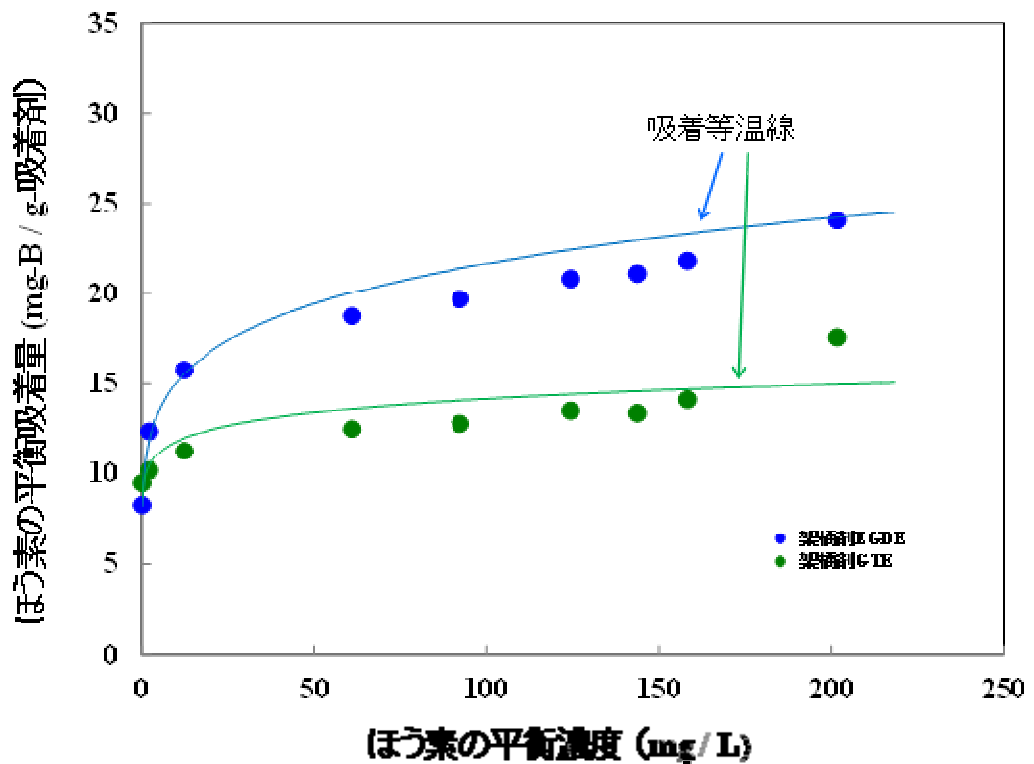
① グリセロールトリグリシジルエーテル: Glycerol triglycidyl ether, GTE



② 2,2-ビス 4-グリシジルオキシフェニルプロパン: 2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)propane
(ビスフェノール)

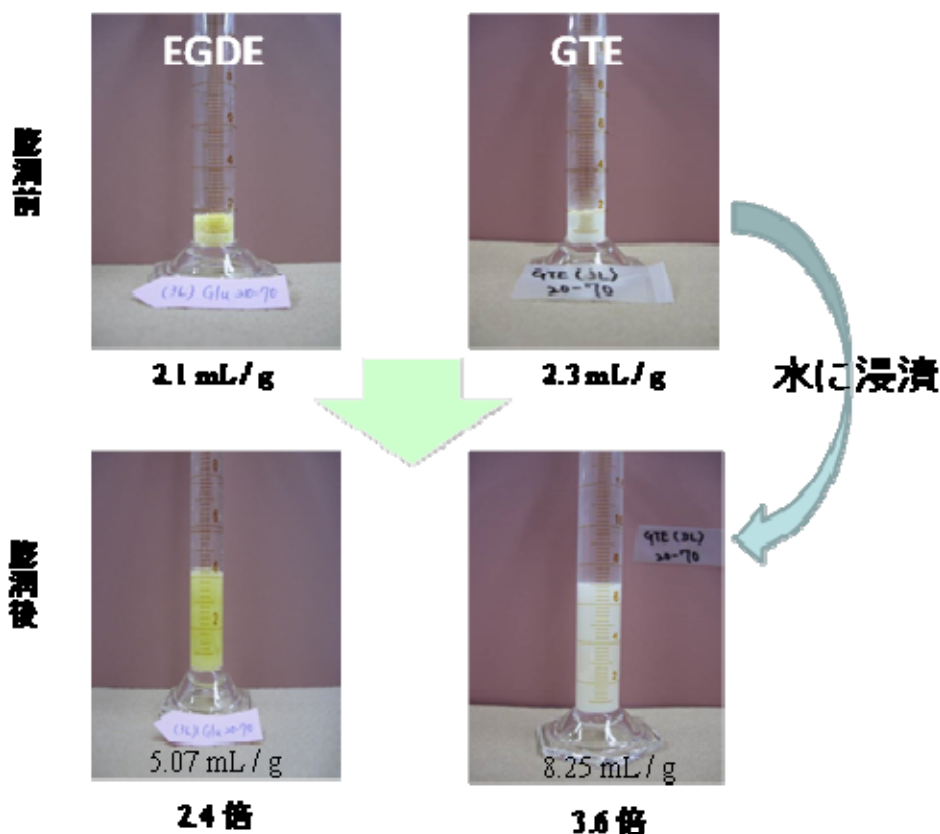
図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-8. 用いた架橋剤の構造

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-9 に①グリセロールトリグリシジルエーテル(GTE)を架橋剤として用いてポリアリルアミンビーズを合成し、グルコースを導入した吸着剤のほう素吸着等温線を示した。比較のために、これまで用いてきた架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDE)を用いた場合の吸着剤の吸着等温線も示した。吸着等温線の測定には 250ppm のほう素溶液を用い、25°C、125rpm で 24 時間攪拌振とうを行い、吸着剤に吸着させた後のほう素溶液濃度とほう素吸着量との関係をプロットした。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-9. グリセロールトリグリシジルエーテル(GTE)を架橋剤とした
ほう素吸着剤の吸着等温線

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-9 の縦軸は単位質量あたりのほう素吸着量であり、新たな架橋剤 GTE を用いた場合のほう素吸着量は、これまで用いて来た EGDE と比較すると低下した。しかしながら膨潤を抑える可能性があるために新しい架橋剤を検討したことから、膨潤が抑えられていれば、湿潤体積あたりに換算した際に、これまでのほう素吸着性能を上回る可能性がある。従って、乾燥した吸着剤を水に浸漬させ、膨潤した後の体積を測定した。その結果を図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-10 に示す。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-10. 架橋剤の種類が膨潤に及ぼす影響

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-10 に示したように、架橋剤としてこれまで用いてきた EGDE を用いた方が GTE を用いた場合より膨潤しない結果が得られ、また図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-9 からわかるように吸着量も高かった。この図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-9 および図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-10 の結果は、架橋反応を行った後のグルコース導入反応を 70℃とした場合の結果であるが、合成温度を 60℃、80℃に変えてもその傾向は変わらなかった。また同じ湿潤状態（水に浸漬し、水中で流動できる状態）で転倒混和した際の比較においても、架橋剤に EGDE を用いた方が GTE を用いた場合より沈降時間が早く、実用向きと思われた。

そこで①の架橋剤である GTE は今後検討しないこととし、次の検討として②2, 2-ビス 4-グリシジルオキシフェニルプロパン(以下ビスフェノール)を架橋剤とした合成を試みた。架橋剤をビスフェノールに変更したところ、例えば架橋反応の温度や架橋時間が異なること、また溶剤の種類を変えるとポリアリルアミンや架橋剤の溶解度が変化すること、溶媒の沸点によって反応温度に制限が出ること、など検討すべき合成条件が多くなり、剤の合成そのものができなくなった。架橋剤を EGDE からビスフェノールに変えた際に検討した合成条件と、剤が得られたか否かの結果を表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-5 にまとめ、ビスフェノールを架橋剤に用いた際に何らかの固形物が

得られた場合には、その得られた物質の画像を図Ⅲ.2.6.3.1-11 に示した。また表Ⅲ.2.6.3.1-5 の合成条件検討とは別に、合成の際に生じた問題点も列挙した。

表Ⅲ.2.6.3.1-5. 新架橋剤を用いた吸着剤合成条件と合成結果

サンプル名	原料種類と容積比(%)		中和(%)	架橋剤と架橋度		架橋剤投入条件	溶媒種類	Beads状態	合成温度(°C)	吸着時B溶液濃度(ppm)	50ppm粉和吸着量(B/L-Wet)	膨率ml-wet/ml-dry	換算係数ml-wet/g-dry	結果		画像
	10L	3L		EGDE	ビスフェノール									モノが得られたか否か	備考	
1	5.4			20		室温、溶媒前に流し込み(2.5分)	クロロベンゼン		60	250	6.6		4.2	△	細かい粉状	
2	5.1			20		室温、溶媒前に流し込み(2.5分)	クロロベンゼン		60	250	4.5		5.5	△	細かい粉状	
3			70	60			クロロベンゼン		60			3.0	6.5	○	粉に近い粒	
4		○	30	20			クロロベンゼン		70							
5		○	30	20			クロロベンゼン		70					○	粒と粉	
6	2.9		30	20		室温、溶媒前に流し込み(2.5分)	クロロベンゼン	不揃いな粒状	70			2.6	6.0	△	細かい粉状	
7	○		30	20		室温、溶媒前に流し込み(2.5分)	クロロベンゼン	粒と粉状	70					△	細かい粉状	
8	○		60	50			クロロベンゼン							○	白い固形物と粉	
9	○		60	50			クロロベンゼン	白い粉と固形							Beads止まり	
10	2.3		60	50		室温、溶媒前に流し込み(2.5分)	クロロベンゼン	不揃いな固形	70			1.7	3.9	○	粒と粉	
11	1.9		30	20		冷却、溶媒後に流し込み	クロロベンゼン	不揃いな粒状						×	Beadsでの懸濁実験のみ	
12	1.4		30	30		冷却、溶媒後に流し込み	クロロベンゼン	粒と粉状	60			2.3	4.4	○	黄色い粒と粉	
13	1.4		30	40		冷却、溶媒後に流し込み	クロロベンゼン	細かい粒状	60					○	黄色い粒と粉	
14	1.9		30	40		冷却、溶媒後に流し込み	クロロベンゼン	球形の粒状	60			2.3	4.4	○	Beads状と粉	
15	2.8		30	40		冷却、溶媒後に流し込み	クロロベンゼン	球形の粒状	60							
16	1.3		30	40		冷却、溶媒後に滴下	クロロベンゼン	大小不揃いな粒状	60			1.9	5.0	○	粒と粉	
17	1.5		30	40		冷却、溶媒後に滴下	クロロベンゼン	細かい球状の粒	60			2.2	4.8	△	粒と粉	
18	3.0		40		20+20	室温、滴下	クロロベンゼン	乳白色のゲル状						×	固まらず廃棄	a
19	3.0		40		40	室温、溶媒で溶解後流し込み	クロロベンゼン	白くサクサクした固形物	60	25	4.7	2.0	4.9	○	カチカチの固形物 MeOH	b
20	2.8		30		20	室温、溶媒で溶解後流し込み	クロロベンゼン	カチカチの黄色い塊	60			2.6	7.2	○	形状、色の不揃いな粒	c
21	3.2		40		30	室温、溶媒で溶解後流し込み	クロロベンゼン	乳白色系の不揃いな粒	60			1.3	7.1	○	粉と白い固形物	d
22	2.9		40		30	室温、溶媒で溶解後流し込み	DMSO	半透明のドロドロ状						×	溶媒が析けず廃棄	e
23	3.0		40		40	室温、溶媒で溶解後流し込み	クロロベンゼン	白いカサカサの塊	60	25	2.9	2.0	6.5	○	白い固形物と粉	f
24		○	30		20		クロロベンゼン	温度を変え架橋剤を追加したが固まらず廃棄						×	グルテンのような泡状	g
25		○	50		40	滴下	クロロベンゼン	白いクリームのような塊	60			1.3	5.9	○	白い粉と固形物	h
26		○	30		20	滴下	クロロベンゼン		60					×	カマキリの卵の様に、HClで溶けた	i
27		○	40		30	滴下	クロロベンゼン	白い	60					○	真っ白い粉水洗いのみ	j
28		○	30		20	滴下	クロロベンゼン							△	ドロドロの塊	
29	○		40		30	滴下	DMI(ジメチルイミダゾリウム)	×						×	ゼリー状	k
30	○		50		40	滴下	クロロベンゼン							△	サンプル19再現性	l
31	○		40		30	滴下	THF(テトラヒドロフラン)	液体がたたかいた感じ	70					×	合成できたがHClで反応が起きた	m
32	○		40		30	滴下	NMP(N-メチルピロリドン)	PAAs溶解せず						×	黄色い固形で溶媒除去中膨れた	n
33	○		40		30	滴下	DMF(ジメチルホルムアミド)	PAAs溶解せず						×		o
34	○		40※		*40HCl増計算	室温、溶媒で溶解後流し込み	DMSO	赤茶色に茶色するも固まらず						×	中和は増量で計算、のち追加	

表Ⅲ.2.6.3.1-5 の合成パラメータと、それに対応する表Ⅲ.2.6.3.1-4 (添付資料 1-18 記載) の検討課題との関係を次に示す。

・原料種類と容積比(%)

原料種類 10L と 3L は PAA の分子量を示し、容積比は合成に用いたナスプラスコの容積と原料である PAA の容積との比を%で表した。

分子量 10L と 3L は、表 1 検討課題の 1、膨潤抑制にかかわる実験条件のうちの手段「出発物質の分子量」に相当し、詳細にある 150000 と 15000 に各々相当する。

容積比は検討課題 1、膨潤抑制の手段「ビーズ合成条件」に関するもので、スケールアップに相当する。例えば 300mL 容積のナスフラスコを用い、30mL の PAA 水溶液を用いた場合の容積比(%)は 10%となり、同じ容積の PAA 原料を用いた場合でも 500mL 容積のナスフラスコを用いた場合には、容積比 6%となる。これは容積比が異なることにより、攪拌の度合いが変わると考えたため変化させたパラメータである。

- 中和

ビーズの原料である PAA 水溶液は、その組成であるアミノ基(-NH₂)が非常に反応性が高く、通常は安定のために塩酸塩の形で供給されるのが常であるため、PAA 水溶液を反応に使用する際には、塩酸塩を中和する必要がある。平成 21 年度～平成 23 年度の委託事業においては、架橋度を変化させた PAA ビーズ合成条件の検討を行ったが、例えば 20%架橋の PAA 合成では 30%の塩酸塩形 PAA 水溶液を中和した後に、架橋反応を行っていた。この中和の割合によって、アミノ基の反応性が異なると考えられたため、合成時の判断により中和の度合いを変化させた。ただし、試薬投入後、密閉系で反応を行っているため、pH 測定などは行っておらず、反応液が酸性領域であるのかアルカリ領域で反応させているのかは未確認。

- 架橋剤と架橋度

表Ⅲ.2.6.3.1-5 には、2 種類の架橋剤(EGDE とビスフェノール)についての検討結果を示した。

表Ⅲ.2.6.3.1-4、膨潤抑制の検討課題のうち、「架橋剤の種類」に相当する。他の架橋剤の検討結果は、図Ⅲ.2.6.3.1-9 および表Ⅲ.2.6.3.1-6 に示した。膨潤抑制のために条件検討を行ったが、使える剤の合成には至らなかったため、多くの条件検討において、ほう素吸着量の測定は未測定。

- 架橋剤投入条件

表Ⅲ.2.6.3.1-4 の検討課題の膨潤抑制のうち、ビーズ合成手順の「試薬の投入順序」「滴下速度」「混合順序」ならびにビーズ合成条件の「架橋温度」に相当する。架橋反応は架橋 剤が出発物質である PAA 水溶液に投入された時点で開始されると考えられるが、例えばサンプル 1 の「室温、溶媒前に流し込み」の場合の合成条件は、室温にて架橋剤を投入し、その後、溶媒を投入することを意味している。

この場合の架橋温度は室温である。架橋反応は低温では進行しにくいと考えられるため、架橋反応が進行する前に溶媒を投入し、エマルジョンを安定的に形成させ、その後架橋反応を進行させてビーズ形状を形成しようと考えた。その後、架橋反応をより遅くするために氷で冷やす、あるいは架橋剤をエマルジョン形成後に滴下するなど、架橋反応の速度を制御する試みで、各々の条件検討を行った。

- 溶媒種類

ビーズ合成の際のエマルジョン形成における溶媒の選定で、これまでクロロベンゼンを用いて行っていたが、エマルジョンの形成に溶媒も関係すると考えて、異なる溶媒について検討を行った。結果的にはクロロベンゼン以外に適した溶媒は、本検討結果からは見つからなかった。

- Beads 状態

この項目は、架橋反応により得られたビーズの状態を表したもので、グルコース導入前の状態を示す。この段階で固形物が得られている条件については、引き続きグルコース導入反応を行い、グルコース導入前後の形状変化を確認できる。ビーズ合成条件を検討した結果ビーズが形成されなかった場合は、グルコース導入反応は未実施。

- 合成温度

この場合の温度は、架橋反応の温度ではなく、グルコース導入反応の温度である。グルコース導入反応は水系であるため、100℃までの条件検討が可能であるが、平成 21 年度～平成 23 年度の委託事業において、60℃～80℃が最も良い結果が得られていたこと、また条件の比較のために、主に 60℃と 70℃で行った。

- 吸着時 B 濃度

ほう素吸着量を測定した際のほう素濃度。ほう素平衡吸着量は、高濃度の測定ほど高い値が出る傾向があるため、他のデータとの比較のために濃度を記載した。

- 50ppm 飽和吸着量 g-B / L-Wet

50ppm におけるほう素飽和吸着量。ほう素吸着等温線（縦軸：ほう素吸着量、横軸：ほう素濃度）における横軸 50ppm のときの縦軸の値。L-Wet は膨潤後の湿潤体積あたり。

- 膨潤率 ml-wet / ml-dry

当初の実施計画で目標値としていた値。乾燥している剤が水に浸漬させると水を

含んで体積が増加する、その乾燥体積あたりの湿潤体積。

- 換算係数 ml-wet / g-dry

乾燥重量あたりの湿潤体積。この値が良い程、実用向きと言える。

- 結果

上記各々のパラメータを変化させた際に、固形物が得られたか否かの判断。備考には素の形状などの詳細を記した。またその画像を a から o に示した。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-11. 架橋剤をビスフェノールとした場合の得られた剤の画像一覧

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-11 は、表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-5 の画像 a から o に対応する画像で、架橋剤にビスフェノールを用いた条件検討において、サンプル 18 から 33（ただしサンプル 28 を除く）に対応する。各々の詳細を下記に示す。

画像 a：サンプル 18 に対応する画像。架橋剤をビスフェノールにする際、これまで用いて来た合成条件と同じ化学量論比で反応を試みたが、架橋度 20% では反応が進まなかったため、40% に増量し、さらに加温したが、乳白色のゲル状のまま固形物は得られなかった。

画像 b：サンプル 19 に対応する画像。ビーズ合成において、サンプル 18 の再現のために、架橋剤をあらかじめ 40% とした。サンプル 18 は架橋剤の添加を 2 回行ったが、サンプル 19 は 1 回で行った。サンプル 19 の場合にはサンプル 18 と異なり、架橋反応後で白くサクサクした固形物が得られたため、引き続き、60℃においてグルコース導入反応を行った。

これまでの吸着剤合成においては、グルコース導入反応後、水で洗浄し、メタノール置換を行った後、真空乾燥させていたため、同じ手順で剤の合成を行った。しかしながら、水で洗浄した際には固くなかった剤が、メタノール置換後、カチカチに固まり、その後水に分散させても元の形状には戻らなかった。画像はメタノール乾燥後、真空乾燥させたものを示した。

画像 c：サンプル 20 に対応する画像。サンプル 19 でメタノール乾燥後の性状が変化したことから、サンプル 20 については水洗浄のみで乾燥することとした。架橋反応後の形状は、サンプル 19 と異なりカチカチで黄色い塊が得られたが、これをそのままグルコース導入反応を行ったところカチカチの状態にはならず、形状・色の不揃いな粒が得られた。この剤はメタノール乾燥しておらず、メタノール乾燥した際にサンプル 19 と同じ形状・色などになるか否かは未確認。

画像 d：サンプル 21 に対応する画像。サンプル 18 から 20 で形成したビーズの状態、グルコース導入後のサンプル性状が異なったため、サンプル 20 より架橋度を上げて再度ビーズ合成を試みた。ビーズの形状はサンプル 19 と 20 の中間のような、色は乳白色で形が不揃いの固形物が得られた。これにグルコース導入反応を行ったところ、黄色い粉状のサンプルと白色の粒が得られた。換算係数が大きかったため、ほう素吸着量は未測定。

画像 e：サンプル 22 に対応する画像。溶媒を、これまで用いてきたクロロベンゼン

からジメチルスルホキシド(DMSO)へと変更した際のビーズが得られなかった画像。架橋反応が進行せず、そのままの状態ではエバポレータで溶媒の除去を試みたが、半透明のドロドロ状態のまま溶媒を抜くことができなかった。

画像 f：サンプル 23 に対応する画像。サンプル 19（画像 b）の再試行。画像 b はメタノール乾燥後のカチカチの状態であるが、水洗浄のみであれば形状が異なることから、再度同条件で合成を試みた。ビーズの状態はサンプル 19 とほぼ同じで、軽い白色の粉が得られた。これにグルコース導入反応を行い、水洗浄した後の画像が画像 f である。白い粉状のサンプルと白い塊が生じた。このほう素吸着量を測定したところ、換算係数がサンプル 19 より高くなり、従って湿潤体積あたりのほう素吸着量は低くなった。

画像 g：サンプル 24 に対応する画像。時系列的にはサンプル 18 より前、架橋度 20% において架橋反応の条件検討を行った際の画像。架橋剤を徐々に加え、架橋反応の温度も上げてみたが、固形物は得られず、グルテンの様なネバネバした状態のまま固まらなかった。

画像 h：サンプル 25 に対応する画像。架橋度 40% で反応することが確認できたため、出発物質のポリアリルアミン塩酸塩水溶液を、これまでの 40% 中和から 50% 中和に変更し、架橋反応を試みた。架橋反応後は白色のクリーム状のサンプルが得られたが、そのままグルコース導入反応を行ったところ、最終的には白い粉末と粒状のものが得られた。換算係数（乾燥質量に対する湿潤体積）が高かったため、ほう素吸着量は未測定。

画像 i：サンプル 26 に対応する画像。架橋度 20%、中和を 30% 中和とし、架橋反応を試みた。架橋反応後は、サンプル 25 のようにクリーム状になり、そのままグルコース導入反応を行ったところ、カマキリの卵のような泡状のふわふわしたものが得られた。これを洗浄する際、まず塩酸を用いて洗浄するが、その際に溶解し、固形物を得られなかった。塩酸で溶けた状態の画像が画像 i に相当する。

画像 j：サンプル 27 に対応する画像。架橋度を 30%、中和を 40% とし、架橋反応を試みた。グルコース導入後のサンプルも白色粉末が得られた。この後、別な合成に取りかかったためほう素吸着量は未測定。

画像 k：サンプル 29 に対応する画像。溶媒を DMI(ジメチルイミダリジノン)を用い、架橋反応を試みた。ビーズ合成の段階でゼリー状になり、沝過して得たものを真空乾燥したところシャーレ（ペトリ皿）に固着した状態となり、その後水に浸漬させても元に戻らなかったため、グルコース導入反応には至らなかった。

画像 l：サンプル 30 に対応する画像。サンプル 19 の再現性の確認。ただし、架橋度 40%に対し中和は 50%とした。

画像 m：サンプル 31 に対応する画像。架橋反応の溶媒に THF(テトラヒドロフラン)を用いた。架橋反応においては反応の確認はできず、エバポレータで溶媒を除去したところ、ただ液体が蒸発したような状態となり、固形物は得られなかったが、水を加えて溶けなければグルコース導入反応を行うこととした。画像 m は水を加えた状態。この段階でサンプルが溶けなかったため、グルコース導入反応を行った。グルコース導入反応後、固形物を分離し、塩酸で洗浄する段階で沝過ができなくなった。塩酸との間で何らかの反応が起きた模様。

画像 n：サンプル 32 に対応する画像。溶媒として NMP(N-メチルピロリドン)を用いた。溶媒を入れた際に水溶液中に溶けていたポリアリルアミンが溶解せずに析出してきた。その後架橋剤を入れたが、ポリアリルアミンが固形物となっており、反応しているか否かは確認できなかった。エバポレータで溶媒除去したところ、黄色いゴム状の物が得られた。画像は、ゴム状の中にある溶媒が蒸発し、ふくれている状態を撮影したところ。

画像 o：サンプル 33 に対応する画像。溶媒として DMF (ジメチルホルムアミド)を用いた。溶媒を入れた際に水溶液中に溶けていたポリアリルアミンが溶解せずに析出した。その後、架橋剤を投入したが、架橋反応が進行したが否かは確認できなかった。その後、エバポレータで溶媒除去した際の画像が画像 o である。ナスフラスコの底に、黄色い固形物がこびりついたような状態となり、次の反応は行わなかった。

以上記したように、架橋剤の変更において、検討した架橋剤では性能の向上が期待できず、表Ⅲ.2.6.3.1-5 には記載していないが、合成反応の際に、以下のような多くの問題点が出てきた。

①架橋剤の粘度が高く、正確に秤量できない。粘度を測定していないが水飴よりも粘りがあり、従って目標とする秤量値を得ることが困難。例えば 5.0g の秤量を行

いたい場合に試薬が滴にならず、下一桁の 0 の値を合わせられない。密度から換算して容量で測り取る場合でも、ピペットの壁に試薬が残るため、正確な計量が困難。

②選定した架橋剤の反応性が低い。つまり高い反応温度・長い反応時間を要し、溶媒の選定が必要。(例えば THF では高温での反応不可。)

表Ⅲ.2.6.3.1-5 には記していないが、クロロベンゼンを用いた際に 100℃、120℃と昇温し、さらに 24hr 以上反応させてみたが、良好な固形物は得られていない。

③架橋反応温度が不明なため、室温・80℃・100℃と徐々に温度を上げた結果、反応時間が 24hr 以上の長時間となった。(反応時間・温度の両方が関係したため再現性は未確認。)

④ポリアリルアミンが溶媒に不溶。架橋反応が界面のみでの反応になり、不均一反応となる。結果として元素分析の値が一定値を取らず架橋反応を確認不能。元素分析結果で 1%以上の誤差が生じたため値の信頼性は乏しい。

⑤ポリアリルアミンがゴム状に固化し(画像 n)、粉碎が困難。ゴム状であるため、合成剤内部に溶媒や架橋剤などが混入し、生成物を得るための留去に多いときには 2 日間以上の多くの時間を要した。

⑥未反応の架橋剤が残存し、除去工程が必要。架橋剤が残っている証拠を示すのは困難であるが架橋反応が進行していないことから、架橋剤は残存すると考えられる。

⑦生成物中に溶剤が取り込まれていて、除去するのが困難。洗浄工程が必要。(画像 n)

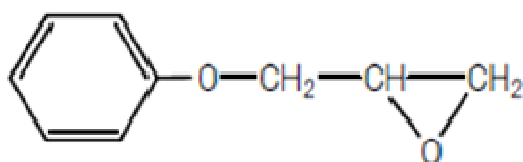
これら多くの問題点が生じたこと、検討してきた架橋剤に対して架橋反応の条件検討に多くの時間がかかる見込みが生じたことを踏まえ、別の架橋剤を検討することとし、ポリアリルアミン合成特許「特表 2008-533272」を基に、界面活性剤: Span85、架橋剤: エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等、分散剤: トルエンを用いて合成することとした。ポリアリルアミン合成特許を用いることで、新たな架橋剤の探索をせずに、目的のポリアリルアミンビーズを得られると判断した。ただし、最終的な

ほう素吸着剤を合成する為には、グルコース導入反応などのほう素吸着に関わる官能基の導入が不可欠であり、新規ほう素吸着剤の合成に至った際には、改めて物質特許を取得する必要がある。

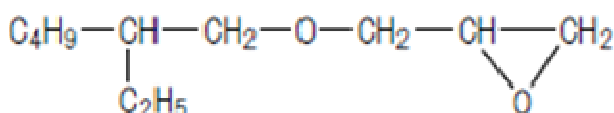
図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-12 に用いた架橋剤と、表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-6 に合成条件と得られた剤の結果をまとめた。



①エピクロロヒドリン



②フェニルグリシジルエーテル



② 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-12. 新たに用いた架橋剤の構造

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-6. エピクロロヒドリン等を新架橋剤として用いた吸着剤合成結果

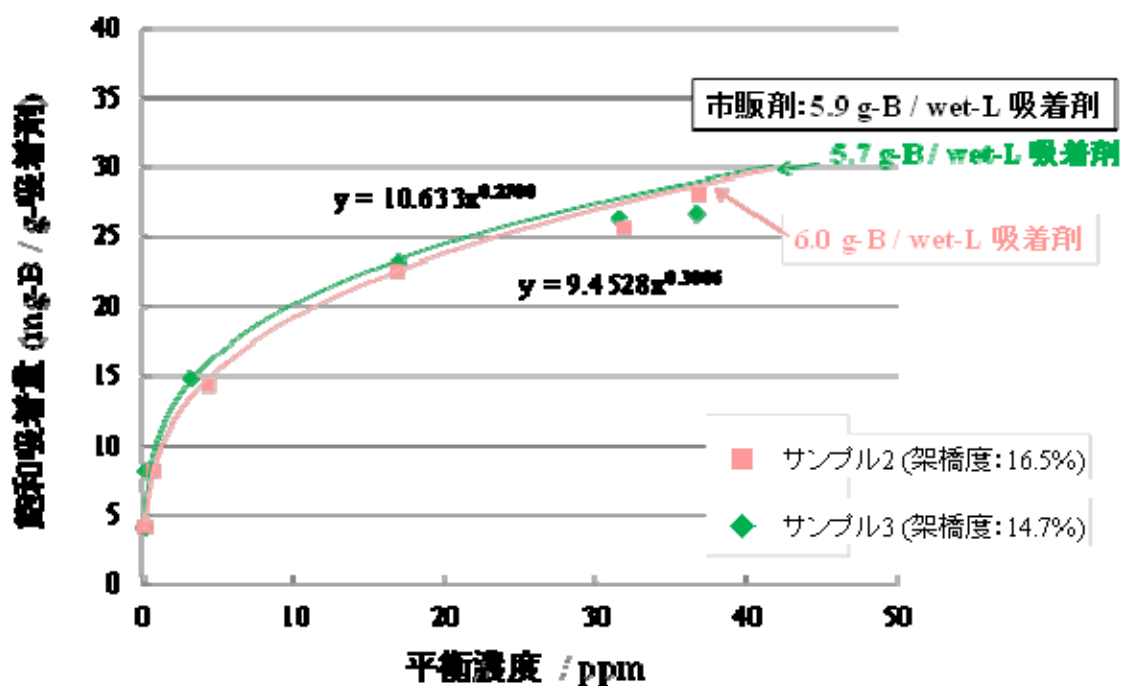
サンプル名	原料種類と 容積比(%) 10L	中和 (%)	架橋剤				架橋剤投入条件	溶媒種類	PAIに 対する 溶媒量	架橋 温度 (°C)	架橋 時間 (hr)	Beads状態	Glk投 入量 (%)	合成 温度 (°C)	合成 時間 (hr)	50ppm飽和 吸着量 e- B/L-Wet	膨潤 率	換算係 数 ml- wet/g- dry	結果	
			エピ クロ ロ	エピ プロ ロモ	エピ EH-N	エピ P													モノが得ら れたか否か	備考
市販剤																5.9	1.3	2.8		
1	○	67	15				溶媒にSpan85を 1.2ml投入	トルエン	8	60	3	すぐ含水する が、乾燥状態 はほぼ近い固 形物	60	24	5.7	3.1	5.6	○	硬めで赤色の固形物 乳鉢粉碎	
2	○	67	15				Span85を1.8ml投入	トルエン	8	60	3		60	24	6.0	2.9	5.3	○	サンプル1と形状と吸着が ほぼ同じ	
3	○	67	15				Span85をサンプル 1と当量比投入	トルエン	8	60	3	白い固形物、影 響が大きい	60	24					○	
4	○	67	20				Span85をサンプル 1と当量比投入	トルエン	8	60	3	わずかに黄色い 固形物	60	24					○	
7	○	67	15					トルエン	8	60	3	黄色く透明なゲル状の塊							×	
8	○	67		15				トルエン	8	60	3	黄色く透明なゲル状の塊							×	
9	○	67		24				トルエン	8	60	3	細かいBeads状 の固形物	100	60	24	4	2.9	6	○	
10	○	67			13			トルエン	8	60	3	半透明のトロ口状の液ですべてろ紙(9C)を通過							×	
11	○	67				15		トルエン	8	60	3	固らず、まっ白い液状							×	
12	○	67		15				トルエン	8	60	3	細かいBeads状 の固形物	100	60	24	4.5	2.7	5.7	○	

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-6 から、エピクロロヒドリンを架橋剤として用いた場合にほう素吸着量が高い結果が得られた。

図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-13 に、架橋剤にエピクロロヒドリンを用いて合成した吸着剤のほう素吸着等温線を示す。ビーズ合成（架橋反応）において、ポリアリルア

ミン合成特許「特表 2008-533272」の製法であるエピクロロヒドリンを架橋剤として用いたものが、これまで合成してきた吸着剤のうちで最も湿潤体積が小さくなり、湿潤体積あたりのほう素吸着量も図Ⅲ.2.6.3.1-13 に示したとおり、市販剤とほぼ同じ吸着量となった。

エピクロロヒドリンを架橋剤に用いて合成したPAA beadsを母剤とした
グルコース導入型ほう素吸着剤のほう素吸着等温線



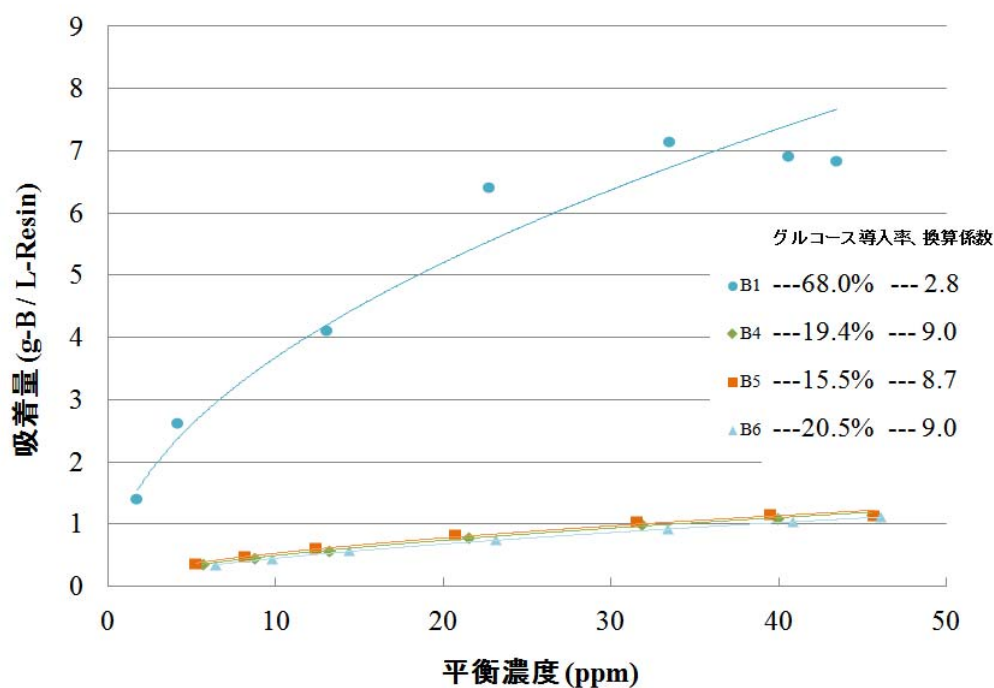
図Ⅲ.2.6.3.1-13. 産総研で合成したPAA(エピクロロヒドリン架橋)を原料としたほう素吸着剤の吸着等温線

これまで架橋剤の種類を含めた種々の反応条件（攪拌速度・スケール・反応温度など）を変えた検討してきたが、上記の結果を受けて以降、エピクロロヒドリンを架橋剤に用いたビーズ 6 種を用いグルコース導入反応を行い、ほう素吸着特性を測定した結果を表Ⅲ.2.6.3.1-7 と図Ⅲ.2.6.3.1-14 に示す。また図Ⅲ.2.6.3.1-15 に最終的なビーズ形状も併せて示した。

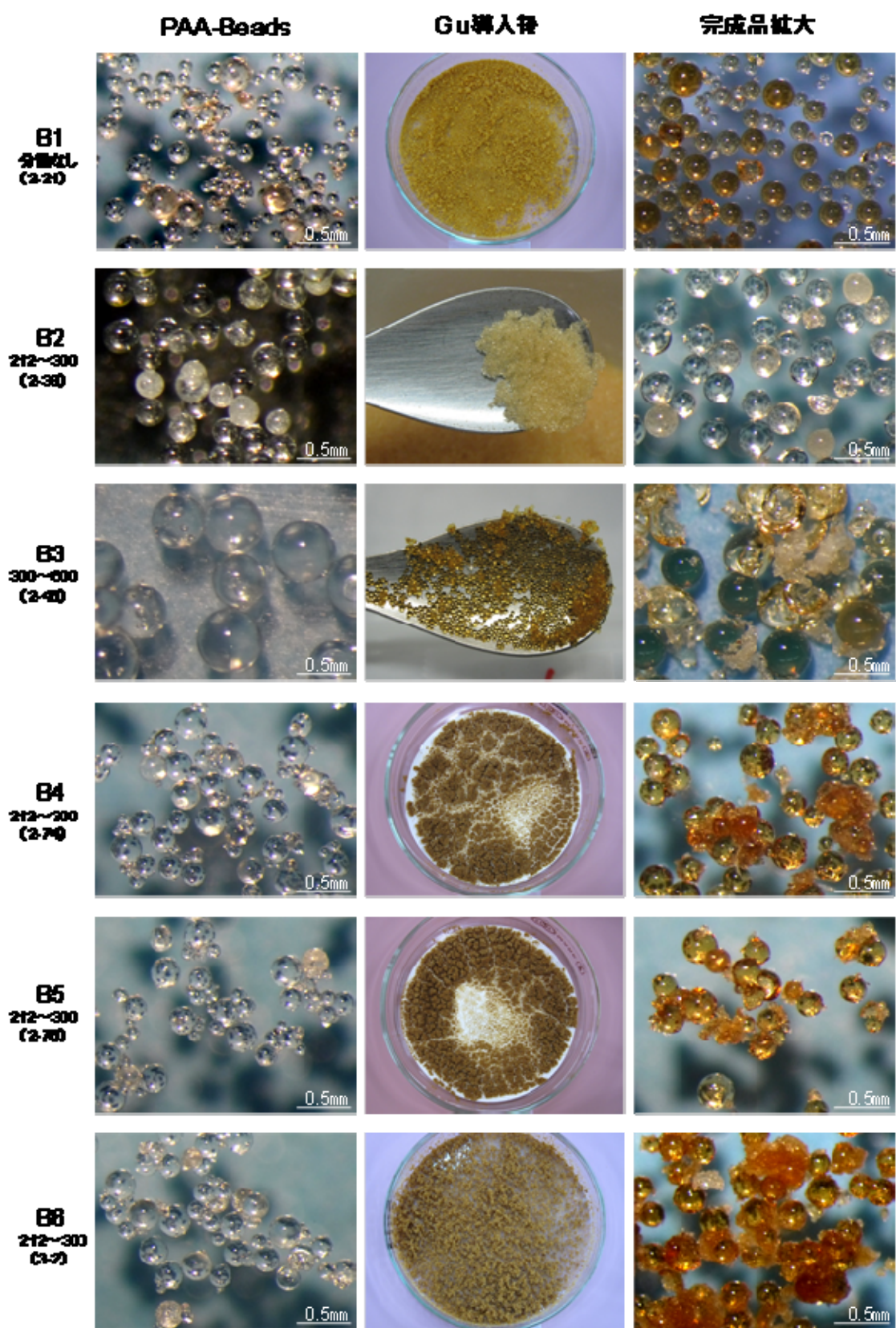
表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-7. PAA ビーズを出発物質としたほう素吸着剤の特性

母剤 ビーズ	架橋度 (%)	粒径(μm)	膨潤率(ml- wet/ml-dry)	換算係数 (ml- wet/g-dry)	Glucose量 (%)	50ppm飽和吸着量 (g-B / wet-L-吸着剤)
市販剤			1.3	2.8	-	5.9
B-1	19.5		1.8	2.8	68.0	8.2
B-2	66.1	~212	2.1	3.2	-	-
		212~300	2.2	2.9	15.7	4.4
		300~600	2.3	3.4	-	-
B-3	23.9	~212	3.7	6.6	-	1.3
		212~300	4.3	7.1	-	1.4
		300~600	3.7	6.3	19.3	1.7
		600~	3.7	7.2	-	1.5
B-4	26.9		4.8	9.0	19.4	1.3
B-5	31.2		4.7	8.7	15.5	1.3
B-6	30.7		4.5	9.0	20.5	1.2

表Ⅲ. 2. 6. 3. 1-7 および図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-14 の結果により、グルコース導入量が高いと膨潤率が低くほう素吸着量が多い傾向があり、B-1 の膨潤率は目標の 2 倍を下回る 1.8 で市販剤の同程度となった。バッチ式の平衡吸着量も 8.2g/wet-L 吸着剤となり、市販剤よりもほう素吸着量の多いほう素吸着剤を得ることができた。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-14. PAA ビーズを出発物質としたほう素吸着剤の吸着等温線



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-15. 出発物質である PAA ビーズとグルコース導入後の吸着剤形状

図Ⅲ.2.6.3.1-15 の吸着剤形状は、表Ⅲ.2.6.3.1-7 にある母剤ビーズ 6 種、B-1～B-6 に対応しており、

- ・左列「PAA-Beads」は、反応前のビーズ。
- ・中央列「Glu 導入後」は、グルコース導入後の吸着剤。
- ・右列「完成品拡大」は、中央列「Glu 導入後」を拡大したもので、グルコース導入後の吸着剤の形状を示す。

B-1 は分級しておらず、粒径バラツキがあるが、B-2～B6 については反応前に数種類のふるいを用いて分級しており、例えば図Ⅲ.2.6.3.1-15 中 B-2 の下部にある数値 212～300 は剤の粒径が 212～300 μm の範囲にあることを示す。

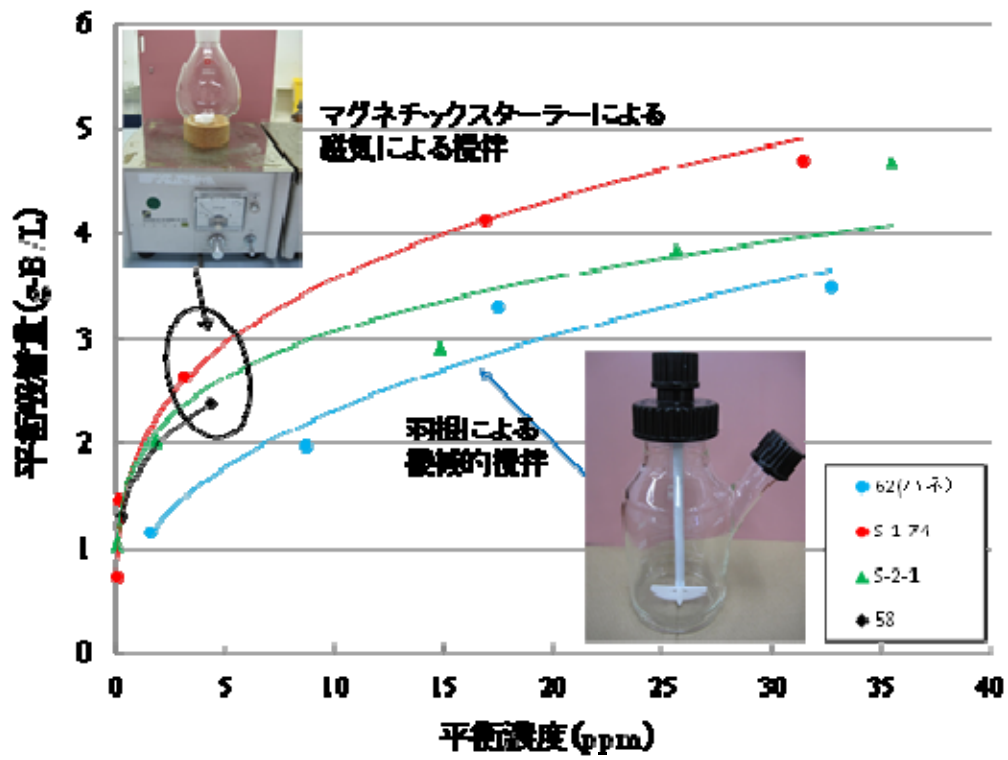
左列の母剤ビーズと、右列の完成剤を比較すると、母剤として B-3 を用いた場合に最も粒が破壊されているように見える。図Ⅲ.2.6.3.1-15 に示した B-3 は、他と比較して大きい母剤を用いており、母剤ビーズを大きくすると逆に完成剤が破壊されやすくなると考えられる。また B-2 は他と比較して色が白く、ビーズの破壊も見られない。B-2 の架橋度は表Ⅲ.2.6.3.1-7 から 66.1%であり他の剤と比較して 2 倍以上高いため、最も破壊されにくく、グルコース導入反応の進行も妨げられたと思われる。6 種類の中で最も吸着量が高かったのは B-1 を用いた剤であり、グルコース導入率が高く膨潤率は低くなったが、その要因を架橋度とビーズ形状だけから判断・特定するには至らなかった。

これまでの検討において架橋剤をエピクロロヒドリンに固定したビーズ合成において、母剤の形状がビーズ状であり且つグルコース導入量が多い場合に、膨潤が抑えられた剤が合成されていることが確認できた。そこでビーズ形状を有する PAA 母剤を合成するため攪拌条件のみを変えた PAA ビーズ合成の検討を行った。

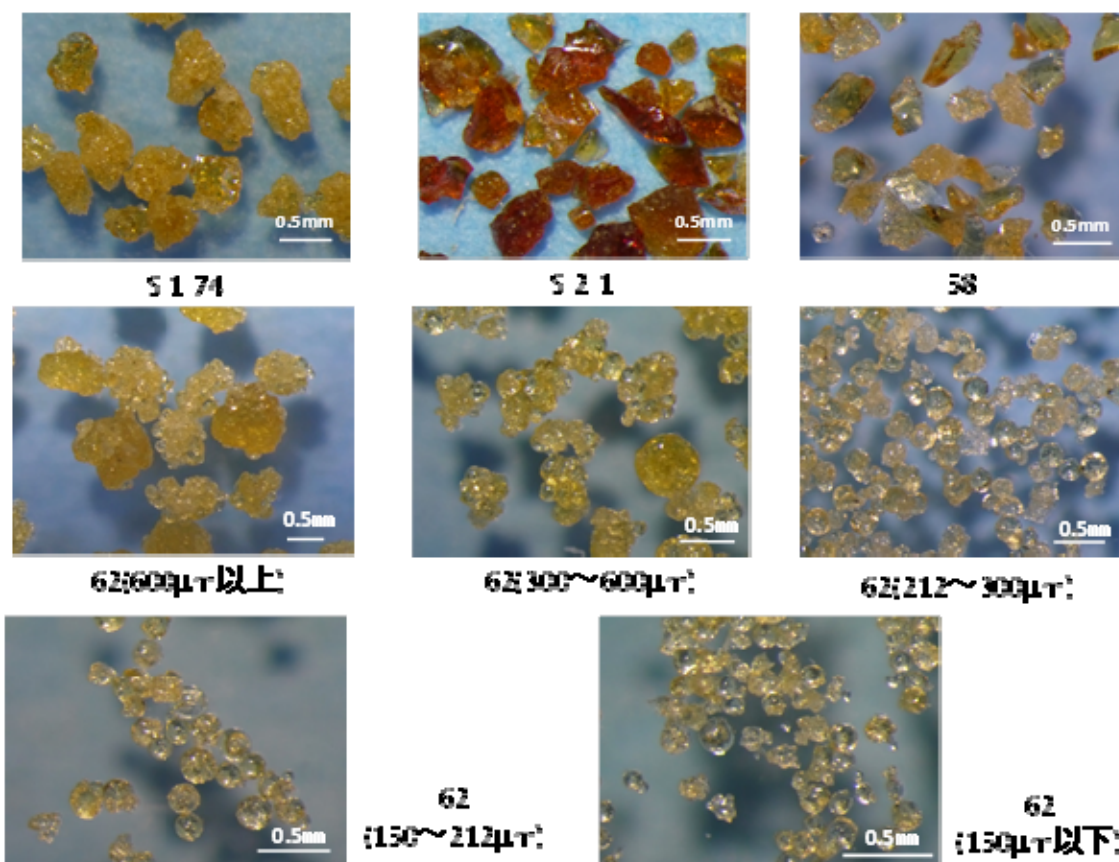
次の表Ⅲ.2.6.3.1-8 に合成条件を、得られた吸着剤のほう素吸着等温線を図Ⅲ.2.6.3.1-16 に示した。また、得られた剤の形状も図Ⅲ.2.6.3.1-17 に併せて示した。

表Ⅲ.2.6.3.1-8. PAA ビーズ合成の条件

サンプル名	原料(€) PAA-10L	中和 (%)	架橋剤(%) エピクロロ	界面活性 (溶媒比%) SPN85	架橋 温度 (°C)	架橋 時間 (hr)	Glu (%)	ジメチ ルアミ ン(%)	合成 温度 (°C)	換算係数 ml- wet/g-dry	膨潤率 ml- wet/ml- dry	50ppm 吸着量 g-B/L- Wet	結果 モノが得られ たか否か(€)
S-1-74	37.14	67	15	1	60	3	52.46	51.26	60	5.6	3.1	5.7	○(17.0)
S-2-1	7.45	67	15	1	60	3	53.0	50.0	60	3.9	2.3	4.7	○(2.3)
58	7.46	67	15	1	60	3	52.59	49.52	80	6.3	3.5	4.1	○(3.0)
62	37.35	67	15	1	60	3	52.67	50.04	80	6.9	3.6	4.3	○(17.2)



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-16. 攪拌の違いによるほう素吸着剤の吸着等温線



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-17. 攪拌の違いが得られる PAA ビーズの形状に及ぼす影響

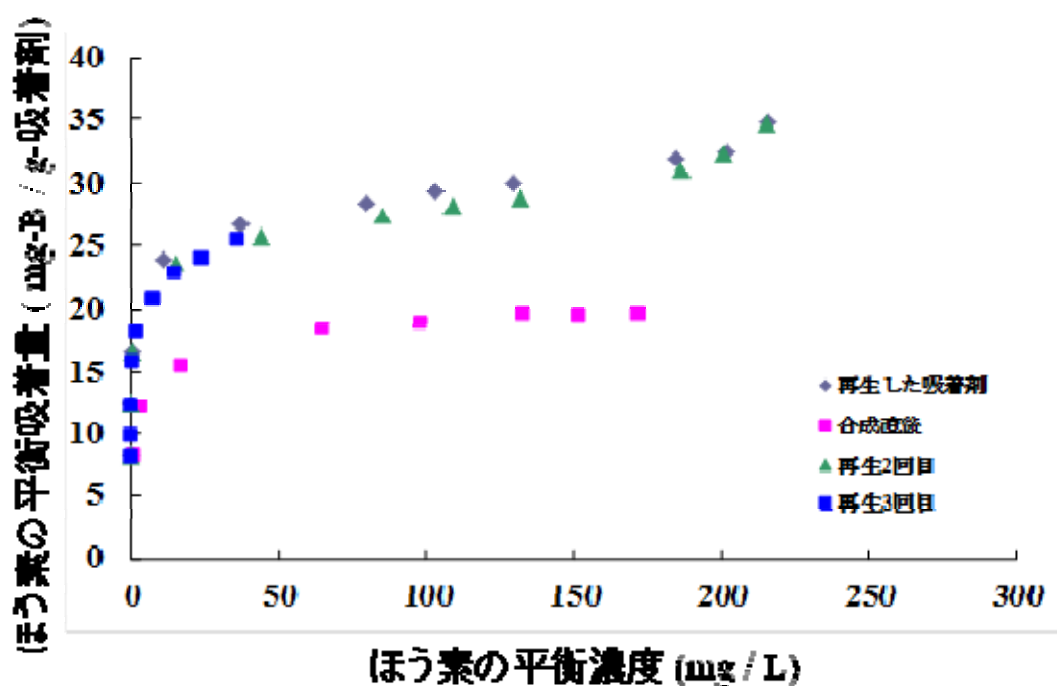
図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-17 から、サンプル 62 の羽根攪拌によって、球状のビーズが合成できていることが観察された。図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-17 のサンプル 62 は、羽根攪拌の剤を分級した画像であるが、基本的な剤の大きさはほぼ等しく、凝集の度合いによって二次粒子の大きさが異なっていると思われる。

このように羽根による機械的攪拌により、ビーズ形状を有した PAA が合成可能である結果が得られた。しかしながら図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-16 から得られた結果から、最終的なほう素吸着特性には、グルコース導入率と膨潤が密接に関連しており、未だ安定して目的とする剤が安定して合成できていない。これまでの検討結果から目的とする剤の設計指針を確立できたと考えているが、剤を安定して合成するためには、さらなる検討が必要と思われる。

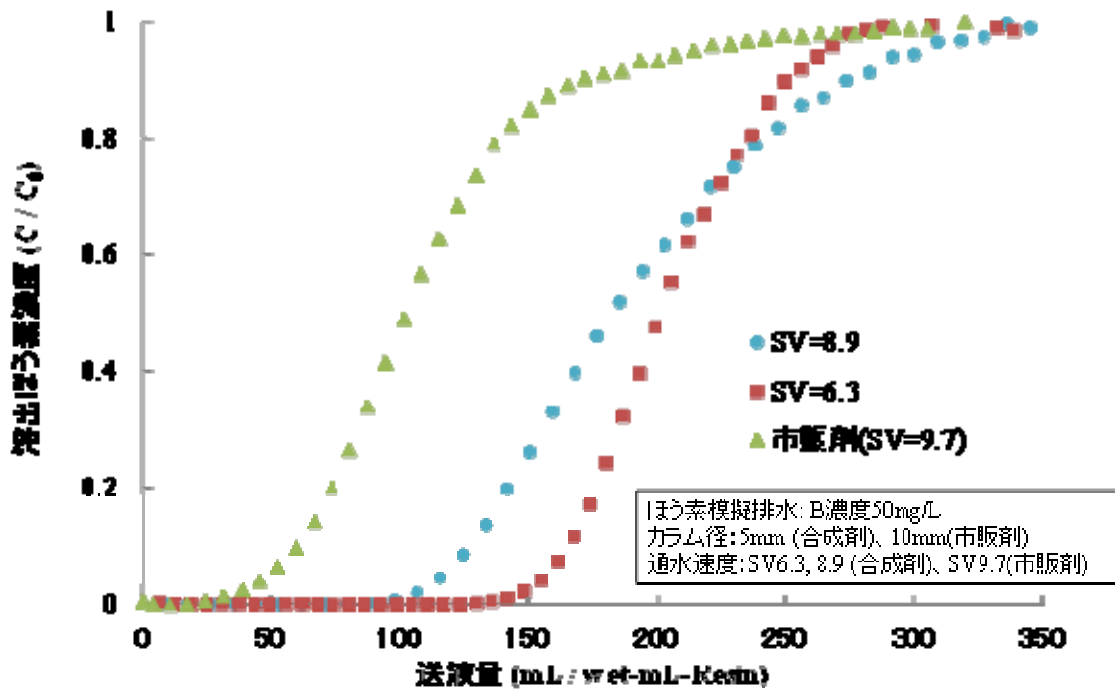
一方、耐久性の確認については、吸着剤の吸着→溶離→再生のサイクルをバッチ式・流通式共に行った結果、ほう素吸着能の低下は見られなかった。バッチ式での繰り返し特性結果を図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-18 に、またカラム式の通水試験結果を図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-19 に、ほう素吸着量を図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-20 に示した。

繰り返しによるほう素吸着量の低下は認められず再生して再使用できることがわかった。破過曲線は、市販剤と同様に鋭敏な曲線となりほう素を選択的に吸着している。湿潤体積あたりのほう素吸着量は 9.4g-B/wet-L 吸着剤となり、市販剤の 4.9g-B/wet-L 吸着剤の 1.9 倍の結果となった。

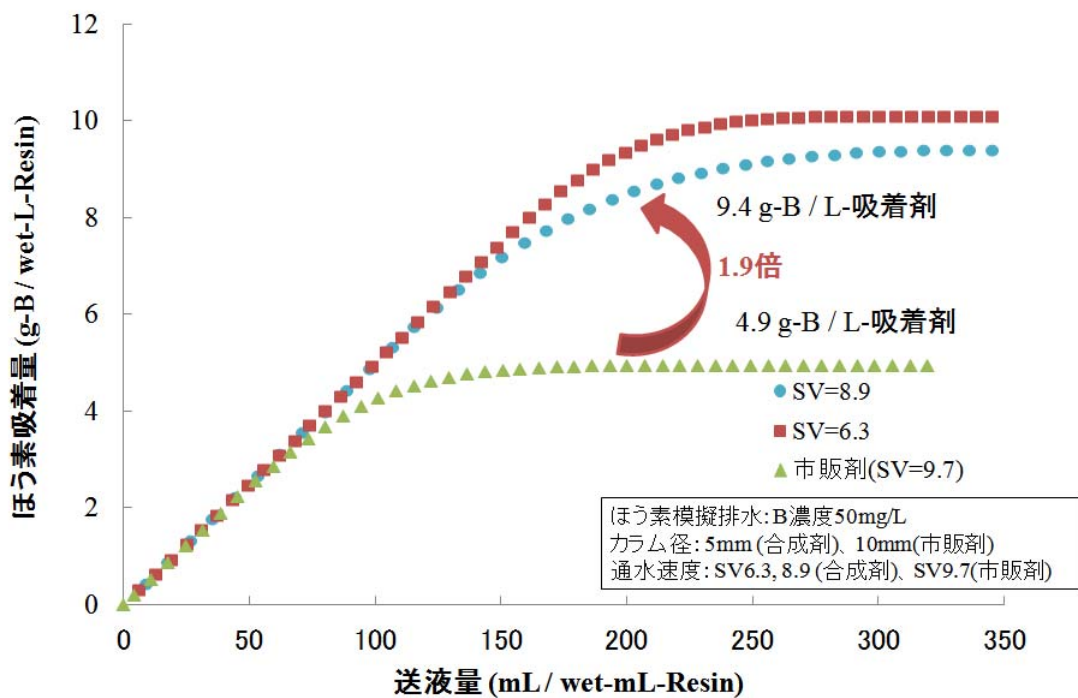
平成 21 年度～平成 23 年度の委託事業で得られた市販剤の 3 倍のほう素吸着量には達しなかったが、本委託事業の通水可能なビーズ状のほう素吸着剤は、膨潤率が低く、市販剤を上回るほう素吸着量の吸着剤を合成できる条件を確認でき、耐久性の確認とも合わせ、より実用的な吸着剤の改良が行えたと考えている。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-18. 耐久性の確認結果：ほう素吸着剤の繰り返し 3 回再生の吸着等温線



図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-19. ばう素模擬水通水試験【破過曲線】



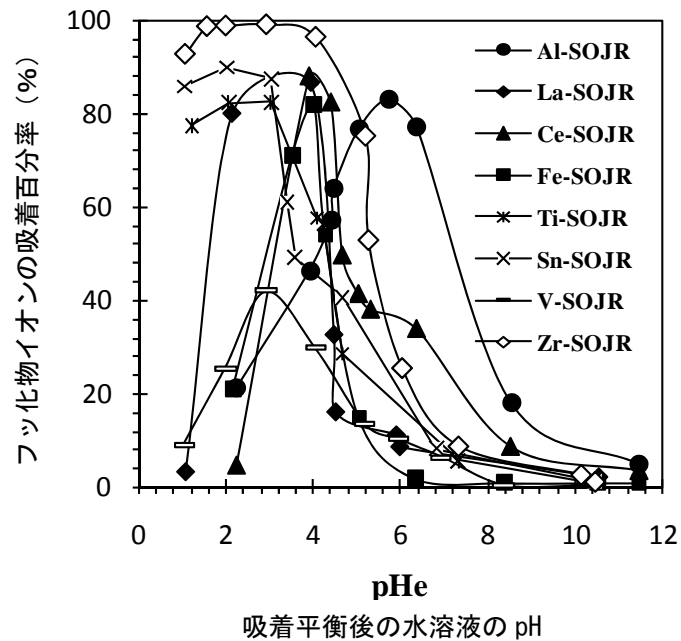
図Ⅲ. 2. 6. 3. 1-20. ばう素模擬水通水試験【ばう素吸着量】

2.6.3.2 ミカン搾汁残渣を用いたフッ素の除去プロセスの研究開発

(株) ジェイエイビバレッジ佐賀より提供された搾汁直後のミカン搾汁残渣に 1~2% 程度の水酸化カルシウムを添加した後、粉碎、水洗、乾燥することにより調製される吸着剤にジルコニウム(IV)やアルミニウム(III)等の多価の金属陽イオンを吸着・担持することにより当該の吸着剤の調製を行った。これら吸着剤の平衡時におけるフッ化物イオンに対する吸着挙動を知るためにバッチ法による吸着試験を行った。すなわち、これらの吸着剤と予め所定の pH に調製した希薄濃度のフッ化物イオン水溶液とを所定時間、所定温度で振り混ぜることによりフッ化物イオンの吸着を行い、吸着挙動を調べた。以下にそれらの結果を示す。

2.6.3.2-1 フッ化物イオンの吸着に及ぼす pH の効果と吸着機構

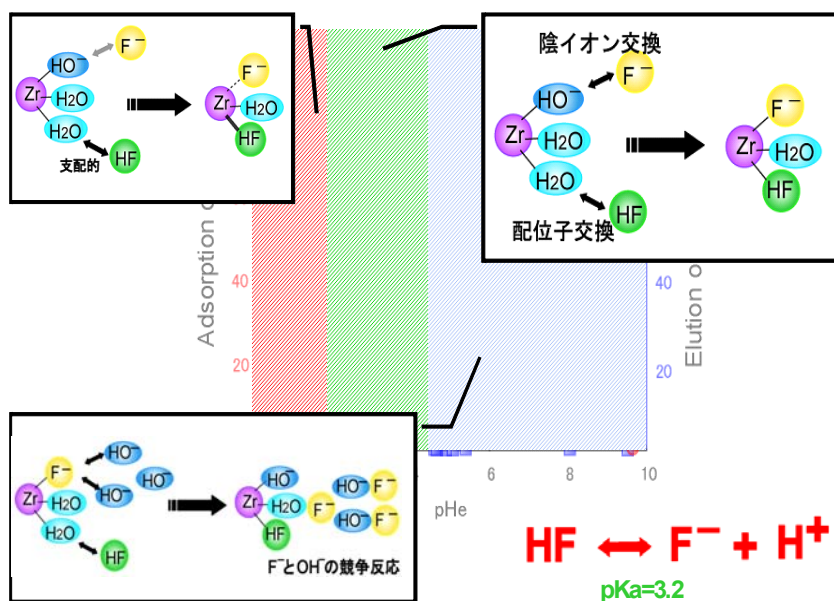
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-1 に様々な多価金属イオンを吸着・担持させた吸着剤によるフッ化物イオンの吸着に及ぼす pH の効果を示す。担持金属によりフッ化物イオンの吸着が起こる pH 領域がかなり変わることがわかる。すなわち最も優れた吸着を示すジルコニウム(IV)担持のものでは pH=2-4 において最大の吸着を示し、4 以上の pH になると吸着は急激に減少する。すなわちジルコニウム(IV)担持のものを用いる場合には水溶液の pH を 2~4 程度に調整して吸着を行い、しかる後に pH>10 程度の水溶液を用いて振り混ぜることにより溶離・濃縮が達成できる。また pH を 1 以下にすると担持したジルコニウム(IV)の溶出が起り吸着が低下する。これに対してアルミニウム(III)を担持したものは pH=6 付近において吸着が最大となる。すなわち本吸着剤では pH を 6 付近に調整して吸着を行い、しかる後に pH>12 程度の水溶液で溶離を行うことが勧められる。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-1 ミカン搾汁残渣の吸着剤にアルミニウム(Ⅲ)、またはランタン(Ⅲ)、またはセリウム(Ⅲ)、または鉄(Ⅲ)、またはチタン(Ⅳ)、または錫(Ⅳ)、またはバナジウム(Ⅳ)、またはジルコニウム(Ⅳ)を吸着・担持して調製した吸着剤(それぞれ Al-SOJR, La-SOJR, Ce-SOJR, Fe-SOJR, Ti-SOJR, Sn-SOJR, V-SOJR, Zr-SOJR と略記)による水溶液中のフッ化物イオンの吸着・除去百分率と吸着平衡後の水溶液の pH との関係

実験条件：水溶液の体積 = 10 mL、フッ化物イオンの初濃度 = 10 mg/L
 添加した吸着剤の乾燥重量 = 10 mg、温度 = 30°C、振り混ぜ時間 = 24 h
 振り混ぜ速度 = 150 rpm

このような pH に対しての依存性は例えばジルコニウム (IV) を吸着・担持した吸着剤では図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-2 のような吸着機構によるものと考えられる。

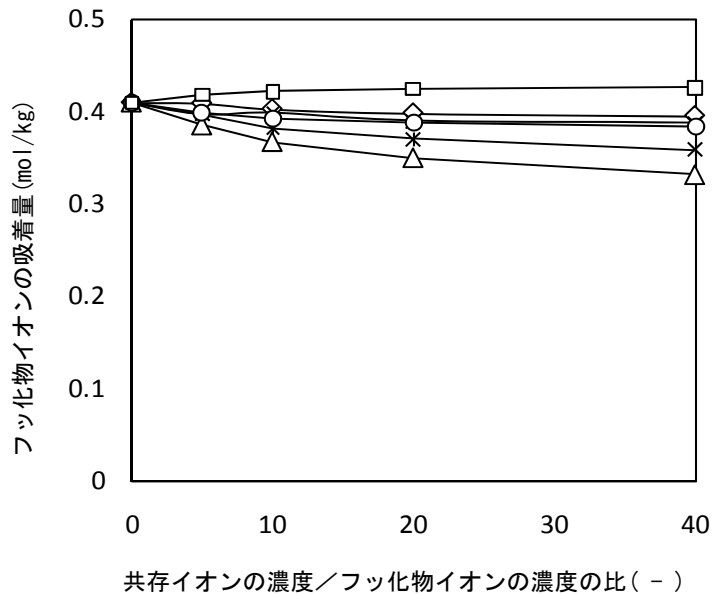


図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-2 ジルコニウム (IV) を吸着・担持した吸着剤によるフッ化物イオンの吸着

すなわち pH の低い領域においては担持されたジルコニウム (IV) イオンに吸着されていた水酸化物イオンや水分子がフッ化物イオンや未解離のフッ化水素酸分子 (HF) と配位子交換反応により吸着され、pH の高い領域ではこれらが水酸化物イオンに置き換えられて溶離すると考えられる。

2.6.3.2-2 吸着に及ぼす他の共存イオンの影響

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-3 にアルミニウム (III) を担持した吸着剤により他のイオンが過剰濃度で共存する水溶液からフッ化物イオンの吸着を行った場合の吸着に及ぼす他のイオンの濃度の効果を示す。



◇塩化物イオン、△硫酸イオン、×硝酸イオン、*炭酸水素イオン、
○ナトリウムイオン、□カルシウムイオン

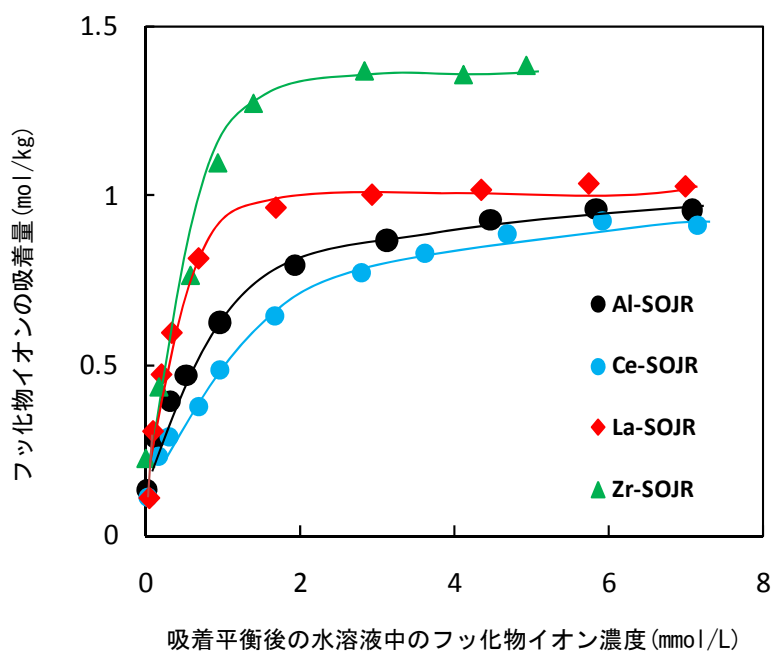
図Ⅲ.2.6.3.2-3 アルミニウム(Ⅲ)を担持した吸着剤により他のイオンが過剰濃度で共存する水溶液からフッ化物イオンの吸着を行った場合のフッ化物イオンの吸着量と共存イオンの濃度との関係

実験条件：水溶液の体積 = 10 mL、フッ化物イオンの初濃度 = 13.7 mg/L
 添加した吸着剤の乾燥重量 = 10 mg、温度 = 30°C、振り混ぜ時間 = 24 h
 振り混ぜ速度 = 150 rpm

硫酸イオン濃度の場合には僅かな減少は見られるが、他のイオンが過剰濃度で存在していてもフッ化物イオンの吸着量に大きな変化は見られず、選択的な吸着が起こっていることが分かる。ジルコニウム(Ⅳ)担持のものでも同様な結果が見られた。

2.6.3.2-3 フッ化物イオンの吸着等温線

図Ⅲ.2.6.3.2-4 にアルミニウム(Ⅲ)またはセリウム(Ⅲ)またはランタン(Ⅲ)またはジルコニウム(Ⅳ)を担持した吸着剤を用いた場合の 30°Cにおけるフッ化物イオンの吸着等温線を示す。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-4 アルミニウム(Ⅲ)またはセリウム(Ⅲ)またはランタン(Ⅲ)またはジルコニウム(Ⅳ)を担持した吸着剤を用いた場合の 30°Cにおけるフッ化物イオンの吸着等温線
 (実験条件：添加した吸着剤の乾燥重量 = 10 mg、水溶液の体積 = 10 cm³
 振り混ぜ時間 = 24 h、温度 = 30°C)

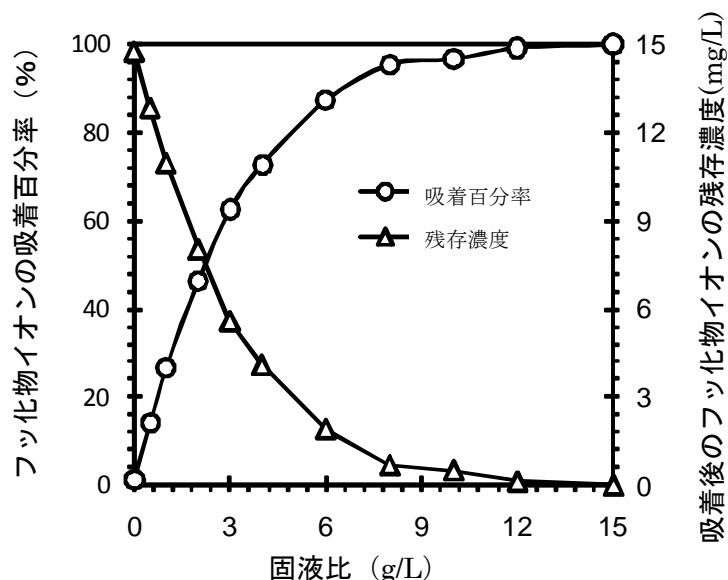
いずれの場合もフッ化物イオンの濃度の低い領域においては、吸着量はフッ化物イオンの濃度と共に増加するが、過濃度領域になるとある一定値に漸近するという Langmuir 型の吸着を示す。この一定値より各担持金属イオンについての飽和吸着量の値を求めた。それらの値のいくつかを表Ⅲ. 2. 6. 3. 2-1 に示す。ジルコニウム(Ⅳ)を担持したものが 1.25 mol/kg (= 23.8 g/kg)と最も高く、それ以外の金属イオン担持のものではやや小さくなる。しかしそれでも約 1 mol/kg (= 19 g/kg)程度の値は保持されている。この程度の差異であれば先に述べたように最適 pH が 2~4 とかなり低い pH のジルコニウム(Ⅳ)よりも、それが約 6 と中性 pH に近いアルミニウム(Ⅲ)担持のものの方が実用的と考えられる。

表Ⅲ. 2. 6. 3. 2-1 様々な金属イオン担持のミカン搾汁残渣吸着剤による
フッ化物イオンの最大吸着量

担持金属イオン	吸着 pH	飽和吸着量 (mol/kg)
Zr (IV)	2. 4	1. 25
Al (III)	6	1. 03
Sn (IV)	3	1. 18
La (III)	4	1. 07
Ce (III)	4	0. 95
Ti (IV)	3	0. 93

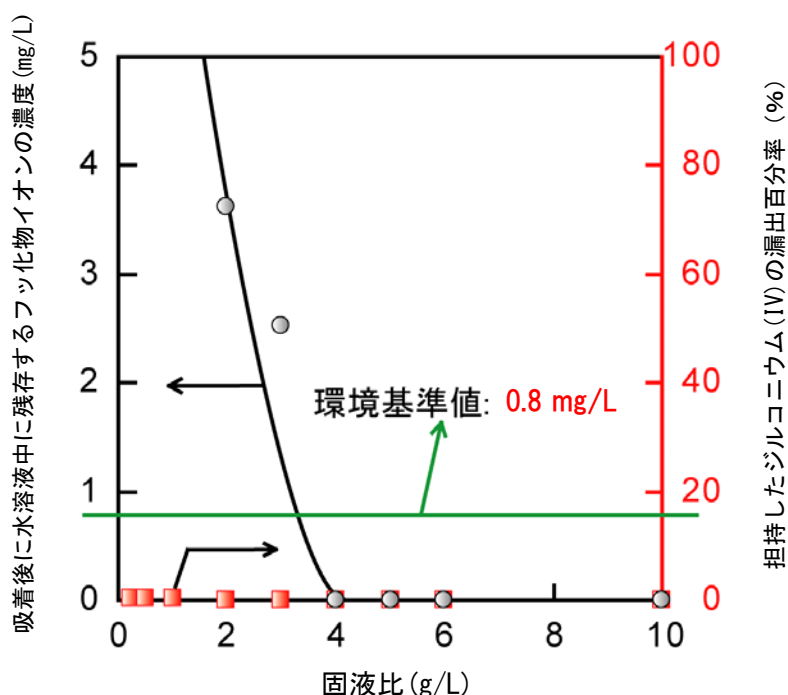
2.6.3.2-4 フッ化物イオンの濃度の低減に必要な吸着剤の添加量

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-5 にアルミニウム(Ⅲ)を担持した吸着剤を用いて 14.6 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む水溶液（モデル液）からの吸着・除去を行った場合のフッ化物イオンの吸着百分率ならびに吸着後に水溶液中に残存しているフッ化物イオンの濃度と固液比（添加した吸着剤の乾燥重量／水溶液体積）の関係を示す。吸着剤の添加量の増加と共に残存するフッ化物イオンの濃度も減少し、約 10 g/L 程度の固液比で目標値の環境基準値 0.8 mg/L 以下になることがわかる。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-5 アルミニウム(Ⅲ)を担持した吸着剤を用いて 14.6 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む水溶液（モデル液）からの吸着・除去を行った場合のフッ化物イオンの吸着百分率ならびに吸着後に水溶液中に残存しているフッ化物イオンの濃度と固液比の関係

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-6 にジルコニウム(Ⅳ)を担持した吸着剤を用いて 5 mg/L 程度のフッ化物イオンを含む実際のメッキ廃液からの吸着・除去を行った場合の担持したジルコニウム(Ⅳ)の漏出百分率ならびに吸着後に水溶液中に残存しているフッ化物イオンの濃度と固液比の関係を示す。固液比が 4 g/L 以上ではフッ化物イオンの濃度は検出限界以下となる。またこの場合にはジルコニウム(Ⅳ)の漏出は見られない。このようにめっき廃液のような実液中の微量のフッ化物イオンに対しても本吸着剤により目標の環境基準値以下に低減可能なことが明らかである。

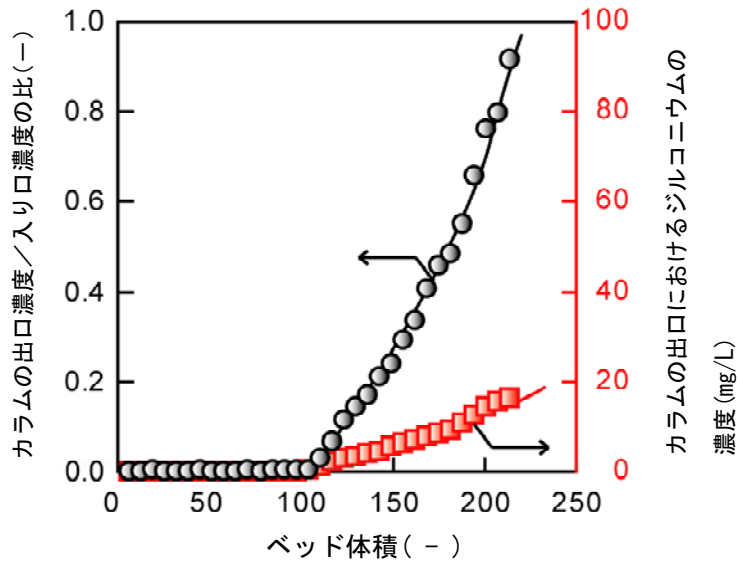


図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-6 ジルコニウム(Ⅳ)を担持した吸着剤を用いて 5 mg/L 程度のフッ化物イオンを含む実際のメッキ廃液からの吸着・除去を行った場合のフッ化物イオンの吸着百分率ならびに吸着後に水溶液中に残存しているフッ化物イオンの濃度と固液比の関係

2.6.3.2-5 担持金属イオンの漏出と吸着剤の耐久性

本研究において条件によっては担持した金属イオンがフッ化物イオンの吸着の過程において漏出し、繰り返し使用に問題となる場合があることが判明した。図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-7 に一例を示しているが、ジルコニウム(Ⅳ)を担持した吸着剤を充てんしたカラムを用いてフッ化物イオンの吸着・除去を行った場合にフッ化物イオンが破過すると共にジルコニウム(Ⅳ)の漏出が観察された。

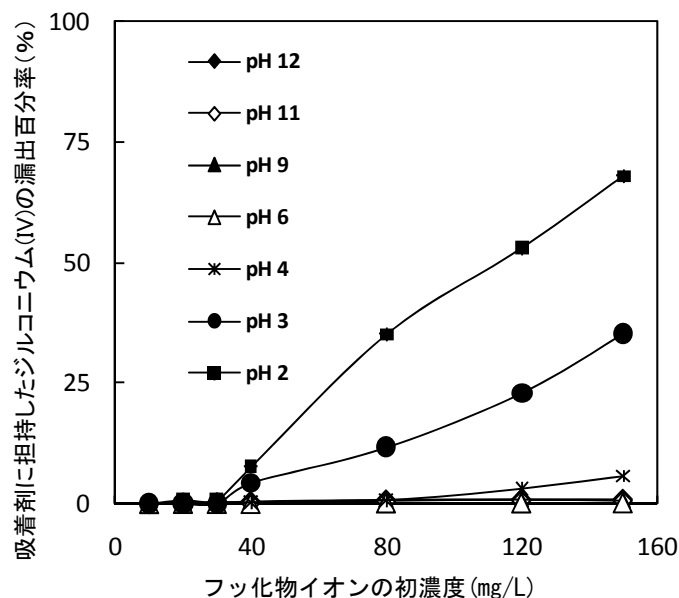
これはカラム中においてフッ化物イオンが濃縮され、この高濃度のフッ化物イオンが吸着・担持されていたジルコニウム(Ⅳ)を溶出させたと考えられる。そこで様々な条件における吸着剤からのジルコニウム(Ⅳ)の漏出について詳細に検討した。



図Ⅲ.2.6.3.2-7 ジルコニウムを担持したミカン搾汁残渣の吸着剤を充てんしたカラムにフッ化物イオンの水溶液を通液した時のフッ化物イオンの破過曲線とカラム出口において検出されるジルコニウムの濃度

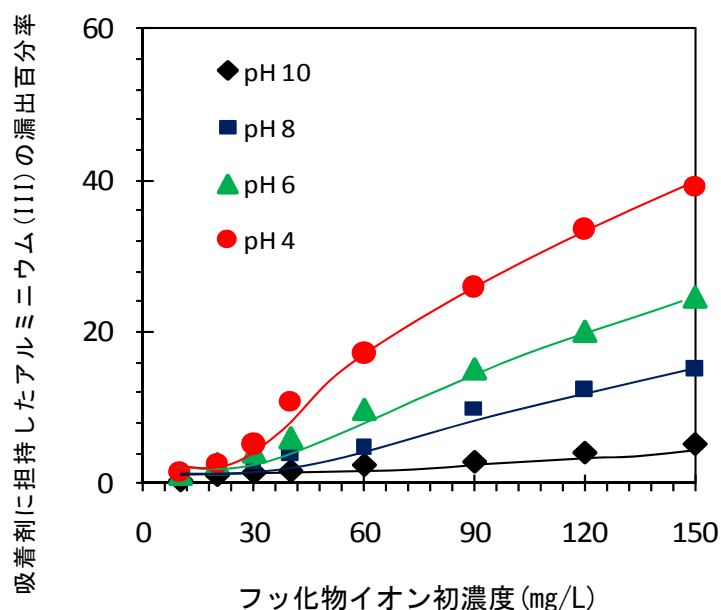
ベッド体積 = 通液した液の総体積 / 吸着剤の充てん体積
 実験条件：フッ化物イオン濃度 = 22.5 mg/L、充てんした吸着剤の体積 = 0.785 mL
 供給液流量 = 5.10 mL/h、空間速度 = 6.50 h⁻¹

図Ⅲ.2.6.3.2-8 に様々な pH における吸着剤に担持したジルコニウム(IV)の漏出百分率とフッ化物イオンの濃度との関係を示す。フッ化物イオンの吸着が最大となる pH=2 および 3 においてフッ化物イオンの初濃度が 30~40 mg/L 以上の濃度領域で著しい漏出が起こることが分かる。しかし pH>6 では漏出は無視できる。



図Ⅲ.2.6.3.2-8 様々な pH におけるジルコニウム(IV)の漏出に及ぼすフッ化物イオンの濃度の影響
 (実験条件：吸着剤の乾燥重量 = 10 mg、水溶液の体積 = 10 mL、振り混ぜ時間 = 24 h、温度 = 30°C)

図Ⅲ.2.6.3.2-9 にアルミニウム(IV)を担持したものの場合を示す。この場合も同様な傾向が見られる。したがっていずれの場合も吸着が最適となる pH 領域においてはフッ化物イオンの濃度を 30 mg/L 以下に制限すべきである。元々本吸着剤はそのような希薄濃度のフッ化物イオンに対するものであり、本来の用途に使用する限り問題はない。また溶離を行う高い pH 領域では担持金属イオンの漏出は無視できる。

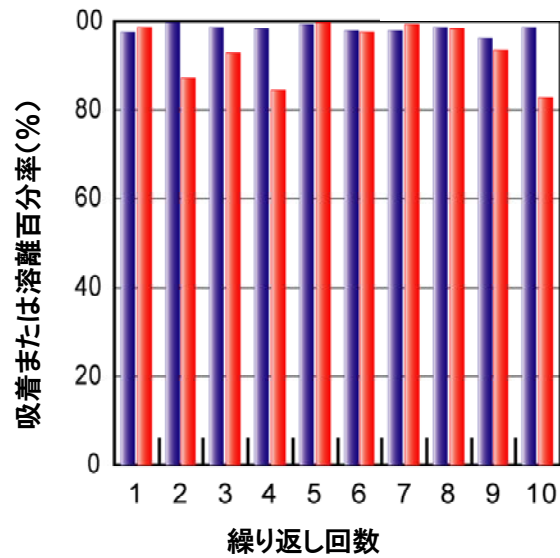


図Ⅲ.2.6.3.2-9 様々な pH におけるアルミニウム(Ⅲ)の漏出に及ぼすフッ化物イオンの濃度の影響

〔実験条件：吸着剤の乾燥重量 = 10 mg、水溶液の体積 = 10 mL、振り混ぜ時間 = 24 h
温度 = 30°C〕

ジルコニウム(IV)を担持した吸着剤を用いて pH=3 で、20 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む水溶液からフッ化物イオンの吸着を行い、その後その吸着剤を、同体積の 0.1 mol/L の濃度の NaOH 水溶液を用いて溶離を行った場合の吸着と溶離の百分率と繰り返し回数との関係を図Ⅲ.2.6.3.2-10 に示す。10 回繰り返した場合でも吸着と溶離の百分率に大きな変化は見られない。

したがって本吸着剤はこの程度の繰り返し使用には十分耐えられる程度の強度を有すると考えられる。



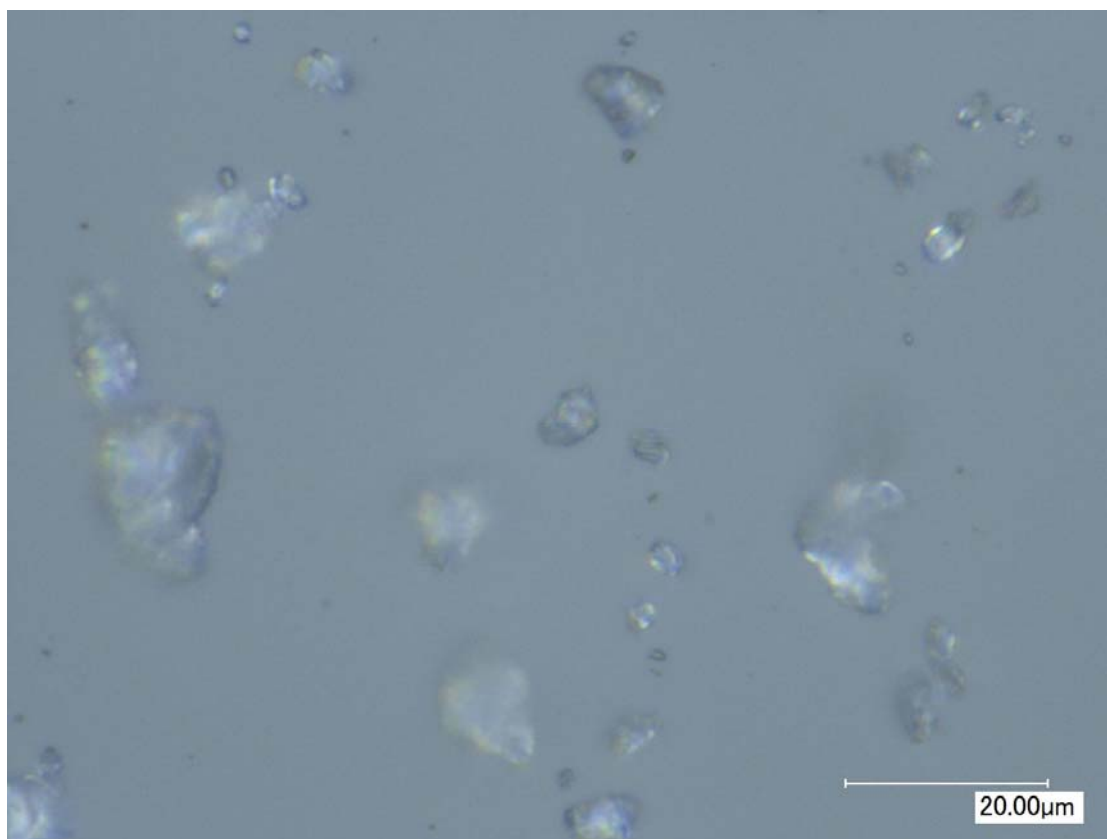
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-10 ジルコニウム(IV)を担持した吸着剤を用いて吸着と溶離を繰り返した場合の吸着、溶離百分率と繰り返し回数との関係 (青：吸着百分率、赤：溶離百分率)

実験条件 (吸着) : フッ化物イオン濃度 = 20 mg/L、pH = 3、水溶液体積 = 15 mL
 吸着剤の乾燥重量 = 50 mg、振り混ぜ時間 = 24 h、温度 = 30°C
 (溶離) : 溶離液 = 0.1 mol/L NaOH 水溶液、溶離液体積 = 15 mL
 振り混ぜ時間 = 24 h、温度 = 30°C

2.6.3.2-6 強酸性陽イオン交換樹脂の粉体により調製した吸着剤の性能検討

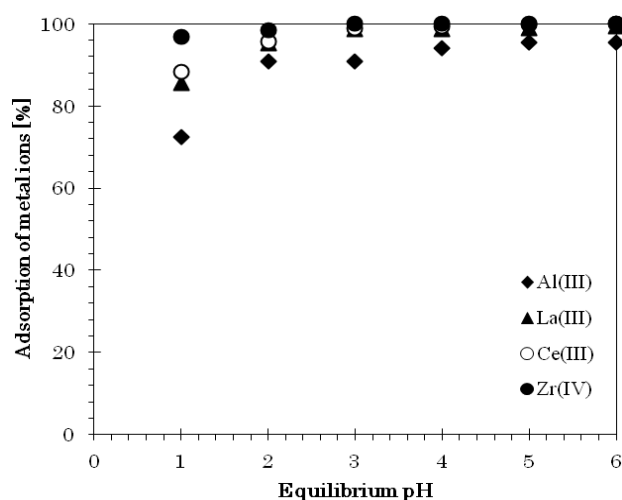
①使用したイオン交換樹脂粉体の形状

図Ⅲ.2.6.3.2-11 に本品の光学顕微鏡写真を示す。様々な形状、サイズのものが存在するが、数ミクロン以下の粉体である。ミカン搾汁残渣の吸着剤の場合と同様に、これにジルコニウム (IV)、セリウム (IV)、アルミニウム (III) 等の高原子価の金属イオンを吸着・担持してフッ素の除去を行った。



図Ⅲ.2.6.3.2-11 陽イオン交換樹脂の粉体の光学顕微鏡写真

②陽イオン交換樹脂粉体に対する金属イオンの吸着担持

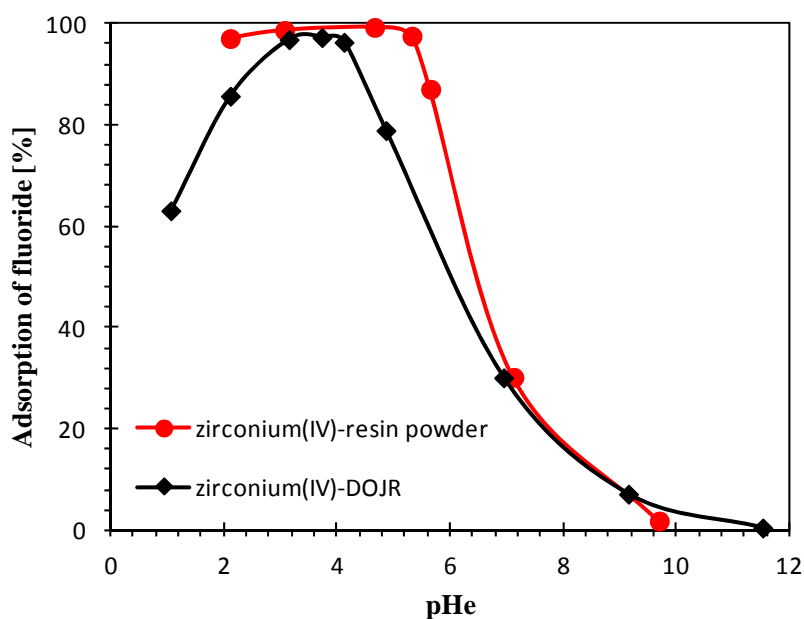


図Ⅲ.2.6.3.2-12 陽イオン交換樹脂の粉体への金属イオンの吸着百分率に対する平衡 pH の影響

実験条件：粉体の乾燥重量 = 25 mg、液体積 = 15 mL、金属イオン初濃度 = 0.5 mmol/L、温度=30°C

図Ⅲ.2.6.3.2-12 に本粉体への様々な金属イオンの吸着に及ぼす平衡 pH の効果を示す。ジルコニウム (IV) では pH=1 といったかなり強い酸性領域からでも定量的な吸着が見られる。これに対して他の金属イオン、特にアルミニウム (III) では pH の減少と共に吸着量も減少するため、これらの金属イオンを担持したものは低い pH では使用に適さないと予想される。そこで以後の研究においてはジルコニウム (IV) を吸着・担持したものをを用いてフッ素の吸着・除去試験を行った。

③フッ素の吸着に及ぼす pH の効果

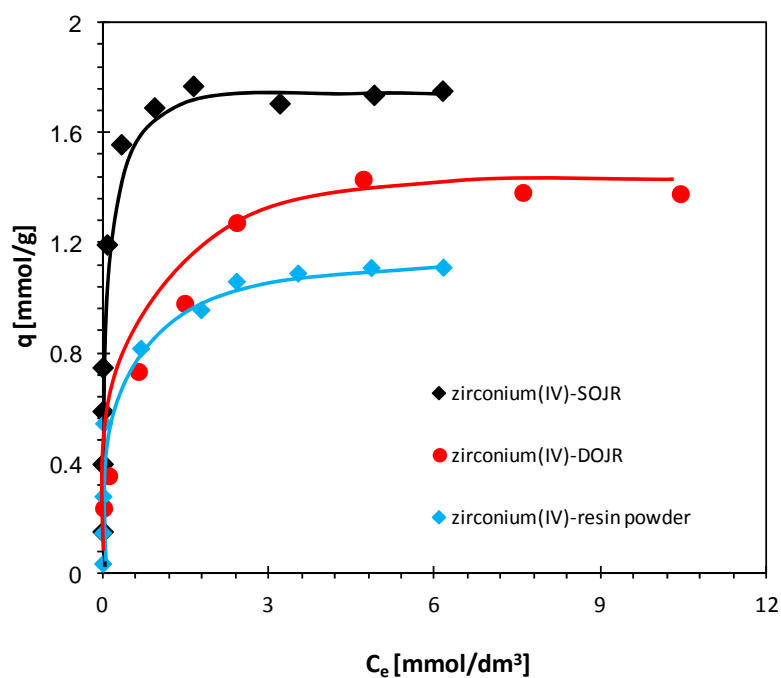


図Ⅲ.2.6.3.2-13 ジルコニウム（IV）を吸着・担持した陽イオン交換樹脂粉体および DOJR によるフッ素の吸着百分率（縦軸）と水溶液の平衡 pH（横軸）との関係

図Ⅲ.2.6.3.2-13 にジルコニウム（IV）を吸着・担持した陽イオン交換樹脂粉体および DOJR によるフッ素の吸着百分率と水溶液の平衡 pH との関係と比較して示す。陽イオン交換樹脂粉体では DOJR の場合と比較して pH=2 といった低い pH でもフッ素の吸着は低下せず、ほぼ定量的な吸着が見られる。また pH=6 といった中性に近い pH においても 90%程度の吸着が見られる。

④ジルコニウム(IV)、セリウム(IV)、アルミニウム(III)の調製に対する吸着等温線の比較

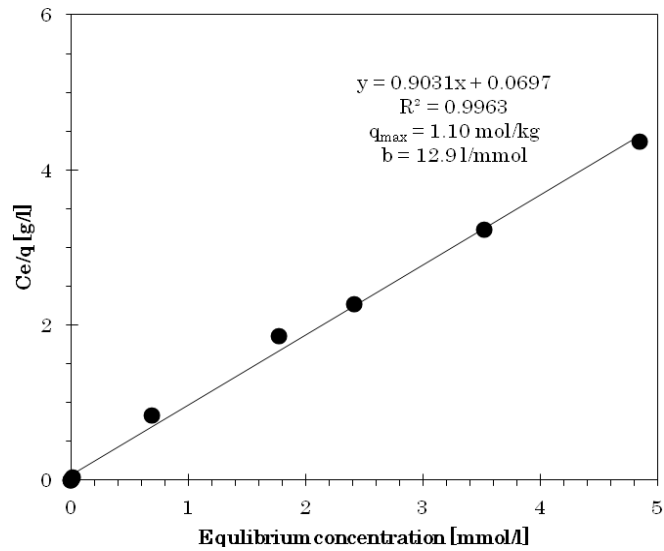
図Ⅲ.2.6.3.2-14 にジルコニウム(IV)イオンを吸着・担持した陽イオン交換樹脂粉体によるフッ素の吸着等温線を先に示した DOJR および SOJR の場合と比較して示す。この内で最も高い吸着を示す SOJR 担持のものと比較すると陽イオン交換樹脂粉体では吸着量は 50~60%程度である。



図Ⅲ.2.6.3.2-14 ジルコニウム(IV)イオンを吸着・担持した SOJR, DOJR および陽イオン交換樹脂粉体によるフッ素の吸着等温線

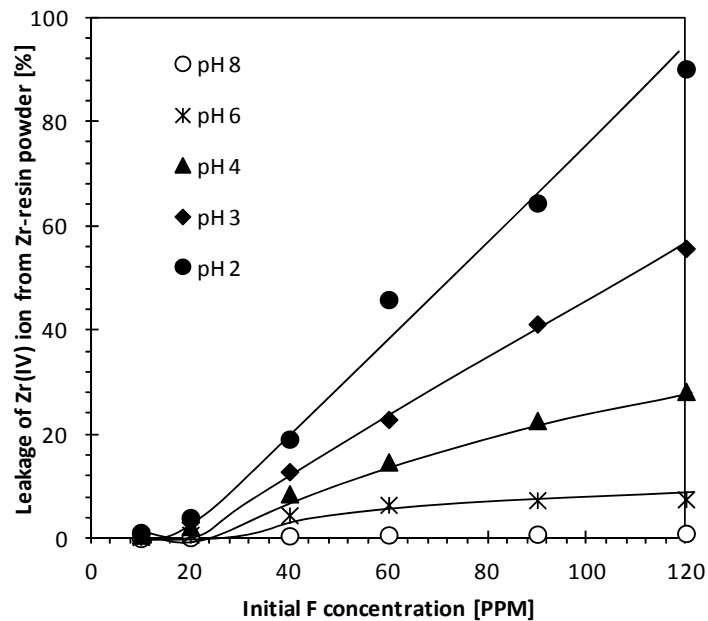
実験条件：粉体の重量 = 25 mg、液量 = 15 mL、pH = 5、振り混ぜ時間 = 24 時間、温度=30°C

陽イオン交換樹脂粉体について先に示した Langmuir の式に基づくプロットを図Ⅲ.2.6.3.2-15 に示す。結果は良好な直線関係になっており、この直線の勾配と切片の値より飽和吸着量は 1.10 mmol/g また吸着平衡定数は 12.91 L/mmol と求められた。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-15 ジルコニウム (IV) 担持の陽イオン交換樹脂粉末へのフッ素の吸着等温線の Langmuir プロット

⑤陽イオン交換樹脂粉末に吸着・担持したジルコニウム(IV)の漏出



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-16 様々な pH におけるジルコニウム (IV) 担持の陽イオン交換樹脂粉末からのジルコニウム (IV) の漏出百分率に対する水溶液中のフッ素の初濃度の影響
 実験条件：樹脂粉末重量 = 25 mg、液体積 = 15 mL、振り混ぜ時間=12 時間、温度 = 30°C

フッ素イオンはジルコニウム（IV）等の高原子価金属イオンとの親和性が大きいいため、条件によっては担持したジルコニウム（IV）が水溶液中に漏出する。先の研究で行ったジルコニウム（IV）担持の SOJR の場合と同様にジルコニウム（IV）担持の陽イオン交換樹脂粉末からのジルコニウム（IV）の漏出について検討した。その結果を図Ⅲ.2.6.3.2-16 に示す。SOJR の場合と同様にフッ素の吸着が最大となる pH=2~4 においてかなりの漏出が見られるが、今回開発したフッ素除去処理プラントにおいては pH=5~6 の範囲で処理することで問題となる漏出量ではない事が判明した。

⑨検討結果

- ・ 処理原水の最適 pH 濃度は 5~6 が最適である。
- ・ フッ素吸着剤の再使用回数は 7~10 回が最適である。
- ・ 原水層の pH 調製は塩酸が最適である。
- ・ フッ素吸着剤の添加率は通水処理量の 10~30mg/L が最適である。
- ・ 担持金属イオンはジルコニウム（IV）が最適である。
- ・ 処理工程において臭気発生なし。
- ・ フッ素吸着物に凝集性がない為に、再活性化フッ素吸着汚泥を作る為の凝集剤を必要とする。
- ・ 凝集剤を吸着剤量に対して 300mg/L を添加すれば、陽イオン交換樹脂+磁性体凝集剤吸着剤と同等条件になった。

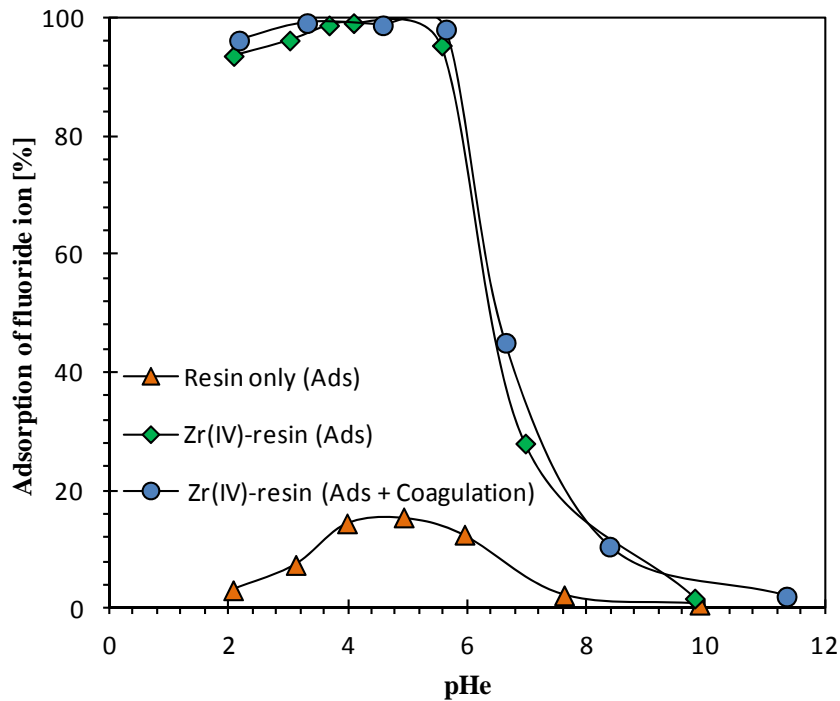
2.6.3.2-7 陽イオン交換樹脂+磁性体凝集剤粉体を調製した吸着剤の性能検討

①吸着剤の調製

吸着剤の粉体は室町ケミカル（株）より提供されたスチレンージビニルベンゼン共重合体を母体としてスルホン酸の官能基を有する使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH を（株）大島産業において粉碎して、 100μ の粒径に調製したものと磁性体凝集剤混合体粉末にミカン搾汁残渣の吸着剤の場合と同様にジルコニウム（IV）イオンを吸着・担持してフッ化物イオンの吸着剤にすることにより以降の実験を行い、下記項目に関して評価する。

②フッ化物イオンの吸着に及ぼす pH の効果

図Ⅲ.2.6.3.2-17 に強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH を 100μ の粒径に調製した粉体そのもの、ならびにこれにジルコニウム（IV）イオンを吸着・担持した粉体、ならびにジルコニウム（IV）イオンを吸着・担持した粉体と凝集剤とを併用してフッ化物イオンの吸着を行った場合のフッ化物イオンの吸着・除去百分率に対する吸着後の水溶液の pH の効果を示す。ジルコニウム（IV）イオンを吸着・担持した粉体を用いた場合には、 $\text{pH}=2\sim6$ においてほぼ定量的な除去が見られるが、 pH が 6 以上になると吸着は急激に減少し、 pH が 11 以上になると殆ど吸着は見られない。このことから本吸着剤を用いれば $\text{pH}=2\sim6$ において吸着を行い、 $\text{pH}\sim12$ 以上において溶離を行うことによりフッ化物イオンの効果的な除去と吸着剤の再生が可能なが分かる。凝集剤を添加してもフッ化物イオンの吸着挙動には変化は見られない。また樹脂粉碎物単独でも多少の吸着が見られるが、これはその中に含まれていたカルシウムの作用によるものと考えられる。



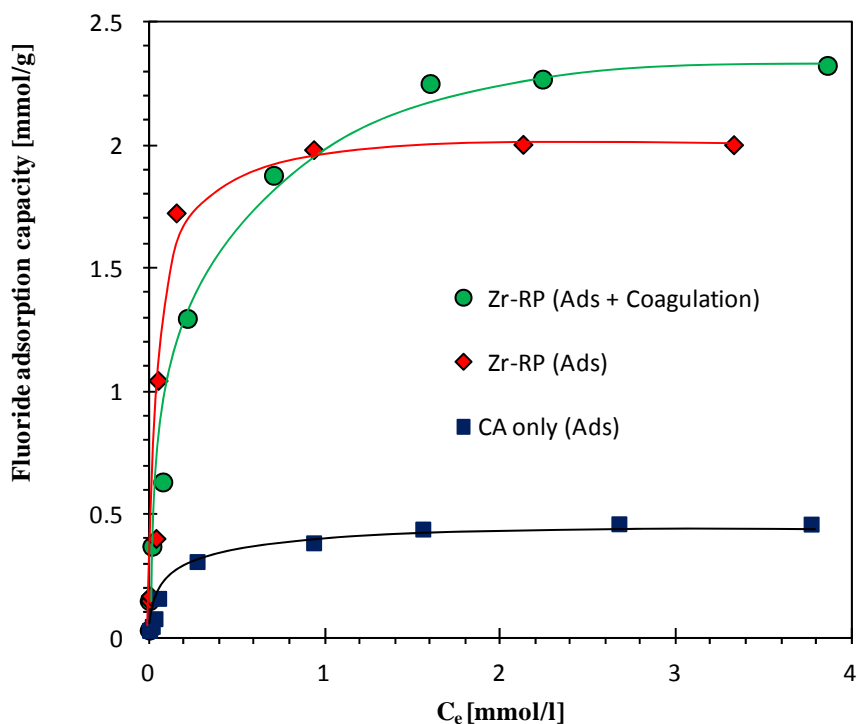
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-17 使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH を 100μ の粒径に調製した粉体、ならびにジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した粉体を用いてフッ化物イオンの吸着を行った場合、ならびにジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した粉体と 1/10 の量の凝集剤を添加してフッ化物イオンの吸着を行った場合のフッ化物イオンの吸着・除去百分率と吸着後の水溶液の pH との関係

- ▲ジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持していない樹脂粉末を加えた場合
- ◆ジルコニウム (IV) イオンを予め吸着・担持した樹脂粉末を加えた場合
- ジルコニウム (IV) イオンを予め吸着・担持した樹脂粉末と凝集剤とを併用した場合

実験条件：水溶液量=10 mL、加えた樹脂粉末重量=15 mg、加えた凝集剤重量=3 mg、フッ化物イオンの初濃度=9.5 mg/L、振り混ぜ時間=24 時間、温度=30°C

③ジルコニウム(IV)、セリウム(IV)、アルミニウム(III)の調製に対するフッ化物イオンの吸着等温線の比較

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-18 に使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH を $100\ \mu$ の粒径に調製した粉体にジルコニウム(IV)イオンを吸着・担持した吸着剤を用いてフッ化物イオンの吸着を行った場合の吸着等温線を示す。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-18 $100\ \mu$ の粒径に調製した使用済み強酸性陽イオン交換樹脂粉末を用いた場合のフッ化物イオンの吸着量と吸着後に水溶液中に残存するフッ化物イオンの濃度との関係

記号：

●ジルコニウム(IV)イオンを吸着・担持した樹脂粉末に1/10の重量の凝集剤を添加した場合

◆ジルコニウム(IV)イオンを吸着・担持した樹脂粉末のみを用いて吸着を行った場合

■凝集剤のみの場合

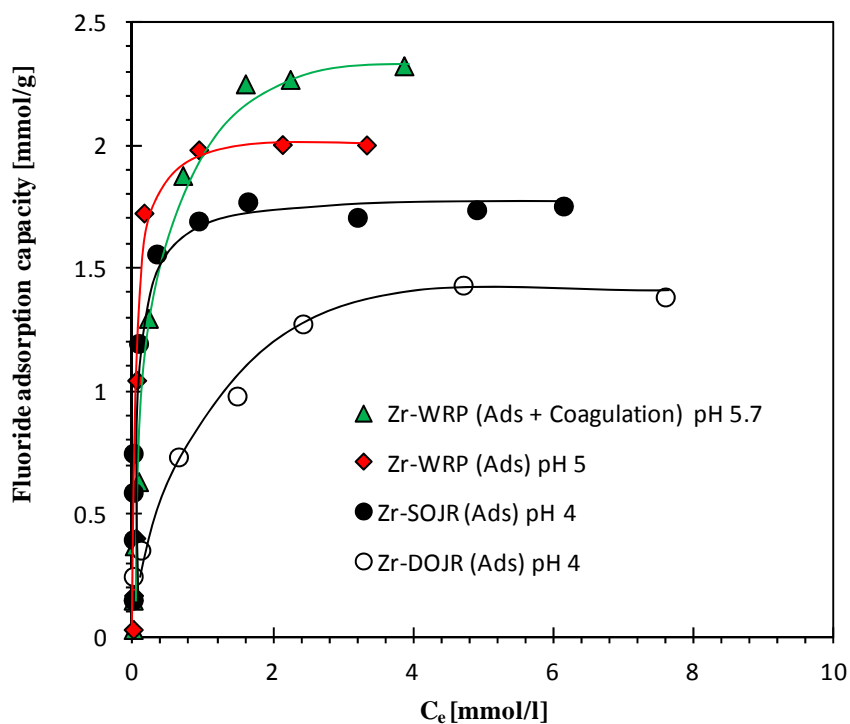
実験条件：温度=30°C、pH=5、振り混ぜ時間=24時間、液体積=10 mL、

樹脂粉末重量=15 mg、凝集剤の添加量=3 mg

この場合の凝集剤はフッ化物イオンに対して吸着能力を有する鉄やアルミニウムを含む

ため、凝集剤単独でもフッ化物イオンに対して除去能力を示す。また吸着剤と共に使用することにより吸着剤単独の場合と比較して吸着量は増加する。

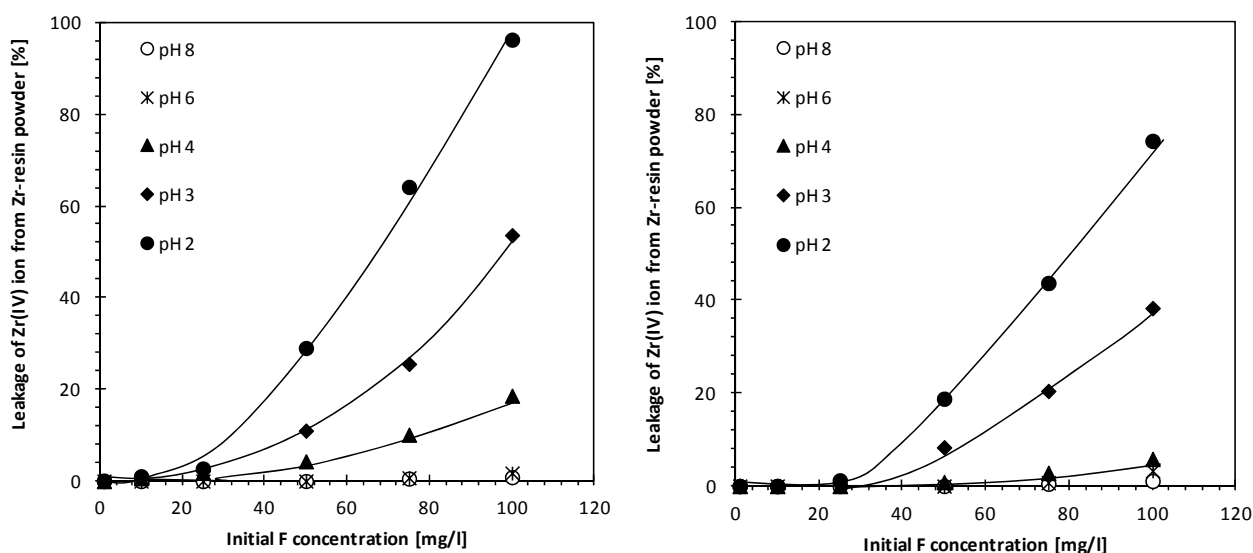
また図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-19 に先に示したジルコニウム (IV) 担持の SOJR および DOJR によるフッ化物イオンの吸着等温線との比較を示す。ミカン搾汁残渣にジルコニウム (IV) を担持するよりも強酸性陽イオン交換樹脂粉末に担持したものの方が高い吸着を示すことが分かる。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-19 ジルコニウム (IV) を吸着担持したミカン搾汁残渣の吸着剤と使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉碎物、ならびにこれに凝集剤を添加した場合のフッ化物イオンの吸着等温線

④担持金属イオンの pH 効果による漏出効果

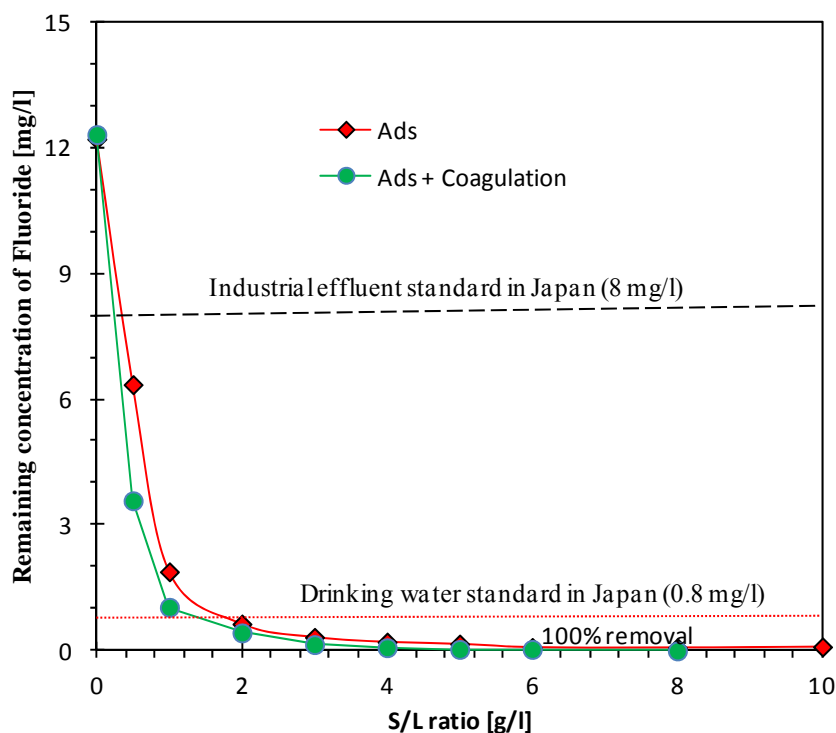
ミカン搾汁残渣の場合と同様に陽イオン交換樹脂に吸着・担持させたジルコニウム (IV) イオンも pH やフッ化物イオンの濃度によっては漏出すると予想されるため、様々な pH およびフッ化物イオン濃度において漏出試験を行った。また (旧) 工業技術院東北工業技術研究所と栗田テクニカルサービス株式会社より出願された特許 (特開平 8-71415) によればジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持したイオン交換樹脂を微アルカリ水溶液中で 70~90℃の温度で 12~48 時間加熱処理することによりこのような漏出が防止できることが報告されている。そこで先に述べたジルコニウム (IV) イオン担持の樹脂粉末 5 g を 250 mg/L の濃度の水酸化ナトリウム水溶液 200 mL 中に加え、70℃で 24 時間浸漬させたものを得た。以後これを熱処理樹脂粉末と呼ぶ。図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-20(a)および(b)にそれぞれ使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉砕物および熱処理樹脂粉末からのジルコニウム (IV) イオンの漏出百分率に及ぼす pH とフッ化物イオン濃度の影響を示す。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-20 ジルコニウム (IV) を吸着担持した使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉砕物(a) および熱処理した樹脂粉砕物(b) からの担持したジルコニウム (IV) イオンの漏出百分率に及ぼす pH とフッ化物イオン濃度の影響
 実験条件：液体積 = 10 mL、粉末重量 = 10 mg、振り混ぜ時間 = 24 時間、
 振り混ぜ速度 = 150 rpm

先に述べたミカン搾汁残渣の場合と同様にフッ化物イオンの吸着が最大となる pH=2~4 において漏出も大きくなるが、pH=6~8 においては問題となる程ではない。また両図の比較により、熱処理を施すことにより漏出はある程度は抑制されるが、完全に防止することはできないことが分かる。

⑤メッキ廃液からのフッ化物イオンの除去試験



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-21 実際のメッキ廃液からのフッ化物イオンの除去試験におけるジルコニウム担持の樹脂粉末の添加量（固液比（樹脂粉末添加量／液体積））と吸着処理後の液中のフッ素濃度との関係

記号：

◆ジルコニウム担持の樹脂粉末のみの場合

●ジルコニウム担持の磁性体凝集剤とを併用した場合

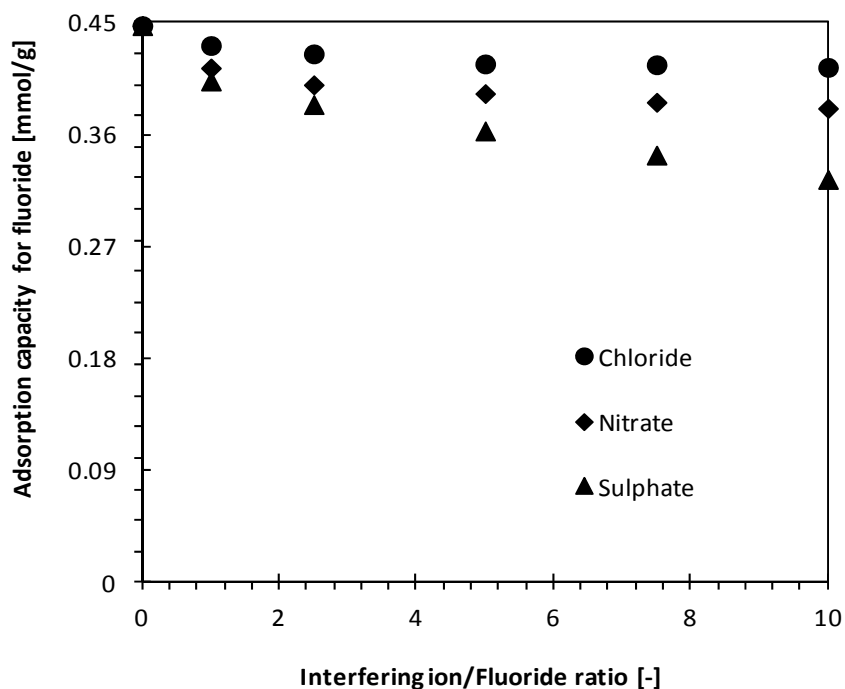
実験条件：液体積=10 ml、凝集剤の添加割合=樹脂粉末に対して 20 重量%、液中のフッ素初濃度 = 12.2 mg/l、pH= 6.7、振り混ぜ時間=24 時間、振り混ぜ速度=150 rpm、温度= 303K

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-21 に使用済みの強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH を 100 μ の粒径に調製した粉体にジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した粉体を用いて 30℃の温度で 12.2 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む pH=6.7 の実際の電気メッキ廃液中からのフッ化物イオンの吸着を行った場合、ならびにジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した粉体と凝集剤とを併用して同じ条件でフッ化物イオンの吸着を行った場合の吸着後に液中に残存するフッ化物イオン濃度と吸着剤粉末の添加重量と液量との比（固液比）の関係を示す。12.2 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む 1 L の液に対しては、凝集剤を併用する場合も、併用しない場合も約 1 g 以下の添加により 8

mg/L という我が国の排出基準値をクリアーすることが可能である。また 2 g の添加により 0.8 mg/L という我が国の環境基準値もクリアーすることができる。

⑥フッ化物イオンの吸着・除去に及ぼす共存イオンの影響

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-22 に 10 mg/L の濃度のフッ化物イオンと 10~100 mg/L の濃度の塩化物イオン、または硝酸イオン、または硫酸イオンといった共存陰イオンを含む水溶液 10 mL に 15 mg のジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉末、ならびに 3 mg の凝集剤とを加えて 24 時間振り混ぜた場合のフッ化物イオンの吸着量と共存陰イオンとフッ化物イオンの比との関係を示す。共存陰イオン、特に硫酸イオンによりフッ化物イオンの吸着は減少しているが、減少の程度は大きなものではない。したがって本吸着・除去剤はフッ化物イオンに対しての選択的除去能力は大きいと評価できる。

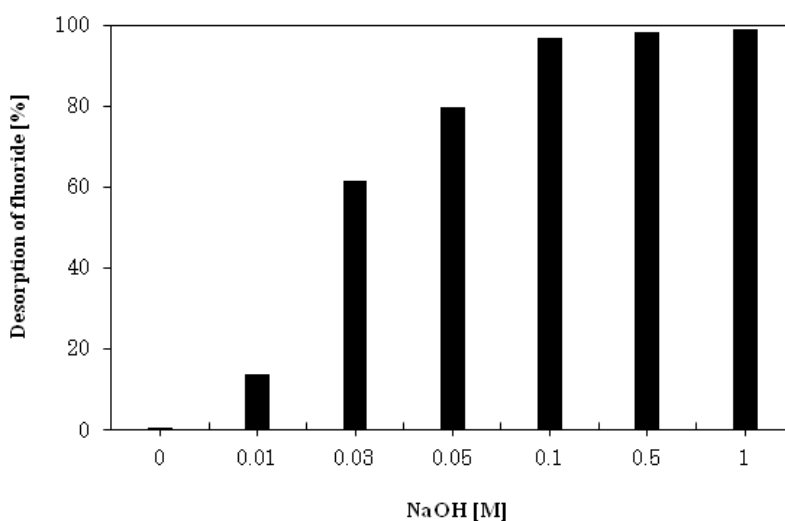


図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-22 10 mg/L の濃度のフッ化物イオンと 10~100 mg/L の濃度の塩化物イオン (●)、または硝酸イオン (◆)、または硫酸イオン (▲) といった共存陰イオンを含む水溶液 10 mL に 15 mg のジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉末、ならびに 3 mg の凝集剤とを加えて 24 時間振り混ぜた場合のフッ化物イオンの吸着量と共存陰イオンとフッ化物イオンのモル濃度の比との関係

実験条件：温度 = 30°C、フッ化物イオンの初濃度 = 12.2 mg/L、
振り混ぜ時間 = 24 時間、pH = 5.7

⑦吸着したフッ化物イオンの高 pH における溶離

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-23 に 10 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む pH=5.7 の水溶液 200 mL に 500 mg のジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉末、ならびに 100 mg のマグネタイト III 凝集剤とを加えて 24 時間振り混ぜることによりフッ化物イオンを吸着させた凝集・沈殿物と固液比 (凝集・沈殿物の乾燥重量/溶離液体積) = 2.5 g/L の割合で 0.01~1 mol/L の濃度の水酸化ナトリウム水溶液とを接触させて振り混ぜることにより溶離を行った場合のフッ化物イオンの溶離百分率を示す。0.1 mol/L の濃度の水酸化ナトリウム水溶液によりほぼ定量的な溶離が達成できることが分かる。



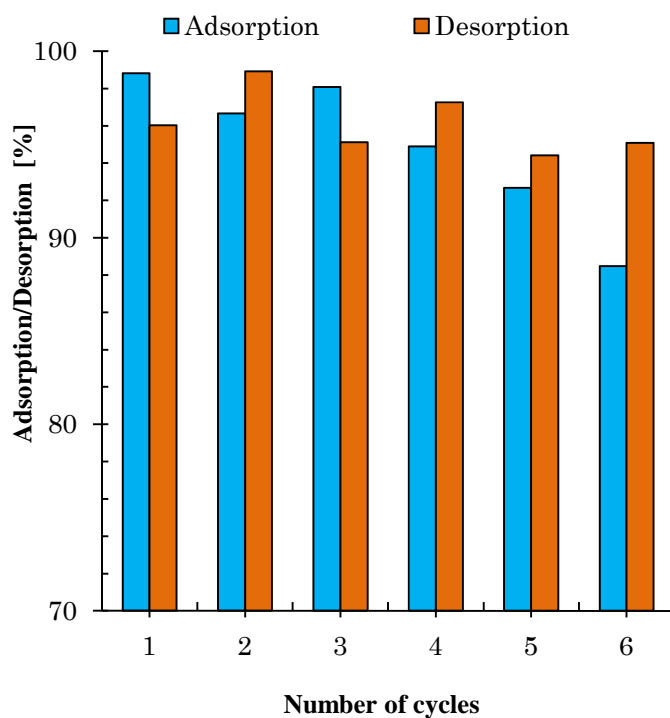
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-23 10 mg/L の濃度のフッ化物イオンを含む pH=5.7 の水溶液 200 mL に 500 mg のジルコニウム (IV) イオンを吸着・担持した強酸性イオン交換樹脂 MUROMAC MBX8-WH の粉末、ならびに 100 mg の凝集剤とを加えて 24 時間振り混ぜることによりフッ化物イオンを吸着させた凝集・沈殿物と固液比 (凝集・沈殿物の乾燥重量/溶離液体積) = 2.5 g/L の割合で 0.01~1 mol/L の濃度の水酸化ナトリウム水溶液とを接触させて振り混ぜることにより溶離を行った場合のフッ化物イオンの溶離百分率と溶離に用いた水酸化ナトリウム水溶液の濃度との関係

実験条件：水酸化ナトリウム水溶液の体積=10 mL、フッ化物イオンを吸着させた凝集・沈殿物の乾燥重量=25 mg、凝集・沈殿物中のフッ化物イオンの含有量=10.87 mg/g、振り混ぜ時間=24 時間、温度=30℃

⑧吸着－溶離の繰り返しによる耐久性

この場合も吸着－溶離を数回繰り返すことによるフッ化物イオンの吸着に対する使用した樹脂粉末の耐久性を検討した。その結果を図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-24 に示す。

6回の繰り返しの後も85%以上の吸着が見られる。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-24 フッ化物イオンの吸着と0.1 Mの水酸化ナトリウム水溶液を用いた溶離を繰り返した場合の繰り返し回数と吸着および溶離百分率の変化
実験条件：固液比 = 2.5 g/L、フッ化物イオン濃度 = 13.25 mg/L、温度 = 30°C

⑨検討結果

陽イオン交換樹脂＋磁性体凝集剤粉末を利用したフッ素除去システムにおいて最適条件は下記の数値となる。

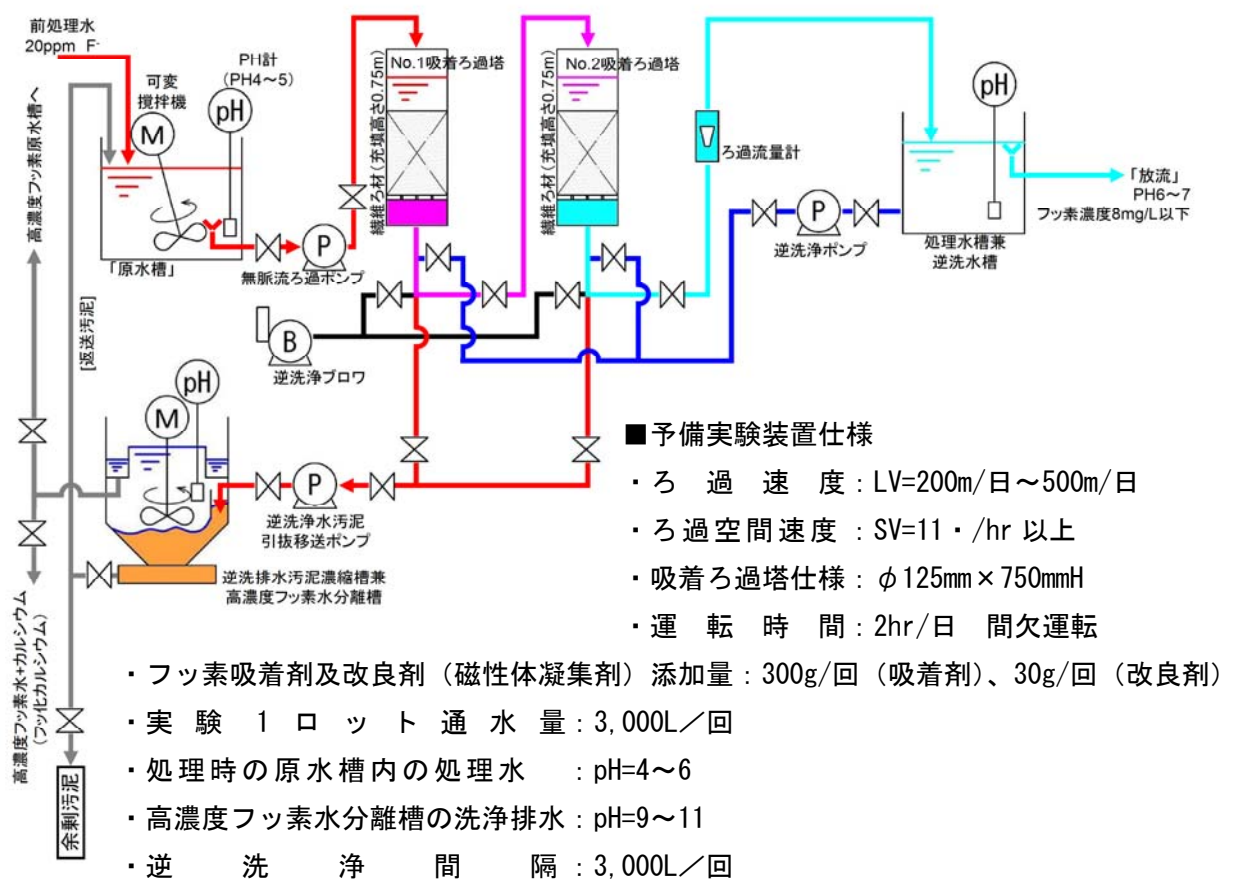
- ・ 処理原水の最適 pH 濃度は 5～6 が最適である。
- ・ フッ素吸着剤の再利用回数は 7～10 回が最適である。
- ・ 原水層の pH 調整は塩酸が最適である。
- ・ フッ素吸着剤の添加率は通水処理量の 10～30mg/L が最適である。
- ・ 担持金属イオンはジルコニウム (IV) が最適である。
- ・ 処理工程において臭気発生なし。脱臭装置必要なし。
- ・ フッ素吸着物の沈殿効果を持たせる為に凝集剤の添加必要なし。
- ・ フッ素吸着剤としてはこの開発吸着剤が最適である。

2.6.3.2-8 フッ素除去システムの研究

(a) 予備実験

予備実験プラントにおいてはフッ素化合物イオン除去特性を把握するため、フッ素吸着剤の添加量、再活性フッ素吸着汚泥の返送率、フッ素吸着剤と希薄フッ素排水との混合時及びその時の pH、吸着ろ過塔の最適線速度、最適空間速度、逆洗浄間隔、逆洗汚泥濃縮槽でのフッ素分離 pH などについて検討を行った。フッ素濃度分析は JIS K 0102（工場排水試験方法）により規定されているが、実験対象排水に共存イオンの影響によって安定した分析結果が得られない為に、今回の実験においてはデジタル比色法によるフッ素分析を採用した。又、原水混合槽の pH 調整には硫酸による硫化物の影響を考慮して塩酸により pH 調整を行い、又、逆洗浄排水汚泥濃縮槽における高濃度フッ素水と再活性化フッ素汚泥分離の為に pH 調整には苛性ソーダを使用した。

① 開発フッ素吸着剤を用いたフッ素除去システム予備実験フローシート



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-25 予備実験フローシート

② 予備実験写真



逆洗排水濃縮状況
(フッ素分離、再利用汚泥濃縮)



処理原水
フッ素濃度21mg/L PH5~6



ろ過ポンプ
1.7L/min



ろ過状況



No.1空気逆洗状況



No.2空気逆洗状況



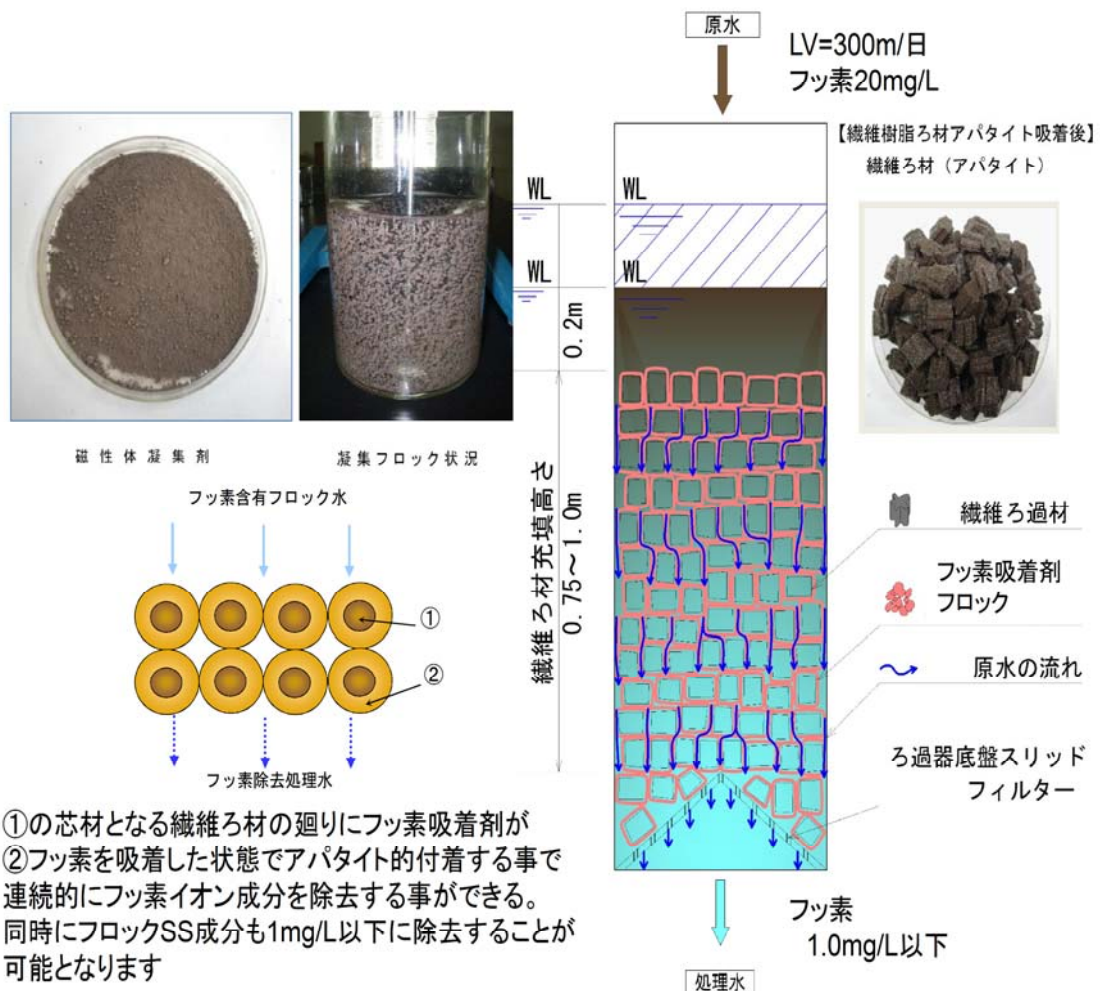
逆洗排水濃縮状況
(フッ素分離、再利用汚泥濃縮)

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-26 予備実験装置写真

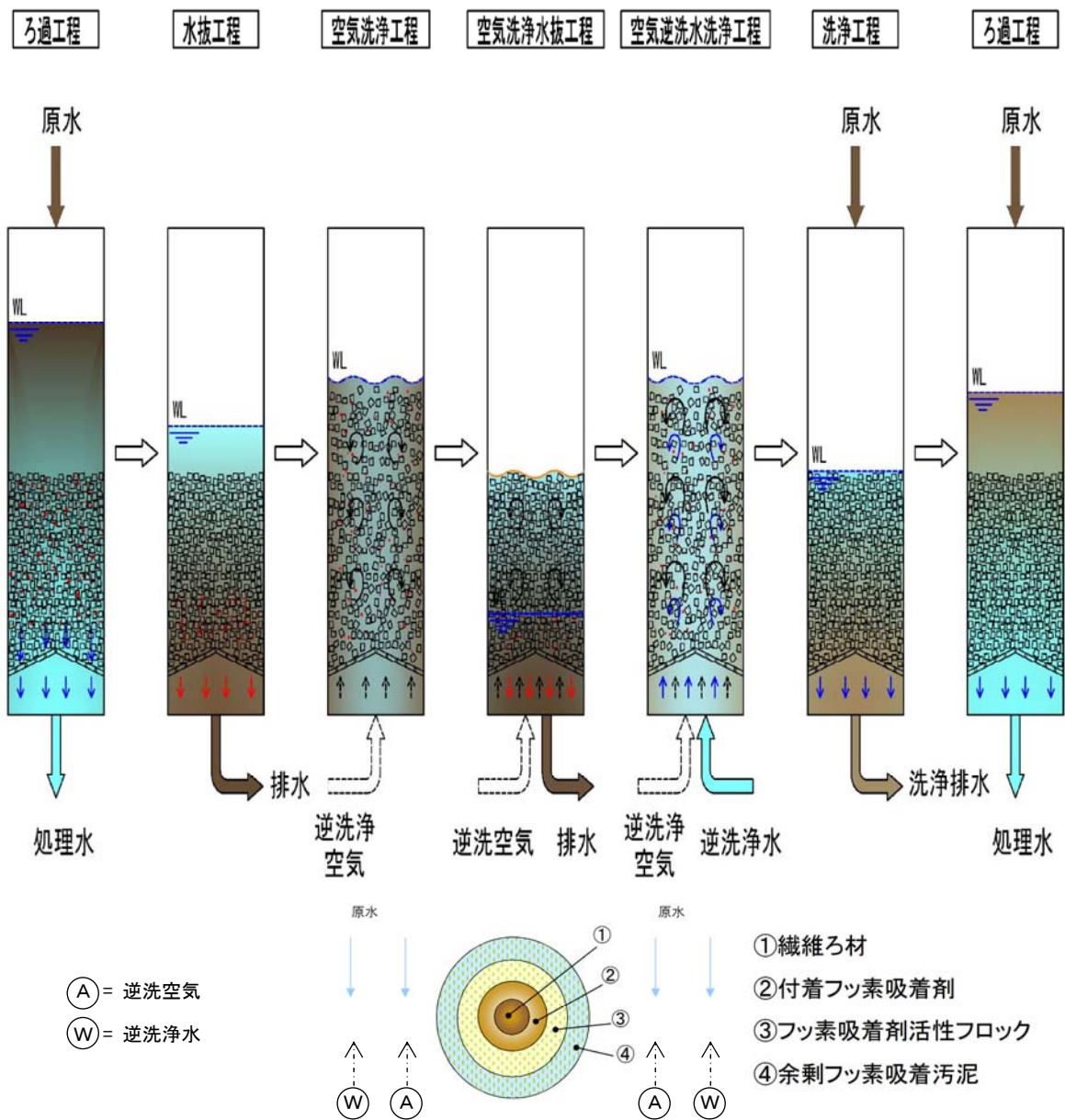
(イ)フッ素吸着ろ過塔システム原理

フッ素吸着ろ過塔システムの原理は従来方式である、イオン交換樹脂吸着塔方式、アルミ共沈システムの代りに、吸着ろ過塔内に樹脂製繊維ろ材を充填しろ過層を形成し、充填した繊維ろ材空間に、フッ化物イオン吸着ペレットフロックをアパタイト的に付着させることで、フッ化物イオン含有原水を（ろ過線速度 LV=200～500m/日）で通水することが可能で、確実に安定的にフッ化物イオンを除去する以外に、COD、SS 成分を除去することが可能なシステムである。充填された繊維ろ材は定期的な交換を必要とせず、年 1%程度の補充で継続的に長期間使用する事が可能となり、又注入するフッ素吸着剤注入率は約 3ppm 以下となり、注入方法は間欠注入となる。

ろ過吸着層再生は逆洗浄工程によって、圧密されたる層がろ過塔内の圧力降下によって、ろ過層膨張状態となり、低圧力、小水量で短時間にろ過層を再活性化することで、吸着ろ過塔機能を回復する事ができる。



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-27 フッ素吸着ろ過システムイメージ



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-28 ろ過逆洗工程イメージフロー

水抜き工程によって吸着ろ過塔内の水位を下げる。

空気洗浄工程 によって③フッ素吸着剤に活性フロックと④余剰フッ素吸着汚泥を①纖維ろ材から剥離する。

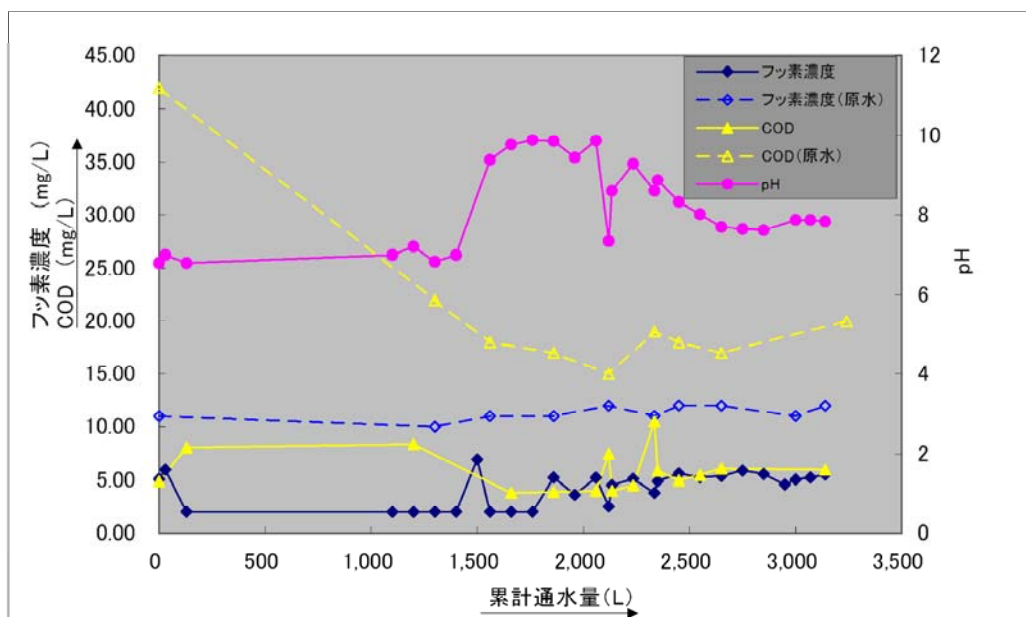
空気洗浄水抜き工程 によって剥離したフッ素吸着汚泥を洗浄汚泥濃縮槽へ移送する。

空気逆洗水洗浄工程 にて①纖維ろ材からもう1度③、④フッ素吸着活性フロックを剥離洗浄する。

洗浄工程 によって原水を通水して吸着ろ過槽を安定化させ ろ過工程 に移行する。

(ロ)予備実験結果

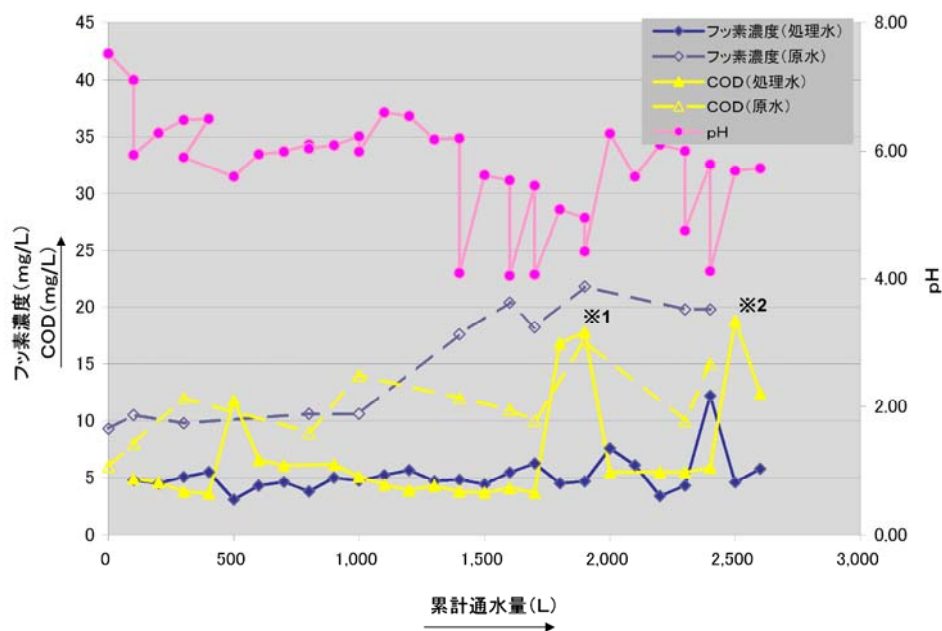
①pH 未調整フッ素除去試験データ



図Ⅲ.2.6.3.2-29 pH 未調整フッ素除去試験データ (ミカン搾汁残渣利用フッ素吸着剤)

三井レアメタル工場前段処理済み希薄処理水 (pH7~pH10) を pH 調製することなく処理した。ミカン搾汁残渣利用吸着剤のみでは吸着剤が流出する為、改良剤 (凝集剤) を混合槽にて攪拌後、フロック生成後通水し吸着ろ過を行った。結果として原水フッ素濃度 (10~12mg/L) を処理水フッ素濃度 (3~6mg/L) に低減することができた。

②塩酸にて pH 調整フッ素除去試験データ

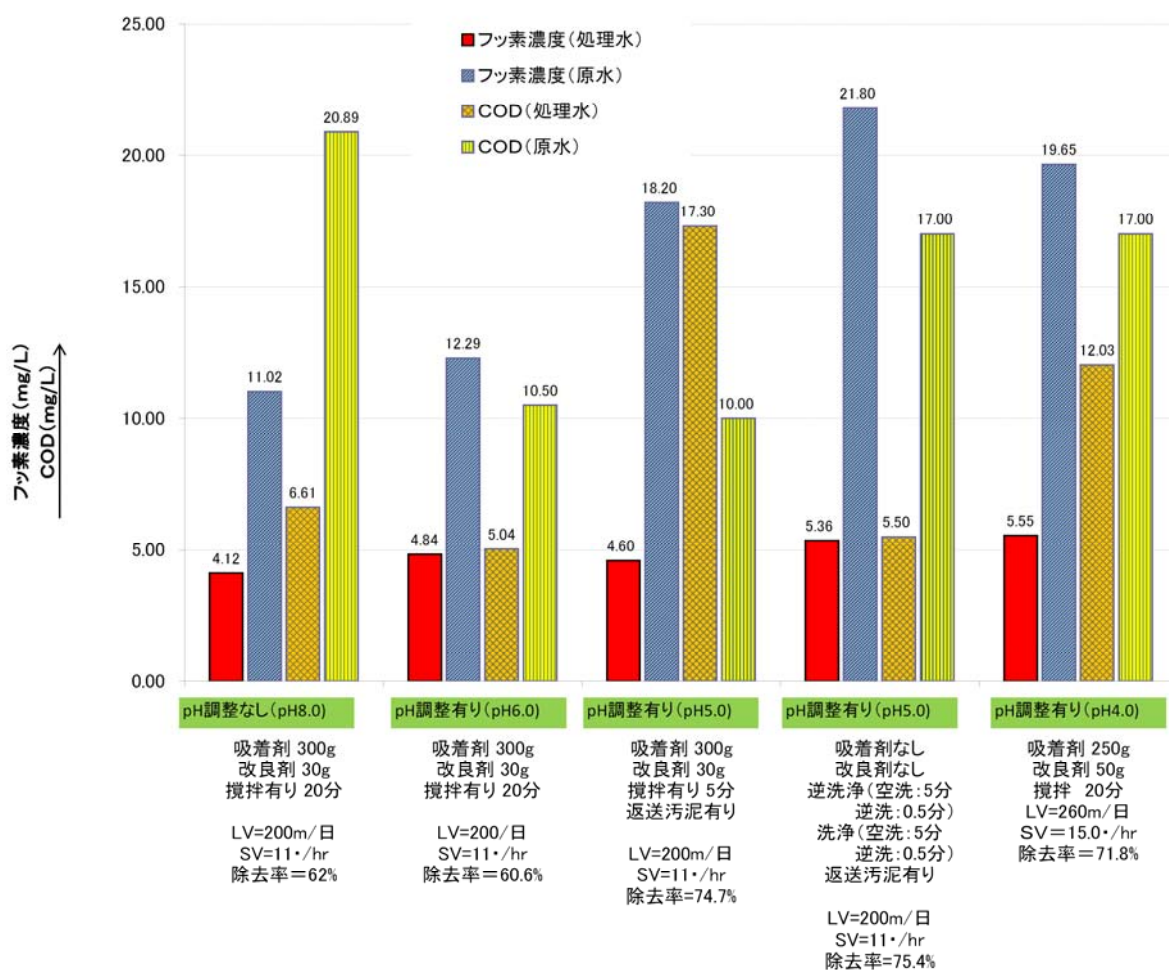


※1 返送汚泥有り 攪拌5分(吸着剤)
 ※2 返送汚泥有り (吸着剤なし)

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-30 pH 調整フッ素除去試験データ (pH5) (ミカン搾汁残渣利用フッ素吸着剤)

三井レアメタル工場前段処理済み希薄処理水 (pH7~pH10) を塩酸にて (pH4.5~pH6.5) に調整後、ミカン搾汁残渣利用吸着剤のみでは吸着剤が流出する為、改良剤 (凝集剤) を混合槽にて攪拌後、フロックを生成後通水し、吸着ろ過処理を行った。結果として原水フッ素濃度 (10~22mg/L) に対して処理水フッ素濃度が排水基準値 8mg/L 未満をクリアすることを確認した。(pH が異なるのはサンプリング日が異なる為)

③開発フッ素吸着剤(ミカン搾汁残渣利用)の pH 変化によるフッ素、COD 除去データ



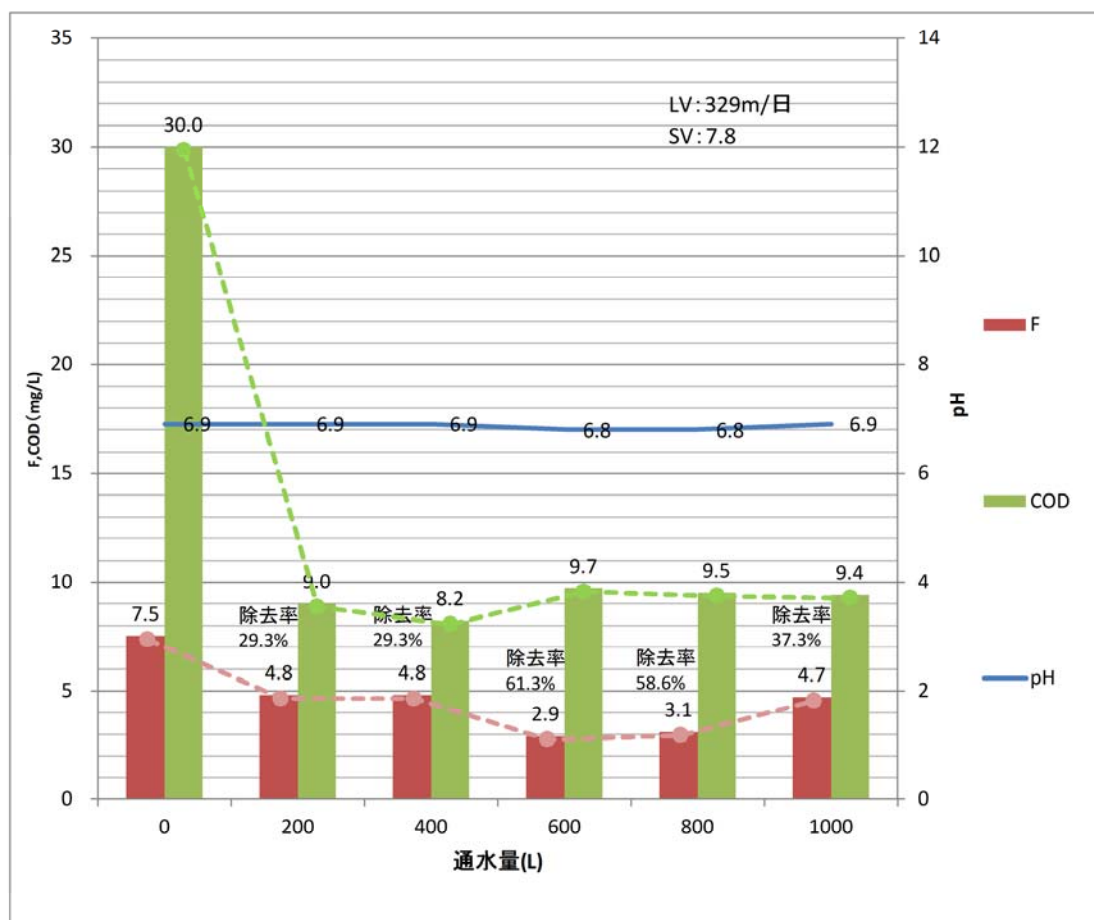
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-31 pH 変化によるフッ素、COD 除去データ

三井金属レアメタル工場実排水を pH8~4 に塩酸にて調整し、それぞれ 3,000L を 1 ロットとして吸着ろ過処理実験を行った。その時の処理条件は LV=200m/日、SV=11・/hr、吸着剤 300g、改良剤 30g を注入し、混合攪拌時間を変化させ、フッ素、COD 除去率の変化及び返送汚泥(吸着剤再活性)によるフッ素除去率を確認した。結果としていずれも排水基準値 8mg/L 未満をクリアすることができた。

④1 ヶ月放置した腐敗ミカン吸着剤再活性化汚泥によるフッ素吸着性能についての予備実験データ

実験データ

通水量 (L)	F濃度 (mg/L)	COD (mg/L)	pH	備考
0	7.5	30.0	6.9	原水
200	4.8	9.0	6.9	10L汚泥返送 100g改良剤添加 20分攪拌
400	4.8	8.2	6.9	
600	2.9	9.7	6.8	15L汚泥返送 30g改良剤添加 15分攪拌
800	3.1	9.5	6.8	
1000	4.7	9.4	6.9	



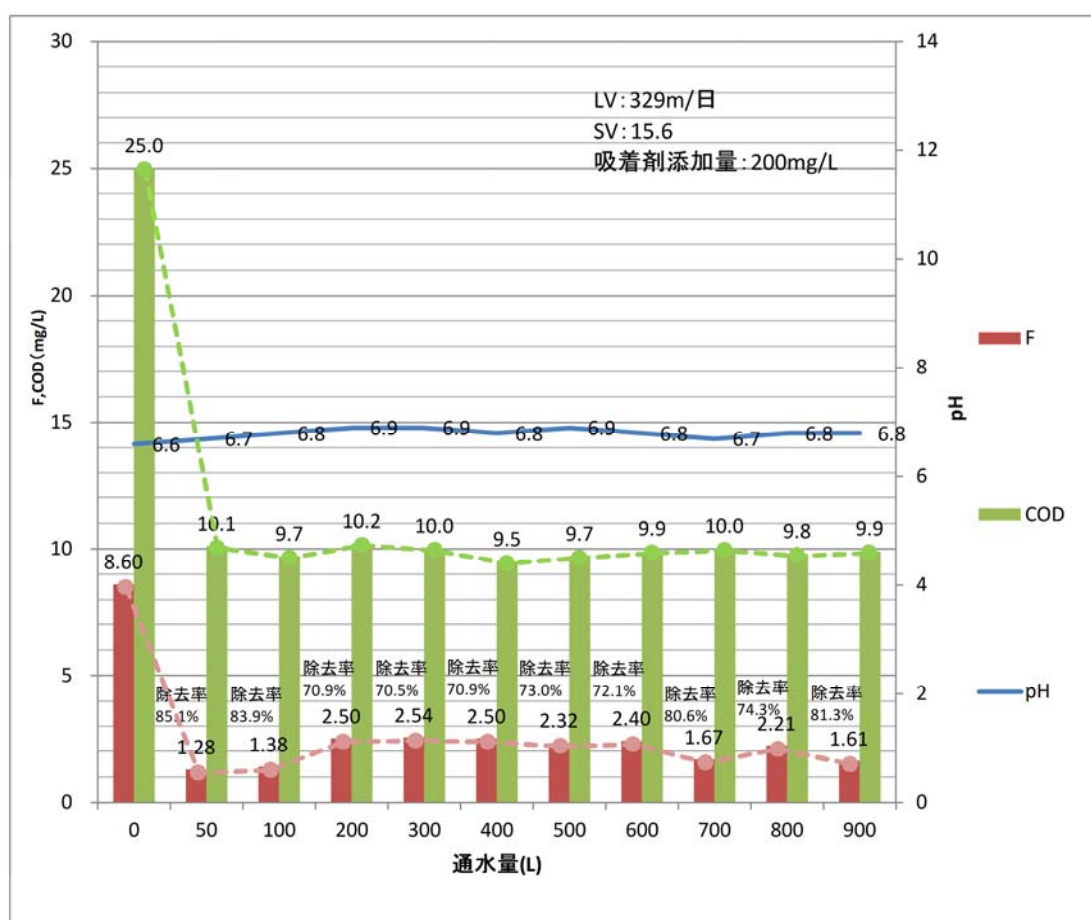
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-32 再活性化汚泥によるフッ素吸着性能についての予備実験データ

逆洗浄濃縮汚泥を 1 ヶ月間放置し腐敗状態のまま再活性汚泥とし、三井金属レアメタル工場実排水を使用して塩酸にて pH を 7 以下に調整し、フッ素吸着ろ過実験を行った。再活性化汚泥は腐敗状態で凝集力がない為に通水途中に改良剤（凝集剤）を混合し、フロックを生成後通水し実験を行った。結果としてフッ素原水濃度 7.5mg/L が 5mg/L 以下に低減できる事を確認した。又、本実験では COD においても除去可能であることを確認した。

⑤陽イオン樹脂+磁性体凝集剤吸着剤によるフッ素吸着除去データ

実験データ

通水量 (L)	F濃度 (mg/L)	COD (mg/L)	pH	備考
0	8.60	25.0	6.6	原水
50	1.28	10.1	6.7	フッ素吸着剤200g添加 5分攪拌
100	1.38	9.7	6.8	
200	2.50	10.2	6.9	
300	2.54	10.0	6.9	
400	2.50	9.5	6.8	
500	2.32	9.7	6.9	
600	2.40	9.9	6.8	
700	1.67	10.0	6.7	7日間放置後、再ろ過
800	2.21	9.8	6.8	
900	1.61	9.9	6.8	



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-33 フッ素吸着除去データ

三井金属レアメタル工場実排水を使用して塩酸にて pH を 7 以下に調整後、陽イオン樹脂+磁性体凝集剤を通水量 900L に対して 200g 添加後、混合槽にて 5 分間攪拌し、ブロックを生成させて吸着ろ過実験を行った。この吸着剤は改良剤を添加することなく吸着ろ過処理が可能で、フッ素除去率も 70~80%を確保することが可能で、この吸着剤が最も良い結果を得ることができた。

(b)パイロットプラント

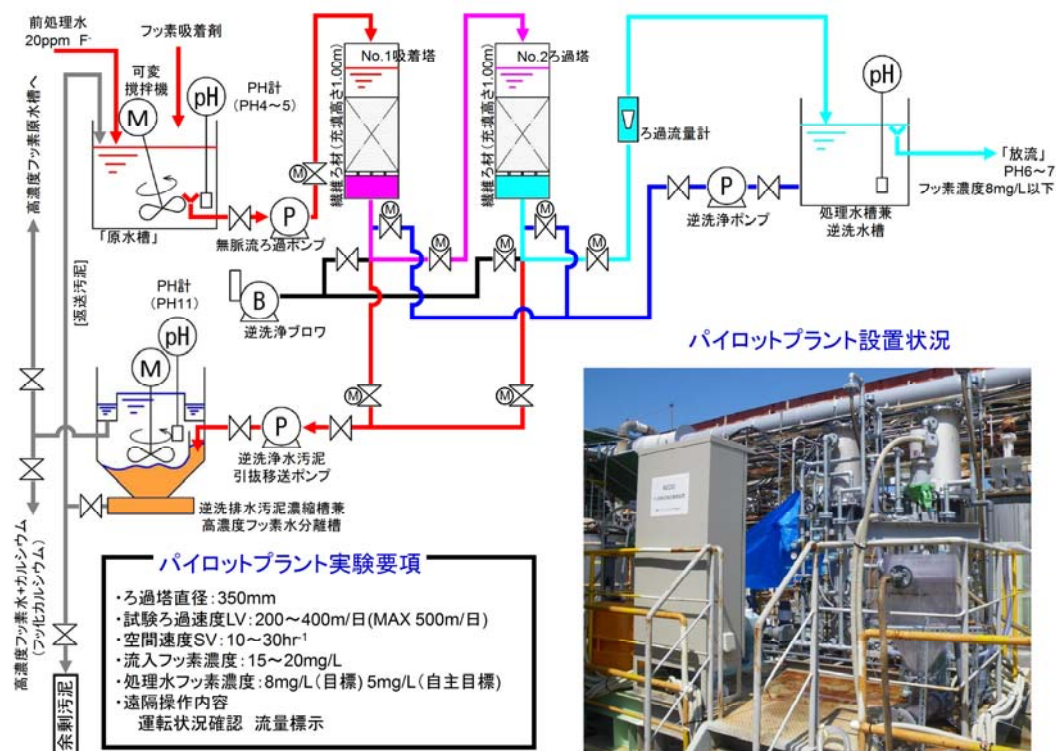
実証パイロットプラントは三井金属レアメタル工場に設置して前段カルシウム凝集沈殿処理されたフッ化物イオン濃度 20mg/L 以下の実排水を使用して、フッ化物イオン濃度を 8mg/L（排水基準）以下に常にクリアーすることを実証し、さらに環境基準 0.8mg/L をもクリアーすることを目標とし、

- ①吸着ろ過線速度 LV=200~500m/日
- ②空間速度 SV=10~30hr⁻¹
- ③吸着剤注入量は処理原水 100m³ に対して 300g を注入
- ④反応槽攪拌時間 15 分

その時の pH を 6 とし

- ⑤吸着ろ過塔逆洗浄間隔を 7 日に 1 回
- ⑥逆洗排水汚泥濃縮槽における高濃度フッ素水と再活性化返送汚泥分離 pH を 10 とし沈殿時間を 25 分として実証実験を行った。

この実証パイロットプラントにおいて発生汚泥量を 80%以上、必要エネルギーを 80%低減できることを目標として実験を行った。

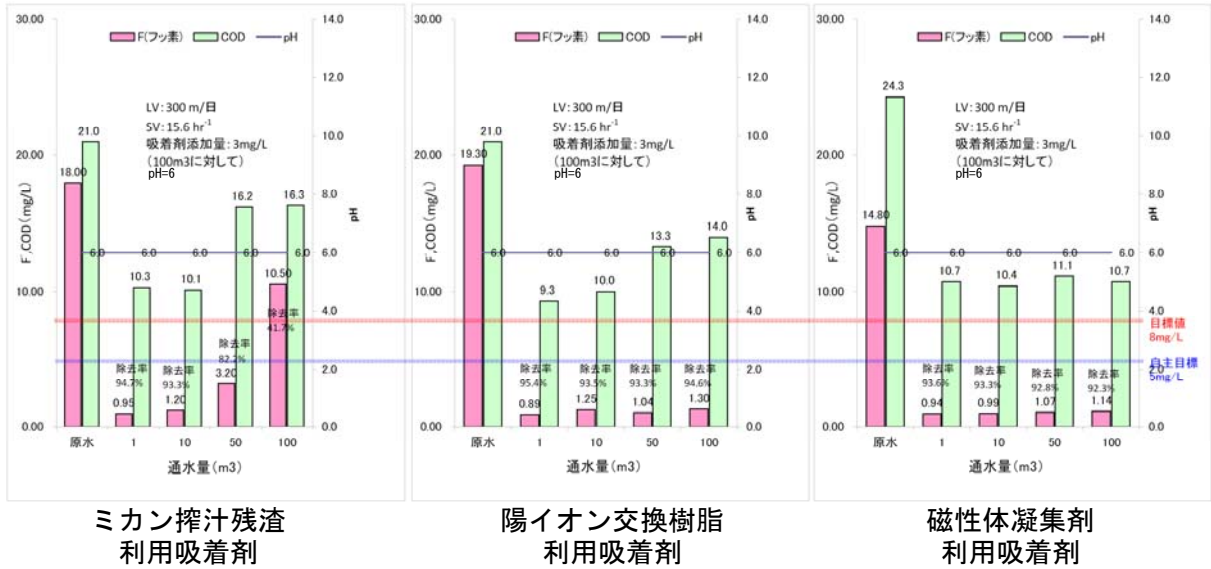


図Ⅲ.2.6.3.2-34 フッ素除去パイロットプラントフローシート（三井金属レアメタル工場設置）

(イ)実証実験結果

■各種開発フッ素吸着剤性能比較

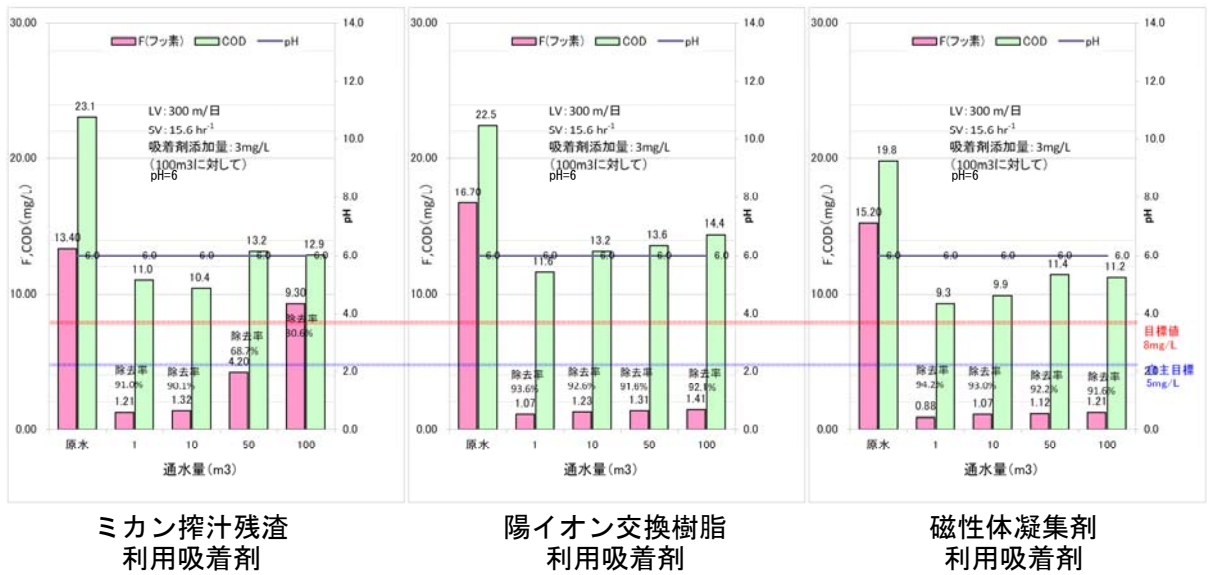
於：三井金属レアメタル工場



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-35 未使用イオン交換樹脂

3種類の開発吸着剤とも約 3ppm 以下の添加により 8mg/L という排出基準値をクリアすることが可能であり、又約 4ppm の添加により環境基準値をもクリアすることができる。但し、ミカン搾汁残渣利用吸着剤は 7 日目から腐敗が始まりフッ化イオン吸着性能が劣化する。

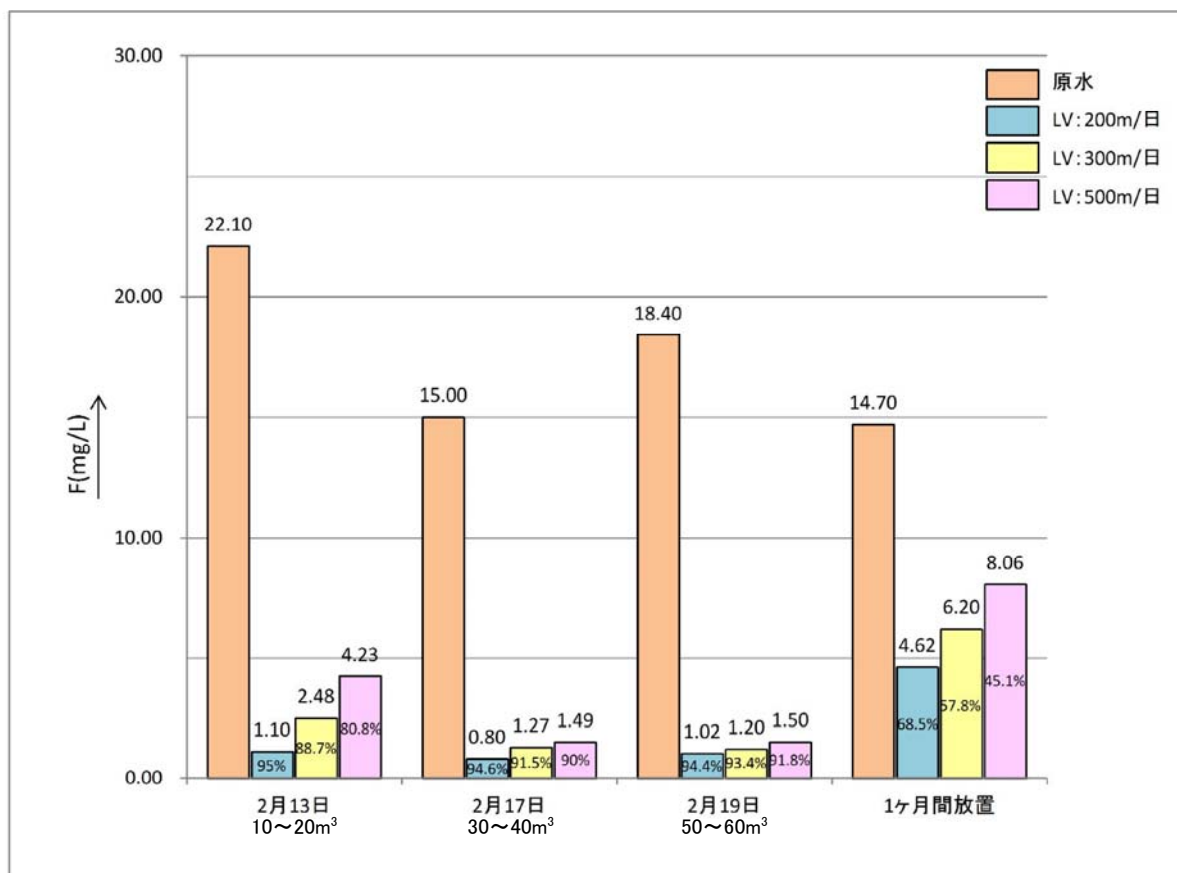
於：三井金属レアメタル工場



図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-36 返送汚泥再活性化吸着剤

再活性化吸着汚泥を約 80%返送してもフッ素吸着能力はバージン吸着剤と同等の性能を有する。この実験においては洗浄汚泥濃縮槽において pH11 にて 25 分間攪拌沈降した汚泥を再活性化吸着汚泥として返送する。

■陽イオン交換樹脂+磁性体凝集剤使用線ろ過速度吸着性能比較



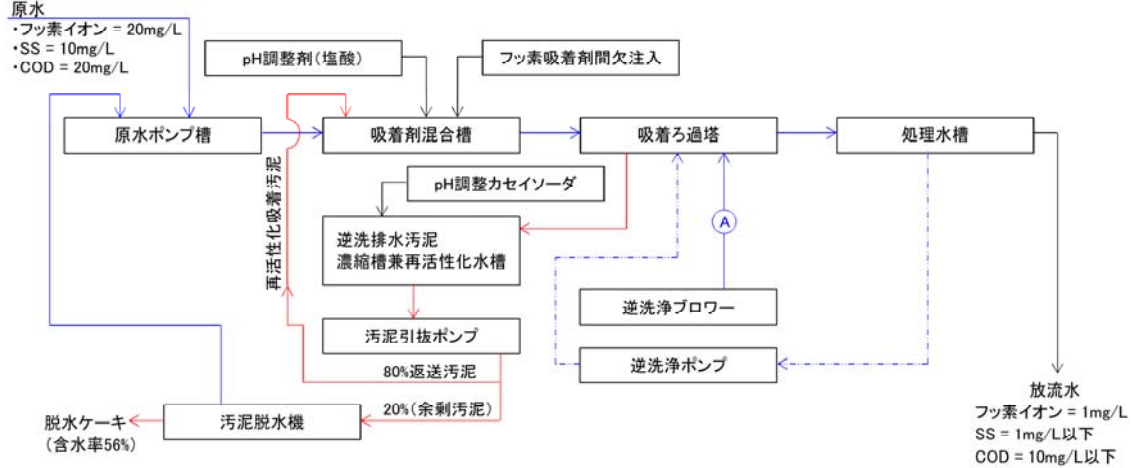
図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-37 線ろ過速度フッ素除去比較表

バージン磁性体利用フッ素吸着剤 300g を添加して混合槽にて 25 分間攪拌し、連続で 10m³ 通水間隔で LV=200m/日、300m/日、500m/日で通水してフッ化物イオン濃度を測定した。この結果において LV=500m/日で吸着ろ過処理しても排水基準値 8mg/L は確実にクリアーすることができた。又 1 ヶ月間放置実験は、吸着ろ過塔内が完全に乾燥状態で吸着剤を再投入せず各 LV において吸着性能を確認した。

(c)各システムのコスト比較成果

①汚泥発生量

<フローシート>



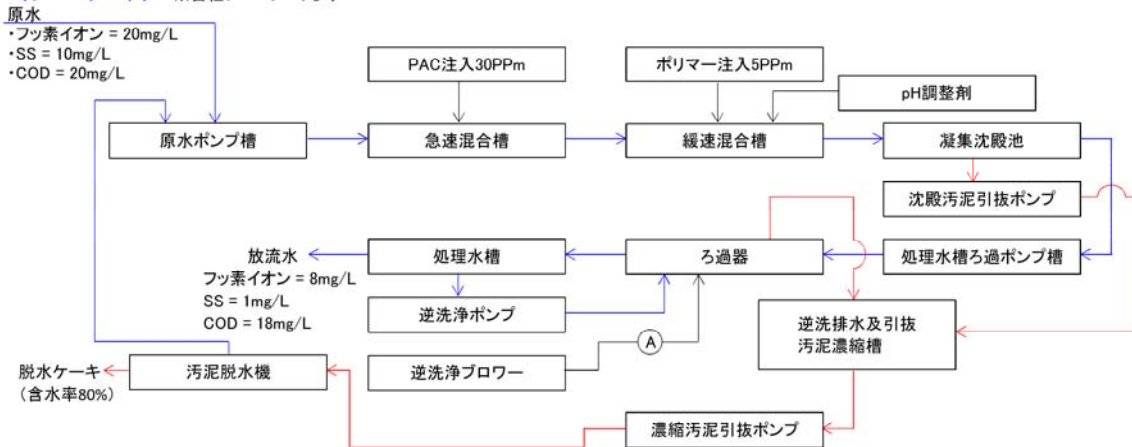
<発生汚泥量及び処分費>

- 1) 要項
 - ・処理水量 = $10\text{m}^3/\text{hr} \times 24\text{hr}/\text{日} = 240\text{m}^3/\text{日}$
 - ・フッ素吸着剤注入率 = $3\text{mg}/\text{L}$
 - ・原水中のSS = $10\text{mg}/\text{L}$ 処理水中のSS = $1\text{mg}/\text{L}$
 - 2) 汚泥発生量
 - ・フッ素吸着剤による汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times 3\text{mg}/\text{L} = 0.72\text{kg}/\text{日}$
 - ・SSに起因する汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times (10-1)\text{mg}/\text{L} = 2.16\text{kg}/\text{日}$ 計 $2.88\text{kg}/\text{日}$
 - 3) 脱水ケーキ発生量 (60%水分として計算…実験データによる)
 - $Q = 2.88\text{kg}/\text{日} \div 0.4 = 7.2\text{kg}/\text{日} \rightarrow 216\text{kg}/\text{月} (0.216\text{t}/\text{月})$
 - 4) 脱水ケーキ処分費 (20,000円/t処分費)
 - $0.216\text{t}/\text{月} \times 20,000\text{円}/\text{t} = 4,320\text{円}/\text{月}$
- ※フッ素イオン吸着剤に磁性体混入により脱水性向上の為、含水率60%として計算

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-38 研究開発フッ素吸着ろ過法

処理水量 $10\text{m}^3/\text{hr} \times 24\text{hr}/\text{日}$ の通水処理量にて対して開発フッ素吸着剤注入率を $3\text{mg}/\text{L}$ 、原水中の SS 濃度を $10\text{mg}/\text{L}$ 、処理水 SS 濃度を $1\text{mg}/\text{L}$ として汚泥発生量を計算した。その時の発生 DSS 量は $2.88\text{kg}/\text{日}$ 、60%水分脱水ケーキとして処理すれば汚泥量は $7.2\text{kg}/\text{日}$ ($0.216\text{t}/\text{月}$) となる。最終汚泥処分費を $20,000$ 円/t とすれば月 $4,320$ 円の処理費用がかかることになる。

<フローシート> ※自社フローシートより

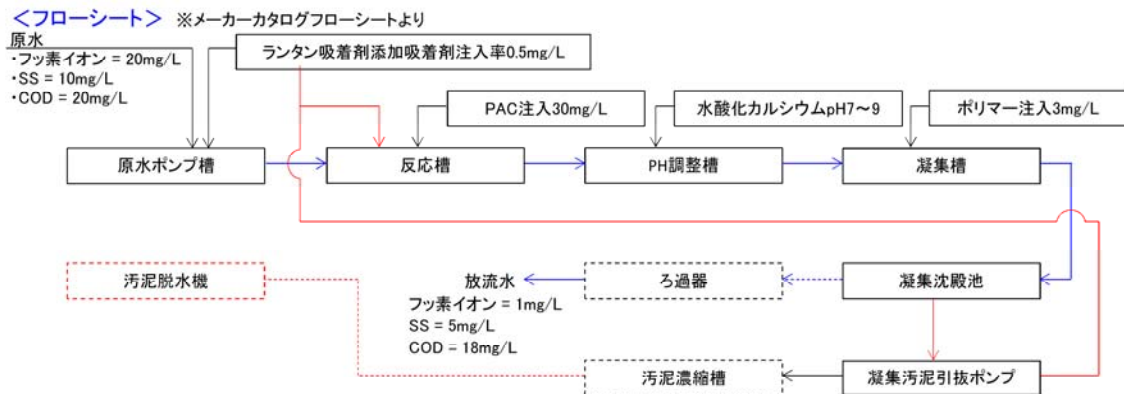


<発生汚泥量及び処分費>

- 1) 要項
 - ・処理水量 = $10\text{m}^3/\text{hr} \times 24\text{hr}/\text{日} = 240\text{m}^3/\text{日}$
 - ・PAC注入率 = 30PPm ポリマー注入率 = 5PPm
 - ・原水中のSS = 10mg/L 処理水中のSS = 1mg/L
 - 2) 汚泥発生量
 - ・PACによる汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times 30\text{mg}/\text{L} = 7.2\text{kg}/\text{日}$
 - ・ポリマーによる汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times 5\text{mg}/\text{L} = 1.2\text{kg}/\text{日}$
 - ・SSに起因する汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times (10-1)\text{mg}/\text{L} \approx 2.16\text{kg}/\text{日}$ 計10.56kg/日-DSS
 - 3) 脱水ケーキ発生量 (80%水分として計算)
 - $Q = 10.56\text{kg}/\text{DSS} \cdot \text{日} \div 0.2 = 52.8\text{kg}/\text{日} \cdot 1.584\text{kg}/\text{月} (\text{約}1.6\text{t}/\text{月})$
 - 4) 脱水ケーキ処分費 (20,000円/t処分費)
 - $1.6\text{t}/\text{月} \times 20,000\text{円}/\text{t} = 32,000\text{円}/\text{月}$
- ※PAC、ポリマー使用による凝集沈殿処理汚泥の為、脱水性を考慮して80%水分として計算

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-39 アルミ共沈法

処理水量 $10\text{m}^3/\text{hr} \times 24\text{hr}/\text{日}$ の通水処理量に対して、PAC 注入率を $30\text{mg}/\text{L}$ 、高分子凝集剤（ポリマー）を $5\text{mg}/\text{L}$ 、原水中の SS 濃度を $10\text{mg}/\text{L}$ 、処理水中の SS 濃度を $1\text{mg}/\text{L}$ として汚泥発生量を計算した。その時の発生 DSS 量は $10.56\text{kg}/\text{日}$ 、80%水分脱水ケーキとして処理すれば汚泥量は $52.8\text{kg}/\text{日}$ （ $1.6\text{t}/\text{月}$ ）となる。汚泥処分費を $20,000\text{円}/\text{t}$ とすれば $1.6\text{t}/\text{月} \times 20,000\text{円}/\text{t} = 32,000\text{円}/\text{月}$ の処理費用がかかることになる。（アルミ凝集沈殿汚泥は脱水性が悪いので、含水率を 80%水分として計算）



<発生汚泥量及び処分費>

- 1) 要項
 - ・処理水量 = $10\text{m}^3/\text{hr} \times 24\text{hr}/\text{日} = 240\text{m}^3/\text{日}$
 - ・ランタン吸着剤添加率 = $0.5\text{mg}/\text{L}$
 - ・PAC注入率 = $30\text{mg}/\text{L}$
 - ・ポリマー注入率 = $3\text{mg}/\text{L}$
 - 2) 汚泥発生量
 - ・ランタン吸着剤による汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times 0.5\text{mg}/\text{L} = 0.12\text{kg}/\text{日}$
 - ・PACによる汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times 30\text{mg}/\text{L} = 7.2\text{kg}/\text{日}$
 - ・ポリマーによる汚泥発生量 $240\text{m}^3/\text{日} \times (10-1)\text{mg}/\text{L} = 2.16\text{kg}/\text{日}$ 計 $9.48\text{kg}/\text{日}$
 - 3) 脱水ケーキ発生量 (80%水分として計算)
 - $Q = 9.48\text{kg}/\text{日} \div 0.2 = 47.4\text{kg}/\text{日} \dots 1.422\text{t}/\text{月}$ (1.422t/月)
 - 4) 脱水ケーキ処分費 (20,000円/t処分費)
 - $1.422\text{t}/\text{月} \times 20,000\text{円}/\text{t} = 28,400\text{円}/\text{月}$
- ※PAC、ポリマー使用による凝集沈殿処理汚泥の為、脱水性を考慮して80%水分として計算

図Ⅲ. 2. 6. 3. 2-40 ランタン使用吸着剤使用フッ素処理

処理水量 $10\text{m}^3/\text{hr} \times 24\text{hr}/\text{日}$ の通水処理量に対して、ランタン吸着剤を $0.5\text{mg}/\text{L}$ 、PAC 注入率を $5\text{mg}/\text{L}$ 、高分子凝集剤（ポリマー）注入率を $3\text{mg}/\text{L}$ として汚泥発生量を計算した。その時の発生 DSS 量は $9.48\text{kg}/\text{日}$ 、80%水分脱水ケーキとして処理すれば汚泥量は $47.4\text{kg}/\text{日}$ ($1.422\text{t}/\text{月}$) となる。汚泥処分費を $20,000$ 円/t とすれば $1.422\text{t}/\text{月} \times 20,000$ 円/t = $28,400$ 円/月の処理費用がかかることになる。

よって処分費が最も高いアルミ共沈法指標を「100」とすれば、ランタン処理法は「89」開発吸着剤法は「14」となり、汚泥発生量を従来形アルミ共沈法と比較して86%低減することができる。

余剰汚泥脱水処理状況



逆洗排水濃縮状況
(フッ素分離、再利用汚泥濃縮)
濃縮汚泥濃度1.5%



・自然脱水(袋脱水ケーキ86%(含水率))



・加圧脱水(脱水ケーキ含水率60%)

図Ⅲ.2.6.3.2-41 逆洗排水汚泥濃縮槽兼フッ素分離槽、袋脱水ケーキ、重力脱水ケーキ
写真陽イオン交換樹脂+磁性体凝集剤利用吸着剤使用において7日に1回逆洗浄にて4
回逆洗浄汚泥分を濃縮した場合の汚泥脱水状況写真。

陽イオン交換樹脂+磁性体凝集剤を利用した吸着ろ過実験において1ロット100m³通水処理後、1回逆洗浄工程を行い、この工程を4回くり返し実施した後、NaOHを使用してpH11に調整濃縮後に濃縮沈殿汚泥(DSS1.5%)として引き抜き、400mm×400mmフィルター袋にて10時間自然脱水した。その後、荷重40kgのウェイトにて10時間重力加圧脱水後、脱水ケーキ含水率及び分離水濃度を測定した。

②各フッ素処理システムエネルギー消費量比較

表Ⅲ. 2. 6. 3. 2-2 システムエネルギー比較表 (10m³/hr × 24hr/日処理)

処理システム 項目	研究開発フッ素吸着ろ過法	アルミ共沈法	従来形吸着剤使用フッ素除去法
原水移送ポンプ (原水ろ過ポンプ)	0.4KW × 1台 = 0.4KW × 24hr/日 = 9.6KWhr ※0.15m ³ /min × 10mH × 0.4KWポンプ × 1台	1.5KW × 1台 = 1.5KW × 24hr/日 = 36KWhr (合計動力) ※0.15m ³ /min × 20mH × 1.5KWポンプ × 1台	0.4KW × 1台 = 0.4KW × 24hr/日 = 9.6KWhr ※0.15m ³ /min × 10mH × 0.4KWポンプ × 1台
ろ過塔逆洗浄ポンプ	0.4KW × 1台 = 0.4KW × 0.01hr/日 = 0.004KWhr ※2日に1回20分逆洗浄工程	1.5KW × 1台 = 1.5KW × 0.02hr/日 = 0.03KWhr ※1日1回30分逆洗浄工程	
空気逆洗浄ブロー	0.4KW × 1台 = 0.4KW × 0.01hr/日 = 0.004KWhr ※0.60m ³ /min × 10KPa × 0.4KWブロー ※2日に1回20分空洗浄	1.5KW × 1台 = 1.5KW × 0.02hr/日 = 0.03KWhr ※1.1m ³ /min × 35KPa × 1.5KWブロー ※1日1回20分空洗浄	
混合槽	①吸着剤混合槽(2.5m ³) 0.4KW × 1台 = 0.4KW × 0.4hr/日 = 0.16KWhr ※バーজন吸着剤投入時及再活性化吸着剤 汚泥移送時のみ運転 計 0.16KWhr	①急速攪拌槽(2.5m ³) 0.4KW × 1台 = 0.4KW × 24hr/日 = 9.6KWhr ②緩速攪拌槽(2.5m ³) 0.4KW × 1台 = 0.4KW × 24hr/日 = 9.6KWhr ※PAC、ポリマーは連続注入 計 19.2KWhr	①反応槽(2.5m ³) 0.4KW × 1台 = 0.4KW × 24hr/日 = 9.6KWhr ②凝集槽(2.5m ³) 0.4KW × 1台 = 0.4KW × 24hr/日 = 9.6KWhr ③pH調整槽(1.2m ³) 0.1KW × 1台 = 0.1KW × 24hr/日 = 2.4KWhr ※24時間連続運転 計 21.6KWhr
凝集沈殿池		汚泥掻寄機駆動力 0.2KW × 1台 = 0.2KW × 24hr/日 = 4.8KWhr ※24時間連続運転	汚泥掻寄機駆動力 0.2KW × 1台 = 0.2KW × 24hr/日 = 4.8KWhr ※24時間連続運転
凝集沈殿池 汚泥引抜ポンプ	※再活性化返送汚泥ポンプ 0.2KW × 1台 = 0.2KW × 0.2hr/日 = 0.04KWhr (2日に1回20分間返送するものとする)	0.2KW × 1台 = 0.2KW × 2hr/日 = 0.4KWhr ※1日に3hrおきに20分間汚泥引抜	0.2KW × 1台 = 0.2KW × 2hr/日 = 0.4KWhr ※1日に3hrおきに20分間汚泥引抜
薬品注入ポンプ	①pH調整剤注入ポンプ 0.02KW × 2台 = 0.04KW × 24hr/日 = 0.48KWhr ②吸着剤は7日に1回手動バッチ投入	PAC注入ポンプ 0.02KW × 1台 = 0.02KW × 24hr/日 = 0.48KWhr ポリマー注入ポンプ 0.02KW × 1台 = 0.02KW × 24hr/日 = 0.48KWhr 計 0.96KWhr	PAC注入ポンプ 0.02KW × 1台 = 0.02KW × 24hr/日 = 0.48KWhr ポリマー注入ポンプ 0.02KW × 1台 = 0.02KW × 24hr/日 = 0.48KWhr pH調整剤注入ポンプ 0.02KW × 1台 = 0.02KW × 24hr/日 = 0.48KWhr 計 1.44KWhr
汚泥濃縮槽	逆洗排水汚泥濃縮槽兼再活性化水槽 ①汚泥掻寄機(1日2時間運転) 0.2KW × 1台 = 0.2KW × 2hr/日 = 0.04KWhr ②pH調整攪拌槽 0.1KW × 1台 = 0.1KW × 2hr/日 = 0.01KWhr 計 0.05KWhr	逆洗排水及引抜汚泥濃縮槽 ①汚泥掻寄機(1日2時間運転) 0.2KW × 1台 = 0.2KW × 2hr/日 = 0.04KWhr 計 0.04KWhr	凝集汚泥濃縮槽 ①汚泥掻寄機(1日2時間運転) 0.2KW × 1台 = 0.2KW × 2hr/日 = 0.04KWhr 計 0.04KWhr
汚泥脱水設備	半自動フィルター脱水機使用 トータル動力 1.5KW 1.5KW × 2hr × 4回/月 = 12KW月 12KW月 ÷ 30日 = 0.4KWhr	半自動フィルタープレス脱水機使用 トータル動力 1.5KW 1.5KW × 2hr × 15回/月 = 45KW月 45KW月 ÷ 30日 = 1.5KWhr	半自動フィルタープレス脱水機使用 トータル動力 1.5KW 1.5KW × 2hr × 15回/月 = 45KW月 45KW月 ÷ 30日 = 1.5KWhr
総計動力	10.738KWhr/日	62.96KWhr/日	39.38KWhr/日
電気料金	214円/日	1,259円/日	788円/日

開発吸着剤を使用したフッ素除去プラントに設備する各機器の消費電力量と従来システムであるアルミ共沈法プラント及び従来形フッ素吸着剤使用フッ素除去プラントとの消費電力を比較した。(電気料金は 20 円/kW として計算)

- ・ 研究開発フッ素吸着剤使用プラント・・・ 214 円/日 (指標 17)
- ・ アルミ共沈法プラント・・・・・・・・・・ 1,259 円/日 (指標 100)
- ・ 従来形吸着剤使用プラント・・・・・・・・・・ 788 円/日 (指標 63)

アルミ共沈法プラント指標を 100 とすれば、開発フッ素吸着剤使用プラントは 17 となり、エネルギー消費量を従来形アルミ共沈法と比較して 83%低減できる事を確認した。

③各フッ素処理システムイニシャルコストを比較

表Ⅲ.2.6.3.2-3 各システムのイニシャルコスト比較表 (10m³/hr×24hr/日処理)

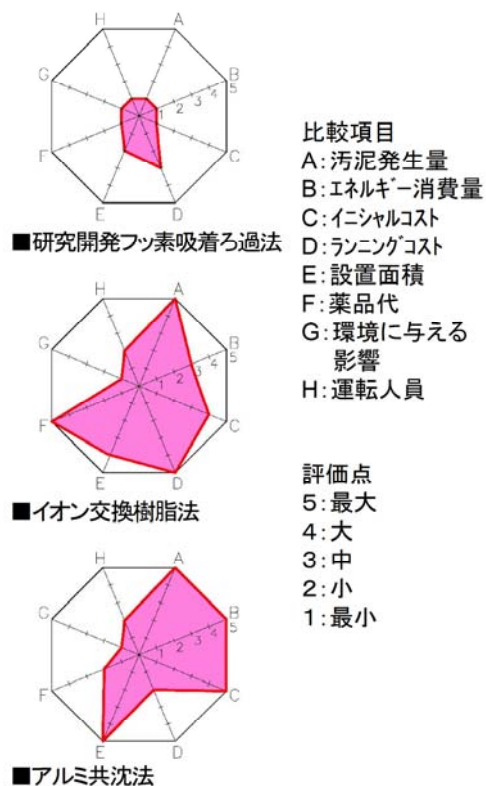
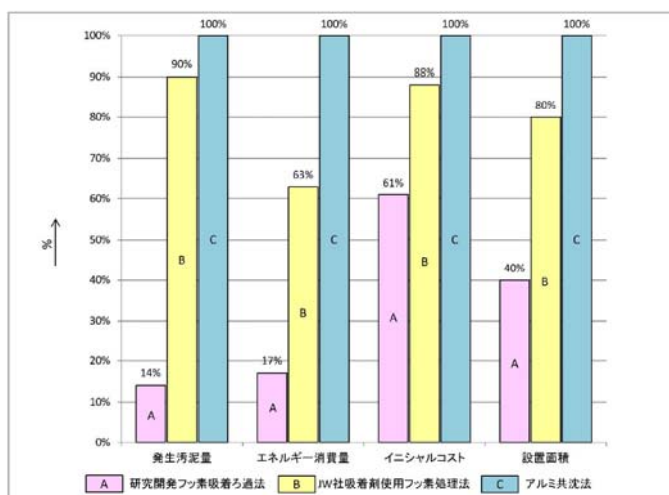
項目	処理システム	研究開発フッ素吸着ろ過法	アルミ共沈法	従来形吸着剤使用フッ素除去法
原水ポンプ槽 機器基礎工事		コンクリート槽(別見積)	コンクリート槽(別見積)	コンクリート槽(別見積)
塔、槽機器類	①吸着剤混合槽 φ1.0m×1.5mH SUS304	800,000	①急速混合槽、緩速混合槽 φ1.2m×1.5mH SUS304	900,000×2 =1,800,000
	②フッ素吸着ろ過塔 φ1.0m×2.5mH/全自動 SUS304	3,200,000	②凝集沈殿池 φ3.0m×2.5mH SS400	4,800,000
	③濃縮汚泥槽兼再活性化槽 φ2.0m×2.5mH SS400	2,800,000	③逆洗排水汚泥濃縮槽 φ2.0m×2.5mH SS400	2,800,000
			④メンブレンろ過器	2,900,000
ポンプ設備	①原水ポンプ、逆洗ポンプ 0.15m ³ /min×10mH×0.4KW	200,000×2 =400,000	①原水ポンプ、逆洗ポンプ 0.15m ³ /min×20mH×1.5KW	300,000×2 =600,000
	②再活性化返送汚泥ポンプ 一軸定量ポンプ	600,000	②沈殿汚泥引抜ポンプ 濃縮汚泥ポンプ	600,000×2 =1,200,000
	③空気逆洗浄ブロー 0.6m ³ /min×10KPa×0.4KW	230,000	③空気逆洗浄ブロー 1.10m ³ /min×35KPa×1.5KW	450,000
薬品注入設備	①pH調整剤注入ポンプ	750,000	①PAC、ポリマー、 pH調整剤注入設備設備	750,000×3 =2,250,000
	②フッ素吸着剤注入設備	200,000		pH調整剤注入設備設備 =2,250,000
脱水機設備	①半自動フィルタープレス脱水機 0.5m ² ×10室	2,300,000	①半自動フィルタープレス脱水機 0.5m ² ×10室	2,300,000
制御盤	①屋外自立型 1面 1.2m ^W ×1.8m ^H ×0.5m ^D SUS304	2,400,000	①屋外自立型 1面 1.2m ^W ×1.8m ^H ×0.5m ^D SUS304	2,400,000
据付運転指導	1式	1,200,000	1式	2,800,000
合計		¥14,880,000 [1]	¥24,300,000 [1.6倍]	¥21,450,000 [1.5倍]

開発したフッ素吸着剤を使用して 240m³/日処理能力のプラントを設置する場合のイニシャルコストと当社製アルミ共沈プラント及び従来形吸着剤使用フッ素除去プラントイニシャルコストを比較した。

- ・研究開発フッ素吸着剤使用プラント・・・¥14,880,000 (指標 61)
- ・アルミ共沈法プラント・・・・・・・・・・・・¥24,300,000 (指標 100)
- ・従来形吸着剤使用プラント・・・・・・・・・・・・¥21,450,000 (指標 88)

アルミ共沈法プラント指標を 100 とすれば、開発フッ素吸着剤使用プラントは 61 となり、イニシャルコストを従来形アルミ共沈法と比較して約 41%低減できる。

④各フッ素処理システムイニシャル、ランニングコスト比較集計グラフ



図Ⅲ.2.6.3.2-42 イニシャル、ランニングコスト比較集計グラフ

研究開発フッ素吸着剤を使用した除去プラントシステム、従来形イオン交換樹脂を使用したフッ素除去プラント、アルミ共沈プラントシステムを汚泥発生量、エネルギー消費量、イニシャルコスト、ランニングコスト、設置面積、環境に与える影響等を総合的に評価判断すると、開発フッ素吸着剤使用フッ素除去システムプラントが最も優れていることが確認できた。

2.6.4 成果のまとめ

2.6.4.1 抽出法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

2.6.4.1.1 含浸抽出法によるめっき液長寿命化技術

(1) 目標の達成度

平成21年度の目標として、無電解ニッケルめっき廃液中から亜鉛イオンだけを選択的に吸着除去できる含浸樹脂の作製方法を検討し、最適な作製条件を見出した。平成22年度は最適条件で作製した含浸樹脂を用いて亜鉛除去装置を作製した。亜鉛除去装置によるめっき液の長寿命化がめっき皮膜の析出に与える影響を検討した結果、5倍の長寿命化にも関わらず良好なめっき速度、皮膜性能を確認できた。また、これら技術の基礎データとなる溶媒抽出や含浸樹脂による亜鉛の抽出平衡の解析も行い、吸着平衡定数を求め目標を達成した。一方、めっき液の送液により、含浸樹脂に担持させた亜鉛抽出剤が溶出していくことから、めっき液中に溶媒（亜鉛抽出剤）が混入するという課題が残っている。また、担持させた亜鉛抽出剤の溶出に伴って含浸樹脂の亜鉛吸着能力が低下していくことから、溶出の抑制の検討が必要である。

平成23年度は亜鉛抽出剤の溶出を抑えることで、含浸抽出法の適用による経済的優位性を検証することを目標とした。具体的には含浸樹脂のコーティングや運用条件の変更を検討した。

無電解ニッケルめっき廃液から90%以上の回収率でニッケルを回収するという目標は、スケジュールどおりにラボスケールの装置で達成できた。平成22年度にベンチスケールの装置を試作したので、今後は、スケールアップ時の問題点を解決しながら、大型装置でも90%以上のニッケル回収率が得られることを実証する。またニッケル抽出について、液液界面での吸着状態、有機相内での錯体分布、定界面積セルによる抽出速度測定も行い、その加速機構の概略を明らかにし、目標を達成した。

その後、含浸樹脂の繰り返し耐久性を上げる検討を行い、抽出剤種を低酸性度のCyanex272に変更することで達成した。この時点で、他の抽出法と含浸抽出法の経済的優位性を比較検討した結果、共同研究中のエマルションフロー法が優位であることがわかった。そこで、「新抽出法を用いた使用済み液のリサイクル技術」のエマルションフロー実証試験機において、めっき廃棄から亜鉛を抽出する不純物除去工程において検討した。その結果、安定したエマルションが生成し、90%以上の亜鉛抽出率を得ることが出来た。

従って、新抽出法をアルミニウムに施す下地めっきに用いれば、めっき液の寿命を従来の5倍に長寿命化することが可能となり、廃液量が1/5となるため、めっき液処分のエネルギーすなわち汚泥処理を80%削減できることを間接的に立証した。

(2) 成果の意義

我が国の産業を支えているアルミニウムは、腐食が起こりやすいことから、耐磨耗性・耐食性を付与するための無電解ニッケルめっきが広く用いられている。

アルミニウムに施す無電解ニッケルめっき液を極簡易な方法で著しく長寿命化することはめっき廃液の削減による汚泥処理に掛かるエネルギー削減だけでなく、アルミニウムの普及の一助となり、従来の鉄鋼部材を軽量化することによるエネルギー削減も期待できると考える。また、本研究成果を基盤技術とすれば、無電解ニッケルめっき液中に含まれる亜鉛と同様に、従来、特定の用途に必要な吸着剤が開発されていない場合にも、含浸抽出法による簡易な方法で吸着剤を作製することが期待できる。特に、抽出剤の溶出防止策が確立できれば、本方法の適用可能性は大きく広がり、レアアース等のレアメタルの分離回収事業への使用も期待できる。

本研究の成果により、めっき廃液中のニッケルを低コストで回収して再利用することが可能になれば、ニッケルに限らず、レアメタル等の有価物の回収・リサイクル、有害な廃棄物の削減につなげられる。このような観点から、経済的、社会的な意義はきわめて高い。また、回収能力の高さと経済性を両立させるとともに、液液抽出で問題とされる排水に混入する有機成分を完全除去できれば、革新的な水処理技術、リサイクル技術として、様々な産業分野での利用価値が生まれる。また、ニッケル抽出の加速機構の概略が判明したことにより、抽出操作条件の設定に際しての有用な情報が提供できるとともに、ユーザーの信頼感を向上させることができるものと期待できる。

(3) 知的財産権等の取得

現時点では出願していないが、抽出剤の溶出防止策として、ポストカラム法やコーディング法を検討中であり、これらが成功すれば知的財産権を出願する予定。

その後、含浸樹脂の製造方法において重要な知見を得たので、国内において特許出願した。

(4) 成果の普及

論文1報が当分野での著名国際誌である Solvent Extraction & Ion Exchange に採択され、学会での口頭発表も2件行った。9月に開催される化学工学会秋季大会および資源・素材学会でも各1件を発表予定である。また2.6.4.1.2の成果とも併せて化学工学論文集に総合論文を発表した。その論文に基づき、担当者が財団法人クリーンジャパンセンターによる「リサイクル技術開発本多賞」を受賞した。

(5) 成果の最終目標達成状況

残る課題として含浸樹脂から亜鉛抽出剤が溶出することが挙げられる。(表Ⅲ

2.6.4.1-1) すでに無電解ニッケルめっき液中から亜鉛選択性があり、5 倍の長寿命化は達成されており、亜鉛抽出剤の溶出が抑えられればめっき液への溶媒の混入が起こらず、含浸樹脂装置導入による経済的な優位性も見込める試算である。平成 23 年度に亜鉛抽出剤の溶出防止策として、ポストカラム法やコーティング法を検討し、最終目標を達成した。

表Ⅲ. 2. 6. 4. 1-1 最終目標を達成するための課題と解決法

最終目標	研究内容	課題	解決法
アルミニウムに施す無電解ニッケルめっきに含浸抽出法を用いることで、めっき液を長寿命化して、汚泥処理・処分のエネルギーをプロセス全体として 80%削減する	含浸樹脂の作製方法を検討し、めっき廃液中の亜鉛を選択的に吸着できる含浸樹脂を開発する。また、含浸樹脂を用いた亜鉛除去装置を適用した連続めっき試験と装置導入による経済的優位性を検討する。	含浸樹脂から亜鉛抽出剤が溶出する。	ポストカラム法やコーティング法を検討

平成 23 年度に亜鉛抽出剤の溶出防止策を検討した結果、抽出剤を低酸性度の Cyanex272 に置き換えることにより、顕著な耐久性の向上が認められた。即ち、処理液の pH に適した酸性度の抽出剤を選択すれば、含浸樹脂の耐久性は向上しめっき液中の亜鉛が除去でき、めっき液を 5 倍に長寿命化できることがわかった。従って、5 倍の長寿命化により廃液量が 1 / 5 になり、汚泥処理・処分のエネルギーをプロセス全体として 80%削減することが可能であることを示した。

ここで、他の抽出方法と経済的優位性を検討した結果、エマルションフロー法が優れていることがわかり実証試験した。即ち、めっき廃液中の亜鉛除去の形で実証し、この結果における亜鉛除去率から 5 倍の長寿命化が可能と結論づけた。

2.6.4.1.2 新抽出装置による金属回収技術(新抽出法を用いた使用済み液のリサイクル技術)

(1)目標の達成度

無電解ニッケルめっき廃液から 90%以上の回収率でニッケルを回収するという目標は、スケジュールどおりにラボスケールの装置で達成できた。平成 22 年度にベンチスケールの装置を試作したので、今後は、スケールアップ時の問題点を解決しながら、大型装置でも 90%以上のニッケル回収率が得られることを実証する。またニッケル抽出について、液液界面での吸着状態、有機相内での錯体分布、定界面積セルによる抽出速度測定も行い、その加速機構の概略を明らかにし、目標を達成した。

その後、実証試験において、スケールアップした自動エマルションフロー抽出装置を開発し、工業的に使用済み液からニッケルを抽出し、その抽出したニッケルを原料に補

給液を製造し、工程内でリサイクルする技術を確立し目標を達成した。

従って、ニッケルをリサイクルすることによるエネルギー削減効果（製造エネルギー、輸送エネルギー、処分エネルギー等）と回収エネルギーをミキサーセトラ法と比べ大幅に削減できたことにより、総合するとプロセス全体として 80%削減の目標達成できた。

(2)成果の意義

本研究の成果により、めっき廃液中のニッケルを低コストで回収して再利用することが可能になれば、ニッケルに限らず、レアメタル等の有価物の回収・リサイクル、有害な廃棄物の削減につながられる。このような観点から、経済的、社会的な意義はきわめて高い。また、回収能力の高さと経済性を両立させるとともに、液液抽出で問題とされる排水に混入する有機成分を完全除去できれば、革新的な水処理技術、リサイクル技術として、様々な産業分野での利用価値が生まれる。また、ニッケル抽出の加速機構の概略が判明したことにより、抽出操作条件の設定に際しての有用な情報が提供できるとともに、ユーザーの信頼感を向上させることができるものと期待できる。

(3)知的財産権等の取得

現時点においては、特許戦略の都合上、出願は行っていない。

その後、エマルションフロー抽出装置の制御方法において、重要な知見を得たため国内において特許出願した。本特許を早期に権利化し、装置販売およびライセンスフィーで事業化していく。

(4)成果の普及

平成 23 年 9 月に化学工学会秋季大会で 1 件、資源・素材学会秋季大会で 1 件を発表予定である。10 月には溶媒抽出分野では最大の国際会議である国際溶媒抽出会議にて、2.6.4.1.2 の成果とも併せての基調講演を依頼されている。また 11 月には東アジア資源リサイクル国際会議にて 1 件発表予定である。さらに表面技術協会から解説記事の執筆を依頼されている。

その後、論文 3 報（他に 1 報は審査中）、学会での口頭発表 2 件行った。また、技術交流会やセミナー等で 6 回講演した。更に、展示会での発表がきっかけとなり、(株)日本経済新聞社より取材の申し込みがあり、以下の様に 2014 年 4 月 10 日の日経産業新聞に掲載された。

(5)成果の最終目標達成状況

本装置を、使用済み無電解ニッケルめっき液に適用することにより、使用済み液中に 5 g/L 程度存在するニッケルを 90%以上抽出できる。このとき抽出残液中のニッケルは 0.5 g/L 以下と、陽イオン交換樹脂によって容易に完全除去可能な濃度となる。ニッケ

ル除去後の溶液はリン 1 mol/L を含み、ここからリン酸カルシウムを製造することが可能となる。このことは、これまで使い道がなく産業廃棄物として排出されていた使用済み液が、枯渇懸念があるリンの資源に生まれ変わることを意味する。

ニッケル回収に要するエネルギーは、中和に要する水酸化ナトリウムに基づくものが中心であるが、これらは回収される硫酸ニッケルにより相殺される。抽出残液処理に要するエネルギーは、イオン交換樹脂による残留ニッケル除去工程、有機酸分解工程、リンの酸化工程、リン酸カルシウム沈殿工程、ろ過・脱水工程などに分けられるが、これら工程に必要なエネルギーは、得られる硫酸ニッケルおよびリン酸カルシウムによってほぼ相殺される。したがって、本ニッケル回収技術の確立によって従来の全量廃棄に比べて所要エネルギーを 80%以上削減することが可能と考えられる。

表Ⅲ. 2. 6. 4. 1-2 最終目標を達成するための課題と解決法

最終目標	研究内容	課題	解決法
無電解ニッケルめっき廃液から 90%以上のニッケルを回収し、めっき廃液処理のエネルギーをプロセス全体として 80%削減する	新規液液抽出装置（エマルションフロー装置）を無電解ニッケルめっき液からのニッケル回収に適用するための検討を行い、最適な装置構造を導く。また、既存装置であるミキサーセトラと性能比較を行うことで、経済的優位性を検討する。	実用サイズへと装置のスケールアップを行う必要がある。	スケールアップしても広範囲にわたって安定なエマルションが発生するように、ヘッド構造を工夫する。

その後、スケールアップした全自動エマルションフロー抽出装置を開発し、50%希釈の使用済み液の場合に 24 時間稼動にて 0.85t/日、ニッケル抽出率 90%以上を達成した。更に、従来の全量廃棄に比べて、ニッケルをリサイクルすることによるエネルギー削減効果（製造エネルギー、輸送エネルギー、処分エネルギー等）と回収エネルギーをミキサーセトラ法と比べ大幅に削減できた。これらの総合的なエネルギー削減効果により、目標達成できたと考えられる。

2.6.4.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

2.6.4.2.1 COD 成分の分解と促進酸化物沈殿複合処理

(1) 目標の達成度

無電解銅めっき廃液の処理を困難にしているキレート剤等の COD 成分をフェントン酸化で効率的に分解除去できたこと、および処理液中の重金属を酸化物に変換でき、含水率 60%以下で、汚泥量を半減できたことから、当初の中間目標は達成できたと考える。

(2) 成果の意義

本研究では、これまで処理が困難であった無電解めっき液などの、COD 成分であるキレート剤を大量に含む重金属廃液や排水を、低スラッジ量で効率よく処理するための技術を開発する。このため、まず、有機物の分解に効果があることが知られているフェントン酸化を中心に酸化分解について検討し、無電解めっき液中の COD 成分を効率的に分解除去する技術を開発した。この技術は、無電解めっき廃液だけでなく、各種の産業から排出される濃厚廃液にも対応することができ、その成果の意義は大きい。次に、触媒として使用した鉄や無電解めっき液中の銅を酸化物として沈殿させる技術を開発するとともに、銅の一部を金属銅として回収する技術を開発し、含水率 60%以下で、汚泥量を半減することを可能にした。これによって、これまで産業廃棄物として処分されていた廃液から、銅を資源として回収することができ、実用化に近づいたものと期待される。

(3) 知的財産権等の取得

「無電解銅めっき廃液を処理する方法およびその装置」について特許出願した。

(4) 成果の普及

得られた成果は、2010・2011 インターアクア国際水ソリューション総合展で紹介するとともに、その一部は国際誌 (Chemosphere) に論文発表した。また、2011 年 9 月に開催される水環境シンポジウムで、発表するとともに、2011 年 11 月にサンディエゴで開催された国際会議 (The 17th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil) で発表した。

(5) 成果の最終目標達成状況

これまで処理ができなかった無電解銅めっき廃液の COD 成分をフェントン酸化で分解除去し、処理液中の金属を酸化物に変換する技術を確立するとともに、さらにその一部を金属銅として回収することを可能にした。これによって、汚泥が資源として利用でき、結果として汚泥フリーの処理技術が確立されたことになる。しかし、最終目標の達成には、省エネが必要になる。これに対しては、フェントン酸化における過酸化水素の削減や酸化物沈殿法の効率化が必要であるが、ホルムアルデヒドを廃液中の銅で酸化することと、酒石酸を酒石酸銅として沈殿分離することにより過酸化水素使用量の削減に成功したこと、銅の一部を酸化銅だけでなくさらに汚泥発生量が少ない金属銅として回収することを可能にしたことにより省エネが図られ、最終目標は達成できるものと考えている。

表Ⅲ. 2. 6. 4. 2-1 最終目標を達成するための課題と解決法

最終目標	研究内容	課題	解決法
COD 成分の分解除去と促進酸化物沈殿の複合処理により、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体として 80%削減する	廃液や排水などの COD 成分の分解除去、処理液の重金属を酸化物に変換する。	省エネルギー性に優れた、COD 成分の分解除去と酸化物沈殿技術を確立する。	フェントン酸化における過酸化水素の削減、及び酸化物沈殿法の効率化。

2.6.4.2.2 硫化物沈澱法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

(1) 目標の達成度

1) アルカリ領域での硫化水素ガスセンサー制御硫化沈澱法が適用できるシステム

先導研究からの継続研究に関しては、アルカリ領域でも NS 法は工業レベルで実施できる技術が開発でき、継続研究の目標は達成できた。

2) 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減

① 4 分野の水酸化物汚泥を当該システムで処理した結果、どの汚泥も有用金属の 80% 以上が回収され、汚泥の削減率はステンレス工業の汚泥を除いて 80%以上削減できた。それに伴って消費エネルギーも 80%以上削減されると考えられる。ステンレス汚泥は鉄含有率が高く目標削減率達成はできなかったが、全体的に見て概ね初期目標を達成した。

自主目標の回収金属の品位 90%以上に関しては 1 社が 83.2%、他の 3 社平均は 93%で、4 社平均が 90.5%であった。自主目的は概ね達成でき、このシステムで回収された硫化銅・硫化ニッケル汚泥は市場に流通している。

② 硫化物反応で生成する硫化ニッケルスラリー洗浄方式、すなわちリパルプ洗浄方式は実証試験において工業規模で行われ、回収硫化物汚泥中の不純物、とりわけリンが大幅に取り除けることがわかり、これまで硫化ニッケル汚泥流通を阻害していたリン問題解決に大きく前進できた。また、硫化ニッケル汚泥中のニッケル含有率も大幅に向上し、スムーズに市場に流通している。

③ 硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムは解明でき、最適酸化条件も解明できた。実証試験を通じて工業規模で硫化ニッケル汚泥を酸化させる目処が立った。

④ 硫化ニッケル汚泥酸化により得られた硫酸ニッケル汚泥は水に溶解、ニッケル電解液が得られるが、その際溶解液を 60°C程度から晶析すると、後工程の電解析出が非常に上手いくことが判明し、③のリパルプ洗浄法と合わせると、種々の不純物を含んだ

広範囲な汚泥・廃液からこの方法により純度 99%以上の金属ニッケルが回収可能とわかった。また、電化析出の工業化の目処も立った。

- ⑤事業の採算性に関しては有用金属の含有率・ロンドン金属相場にも左右されるが、ニッケルに関しては、10 トン/日規模の汚泥処理を前提に考えると、湿潤状態含有率 2.2%以上、銅に関しては 7.6%以上あれば利益が出る。この条件を満たす汚泥・廃液は産業界で排出されているので、処理センターなど設置し、回収事業を行えば採算が取れる。
- ⑥この一連の研究開発でかなり広範囲な不純物を含む有用金属含有汚泥・廃液から銅・ニッケル・錫などの金属が分離回収でき、ニッケルに関しては 99%以上の金属ニッケルの回収が工業的回収できる目処が立った。錫・銅回収は水酸化錫、硫化銅汚泥として回収するが、常温で実施できる。金属ニッケルの回収は大部分常温で行われ、乾式製錬の消費エネルギーの 1/4 以下と推定する。日本国内でニッケルが循環使用されるようになれば、金属資源問題の改善に前進できる。
- ⑦「当該システムで従来技術と比べてどれだけエネルギーが削減されたか」に関しては、従来、金属水酸化物の大部分が捨てられている状況下では、従来技術の消費エネルギーは確定できないので比較は極めて困難である。今回の開発の原料の汚泥は、水分が 80%程度で処理工程中に大部分外部は硫酸ソーダや塩化ソーダなどの塩を伴って外部に排出される。残り 20%の金属を含む物質から有価金属のみを効率よく回収するのが今回開発のシステムである。錫は水酸化物、銅は硫化物として常温で回収され山元還元される。ニッケル回収工程も大部分は常温で処理される。晶析・電解析出工程でのみエネルギーを消費する。電解析出は従来法でも同様に電力を使う、今回開発の電解析出も従来法と変わらない電力効率を示している。前述のように乾式製錬のように高い温度（1500℃以上）にする工程がないのでエネルギー消費は少ない。
- ⑧全体的にみて、今回のシステムは従来法と比較して 80%以上省エネルギーになる。

(2) 成果の意義

現在、金属排水処理のほぼ 100%が水酸化法によってなされていて、その工程から排出する金属水酸化汚泥は、多くの有用金属を含みながらも元の金属原料（鉱石）に戻されず、埋立地に投棄されている。金属は元素であり、未来永劫循環使用できる物質である。しかしながら、「リサイクルするより捨てた方が安い」という理由で捨てているのが現実である。金属資源の枯渇・高騰し、国際的資源争奪戦が強まる中、「21世紀も捨て続けるのか?」、今まさに経済的採算性があり、エネルギー消費の少ない、環境に優しいリサイクル技術が望まれている。今回の開発は先導研究も含め6年間行われた。その間、開発技術の約6割が実施され、汚泥の削減、銅・ニッケルの山元還元など良好な結果を得ており、残りの部分の工業化も実施しようとして決意している。有用金属リッチな汚泥や廃液から事業を進めていき、技術改良を進めていけば、日本の国益にも合った事業になると確信している。

(3) 知的財産権の取得

今回、開発技術の中核技術である「硫化水素ガスセンサーによる硫化物法」(NS法)はすでにPCT未加盟の台湾も含め、国際特許を取得している。その技術を使わず今回の開発技術の実施は難しい。さらに、硫化ニッケル汚泥の空気酸化や装置化の部分の特許も約3件申請しており、この開発技術の権利は守られると考えている。

(4) 成果の普及

この技術は学会・業界などから注目され、これまで工業用水協会、表面技術協会、自動車技術会、日本水環境学会、大阪市立工業試験所などから投稿やセミナーの講演依頼もあり、一定の学術活動は行っている。また、びわ湖ビジネスメッセ、環境展、グリーンイノベーションなど多くの展示会に親会社と共に出席している。弊社ホームページでも日本語、英語で詳しく解説している。

2.6.4.3 有害元素吸着除去技術開発

2.6.4.3.1 新規ほう素吸着プロセスの開発

(1) 目標の達成度

吸着剤の合成方法を最適化することにより、現在 25g-ほう素/L-吸着剤のトップデータを得ており、中間目標値である従来材料の3倍(15g-ほう素/L-吸着剤)以上の吸着量を達成している。その後、吸着量の評価基準を、これまでの乾燥体積あたりから湿潤体積あたりへと変更した上で合成方法を改良し、湿潤体積あたりのほう素吸着量が従来材料の1.9倍を達成し、実用的にも使用可能であることを確認した。

(2) 成果の意義

現在、小規模めっき工場においては、経済的な理由からほう素の排水基準を守れないため、やむを得ず暫定基準を設けているが、乾燥体積あたりでは従来材料より安価で3倍以上の吸着性能を持つ新規吸着剤が開発でき、小規模めっき工場で採用されれば、暫定基準を撤廃できると考えられる。現時点において得られているほう素吸着性能は、従来剤の1.9倍であり、更なる性能向上とコストを抑える方策が望まれる。

(3) 知的財産権等の取得

小規模めっき工場をはじめとし、広く一般社会で使用してもらうために知的財産権は取得しなかった。

(4) 成果の普及

新規吸着剤の合成について、学術的には吸着学会や国際吸着学会などで発表した。ま

た各種イベントの機会を見つけ吸着剤の宣伝を行ったほか、めっき工場を調査した際にも新規吸着剤の性能など詳細に説明し、成果の普及に努めた。

(5) 成果の最終目標達成状況

吸着剤の合成方法の最適化により、現在 25 mg-ほう素/mL-吸着剤のトップデータを得ているので、今後さらに吸着条件を最適化することにより、中間目標値である従来材料の 3 倍の吸着量を持つ吸着剤の開発が達成できると考えている。それにより、吸着剤の製造から回収までの必要エネルギーは従来法の 19.9% (II. 1. 2. 6. 3 参照) となるため、新規吸着剤を組み込んだほう素吸着装置を運転することで最終目標値が達成できる可能性は大きい。現時点での吸着量は、評価基準を湿潤体積あたりに変更したところ 9.4mg-ほう素/ wet-mL -吸着剤であるため、すぐに実用化には至らないが吸着剤の設計指針が明らかとなっているため、検討に時間を要するが最終目標を達成する可能性は大きい。

表Ⅲ. 2. 6. 4. 3. 1-1 最終目標を達成するための課題と解決法

最終目標	研究内容	課題	解決法
めっき廃液中のほう素の回収で発生汚泥を削減し、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体として 80%削減する。	合成した吸着剤のハンドリング性向上のための製造技術、実用化のための量産化技術に関して検討を行う。	実用化には吸着剤のハンドリング性向上が必須なため、膨潤を抑える立体構造や造粒方法などについて検討する。	吸着剤を合成する際の架橋剤を変える、あるいは無機担体に担持させること等を検討する。

2.6.4.3.2 ミカン搾汁残渣を用いたフッ素の除去プロセスの研究開発

(1) 目標の達成度

開発した 3 種類のフッ素吸着剤及び開発処理システムによって最終目標値であるフッ化物イオンの吸着処理後の濃度を新排水基準値 8mg/L・環境基準値 0.8mg/L 未満に低減するという目標を達成できた。研究開発システムの特徴である吸着ろ過塔逆洗浄汚泥を分離濃縮する事で再活性化返送汚泥吸着剤として再利用できる事、又、フッ素吸着剤の初期注入率及び吸着剤再注入回数減少により、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体で 80%以上削減できるシステムを開発した。

(2) 成果の意義

吸着剤開発においてはミカン搾汁残渣及びミカン搾汁残渣代替原料を利用することにより、希薄濃度のフッ化物イオンを除去可能な安価な吸着剤が開発できた。

これまでの多価金属イオンを利用したフッ化物イオンの吸着剤が研究され、一部は商

品化されているが、本研究のように金属イオンの漏出による吸着剤の劣化の問題及び吸着剤の再活性化耐久性の問題に焦点を当てた研究例はない。本研究ではこの点に焦点を当てた最初の研究である。

吸着システムにおいては、従来吸着操作の多くは吸着剤をカラムに充填し、ここにフッ素廃液を通液することにより処理が行われている。このために吸着剤には優れた吸着機能の他、強い機械的強度が要求される場合が多く、優れた吸着機能を有しても機械的強度に問題があるために吸着剤として使用することができない場合が多い。これに対して本研究で開発した連続式フッ素吸着ろ過システムでは、粉体の吸着剤を攪拌、凝集によって吸着剤フロックを形成し、吸着とろ過を同時に一つの装置で行うものであり、吸着剤においては機械強度を必要とせず、プラントにおいてはランニングコスト、イニシャルコストを低減することが可能となる。

(3) 知的財産権等の取得

- 1) “フッ化物イオン除去方法” 特願 2012-147872、特開 2014-8477
- 2) “溶液中の陰イオン種の除去方法” 特願 2014-10580
- 3) “フッ素含有溶液からのフッ素化合物除去方法” 特願 2014-007110
- 4) “ろ過装置、そのろ過方法及びろ材の逆洗方法” 特願 2012-124653、特開 2013-248563

(4) 成果の普及

フッ素ならびに4フッ化ホウ素の吸着・除去に関する学術的成果に関しては国内で開催された国際会議、ならびに国内の学会において 9 件の発表を行った。また国際学術雑誌に 3 件の論文を投稿中であるが、内 2 件は審査が終了し、採択された。技術の普及に関しては、本研究の対象となる中小の電気メッキ業者や温泉施設、IC セラミック工場、ごみ焼却場に営業活動を行っている。またフッ酸を大量に使用しているニオブ、タンタルの製錬工場にも本技術の説明を行い、営業活動中である。

以上、4研究テーマ全体として、出願した特許、発表した論文等の件数をまとめ、表Ⅲ.2.6.4.3-2に示す。

表Ⅲ.2.6.4.3-2 特許、論文、外部発表等の件数（内訳）

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT 出願	査読付き	その他	
H21FY	0 件	0 件	0 件	0 件	0 件	2 件
H22FY	1 件	0 件	0 件	2 件	1 件	10 件
H23FY	1 件	0 件	1 件	2 件	2 件	16 件
H24FY	4 件	0 件	0 件	1 件	1 件	10 件
H25FY	3 件	0 件	0 件	3 件	0 件	6 件
H26FY	0 件	0 件	0 件	5 件	1 件	5 件

* Patent Cooperation Treaty :特許協力条約

4) 高効率難分解性物質分解技術の開発

2.7 難分解性化学物質分解

2.7.1 促進酸化処理による実排水中 1,4-ジオキサンの分解除去に関する研究開発

2.7.1.1 ジオキサンについて

(1)ジオキサン排水採取対象の工場について

業種とジオキサン排水の関係を PRTR から調査した結果、表Ⅲ.2.7.1-1 のように化学業種がジオキサンを大量に排水していることがわかった。化学業種の中でも感光性樹脂の成分である化学物質の製造時に溶媒として用い、製品洗浄の際の洗浄水に含まれるケース、エチレンオキサイド及びエチレングリコール等の化学物質製造時の副生成し、脱水・精製工程の排水中に含まれて排出されているケースがあることが知られている。

そこで本研究では、高濃度排水 20~10000mg/L と低濃度排水 0.5~20mg/L の排水に対応できるように、両方採水できる某化学工場にご協力戴き、実排水による社内処理試験と現地試験を実施した。

表Ⅲ. 2. 7-1 ジオキサン濃度範囲と対象業種

	ジオキサン濃度 適用範囲[mg/L]	対象業種	対象水
低濃度排水	0.5~20	化学、窯業・土石、 繊維、食料品、他	総合排水
高濃度排水	20~10,000	化学、繊維、他	製造工程水

(2)ジオキサンの処理方法について

ジオキサンの処理について調査した。その結果、一般的な生物処理、活性炭処理、沈澱処理では困難で、オゾン処理、AOP処理が効率よく分解できることがわかったので、オゾン処理、AOP処理を行った。

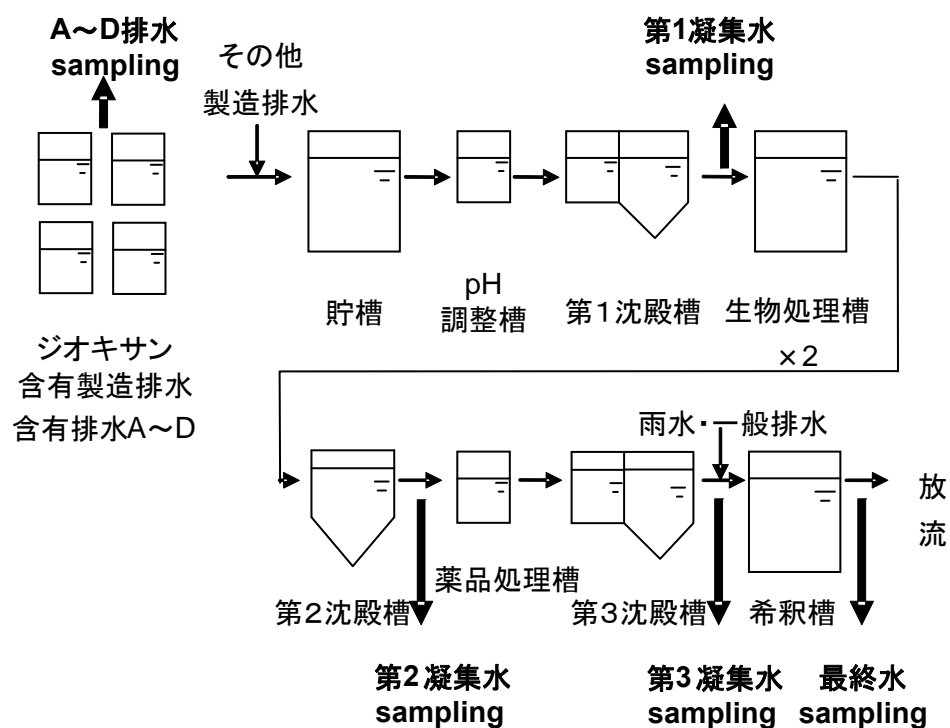
2.7.1.2 AOP処理、オゾン処理について

AOP処理、オゾン処理を定量評価するにあたり、省エネのためジオキサンが効率よく分解することを第一に考えるには、どの排水工程で処理を実施し、AOP処理、オゾン処理のどちらを選択するか、必要オゾン量を基準に検討することが望ましい。

(1)オゾンポイントの探索

本研究では、某化学工場の排水にて、図Ⅲ.2.7-1 のフローの各処理水を採水した。実機で処理を行う場合、A~D 排水の全てを処理するか、pH 調整~希釈処理のどこかで処理するかどちらかとなる。また、各排水工程の水質を表Ⅲ.2.7-2 に示した。ジオキサ

ンはCOD成分ではないので、COD成分はジオキサン以外のオゾン消費物と考えられる。尚、ジオキサンの物質収支を計算すると、A~D排水の合計≒処理水=180kg/dであったため、ジオキサンが系外に出ていないと考える。



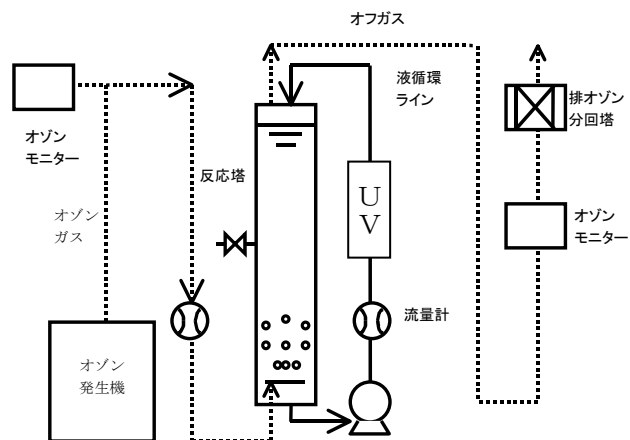
図Ⅲ. 2. 7-1 排水処理フロー

表Ⅲ. 2. 7-2 各処理水の水質

サンプル	ジオキサン 濃度 ①[mg/L]	排水量 [m ³ /d]	ジオキサン量 [kg/d]	COD ②[mg/L]	①/②
A 排水	44	15	0.6	15,000	0.003
B 排水	750	15	11.2	1,800	0.4
C 排水	788	20	15.8	60	13
D 排水	5,000	30	150	500	10
pH 調整水 (第 1 凝集水)	401	250	100	1,700	0.2
生物処理水 (第 2 凝集水)	719		180	270	2.7
凝集処理水 (第 3 凝集水)	692		173	250	2.8
希釈処理水 (最終水)	112	1500	168	44	2.5

(2) 試験装置

試験は図Ⅲ. 2. 7-2 の装置を用いてバッチ方式で行った。試験サンプルは、表Ⅲ. 2. 7-2 の 8 種類の排水サンプルとした。予め内径 66mm×高さ 2000mm の反応塔にサンプル水を注入し、反応塔下部からオゾン进行散気させオゾン処理を行なった。AOP 処理は H₂O₂ 方式と UV (紫外線) 方式の 2 種類行なった。H₂O₂ 方式の場合は水循環ラインに H₂O₂ を注入、UV 方式は循環ラインで UV を照射した。サンプル水を所定の試験時間で採取し、ジオキサンの濃度を分析した。



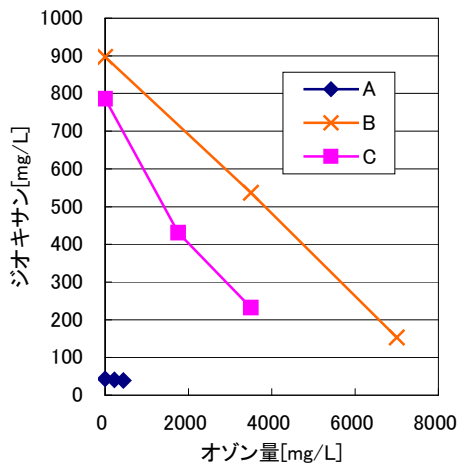
図Ⅲ. 2. 7-2 試験装置

(3)分析手法

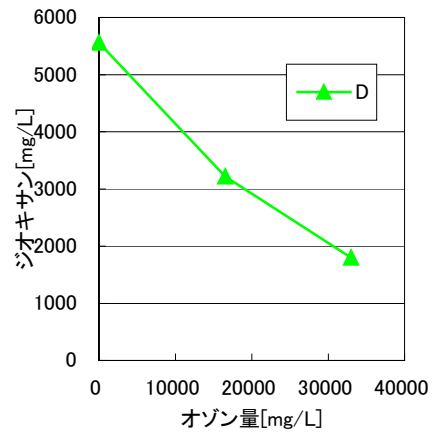
ジオキサン濃度については GC-MS 法、CODは JIS K0102 の 100℃における過マンガン酸カリウム法、TOCは炭素燃焼式法、BODは微生物電極法、オゾン濃度は紫外光吸収式法で測定を行った。

(4)最適オゾンポイント試験結果

A～D 排水のオゾン処理結果を図Ⅲ.2.7-3,4 に示す。表Ⅲ.2.7-2 のジオキサン/COD >10 の C,D 排水は A,B 排水より効率よくジオキサンが低減され、オゾン/ジオキサン =8 となった。

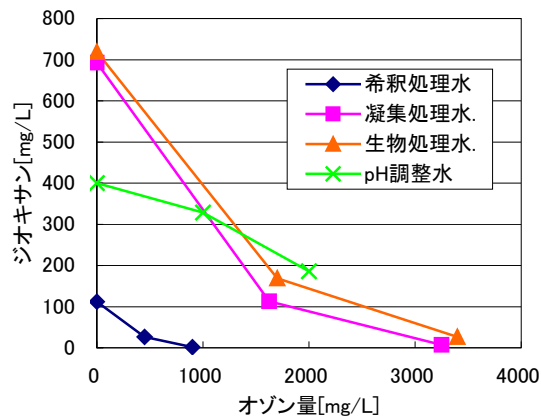


図Ⅲ.2.7-3 オゾン処理結果 A～C 排水



図Ⅲ.2.7-4 オゾン処理結果 D 排水

総合処理排水の処理結果を図Ⅲ.2.7-5 に示す。生物処理(第2凝集水)、凝集処理(第3凝集水)が効率よくジオキサンが低減され、オゾン/ジオキサン=4 となった。

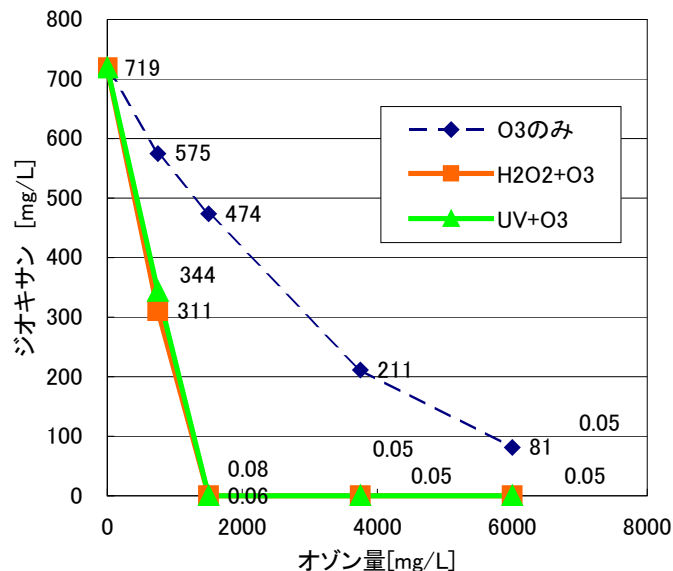


図Ⅲ.2.7-5 オゾン処理結果 総合排水

(5) 処理方法の検討

今回、最適なオゾンポイントである生物処理水について、オゾン処理、 H_2O_2 方式と UV（紫外線）方式での AOP 処理を行った。結果を図Ⅲ.2.7-6 に示す。産総研の結果（図Ⅲ.2.7-4,5）より、試薬ではオゾン処理より UV, H_2O_2 を併用した処理がよかったが、実排水の処理でも同じ傾向を示した。オゾン/ジオキサン=2 のオゾン処理に比べ 2 分の 1 となった。AOP 処理は途中でジオキサンの分解が停滞することなく目標の $0.5mg/L$ 以下を満足できた。

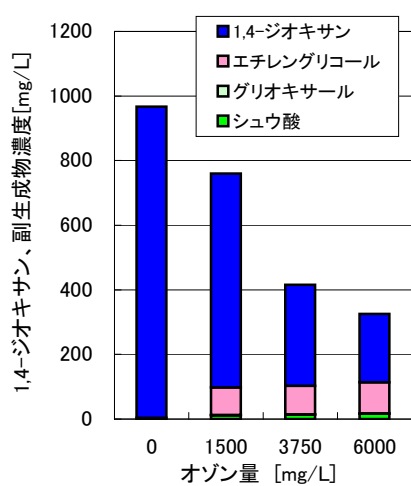
図Ⅲ.2.7-6 より、オゾン+UV 処理、オゾン+ H_2O_2 処理を比較すると、ジオキサンの低減効率に大差がないことがわかった。よって一般的にコストが安価なオゾン+ H_2O_2 処理が望ましい。



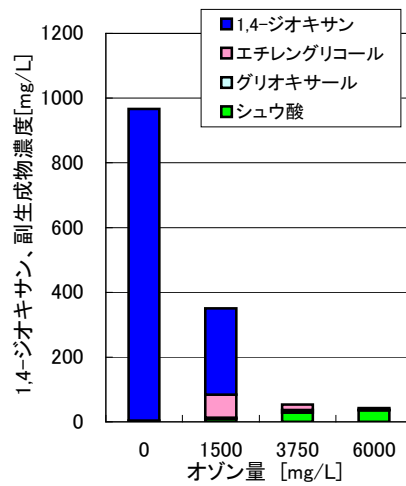
図Ⅲ.2.7-6 オゾン、 H_2O_2 方式と UV（紫外線）方式での AOP 処理結果

(6) 処理水の水質について

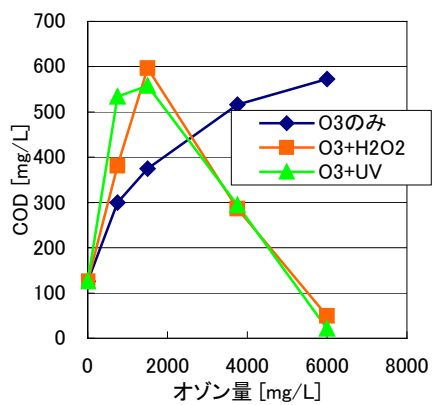
AOP 処理水、オゾン処理水において、副生成物に推定されるエチレングリコール、グリオキサール、ギ酸を測定した（図Ⅲ.2.7-7,8）。オゾン単独処理では、エチレングリコールの副生が多く見られ、COD、BOD がゆっくりと上昇した（図Ⅲ.2.7-9~11）。TOC は最初から停滞していた。一方、AOP 処理は、エチレングリコール、グリオキサール、ギ酸が生成し、COD、BOD は一旦上昇し、その後急激に低減した。TOC も低減した。



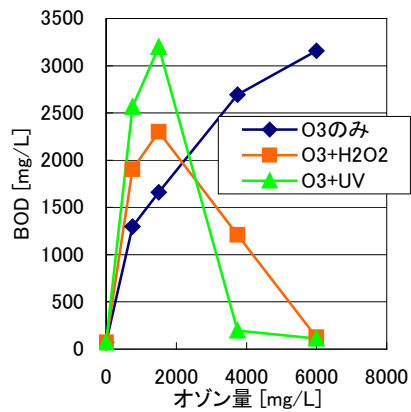
図Ⅲ. 2. 7-7 副生成物の挙動（オゾン処理）



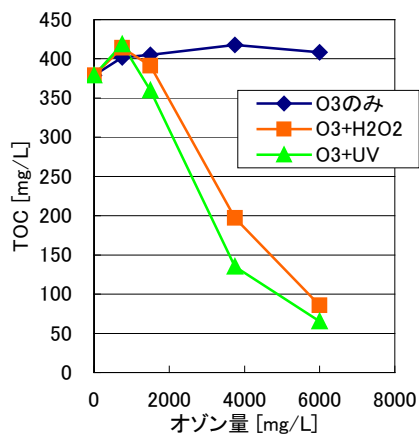
図Ⅲ. 2. 7-8 副生成物の挙動（AOP処理）



図Ⅲ. 2. 7-9 CODの挙動



図Ⅲ. 2. 7-10 BODの挙動



図Ⅲ. 2. 7-11 TOCの挙動

これらから反応メカニズムを推定する。ジオキサンが反応後、エチレングリコールが副生され、易分解化が進行することでCOD、BODが上昇する。オゾン処理の場合は

これ以降進行しにくい。一方AOP処理は、エチレングリコール、グリオキサール、ギ酸を経由し、最終的にはCO₂となっていくので、TOCが低減する。

上昇したCOD、BODは河川放流の規制対象になるので、高濃度のジオキサンをAOPで処理する場合、後段に上昇したCOD、BOD対策として生物処理をつなげればオゾン量を節約できる。前項の結果も合わせると、生物処理+AOP処理+生物処理が最適な処理となる。(ただし、一般汚泥を用いた場合とする。)

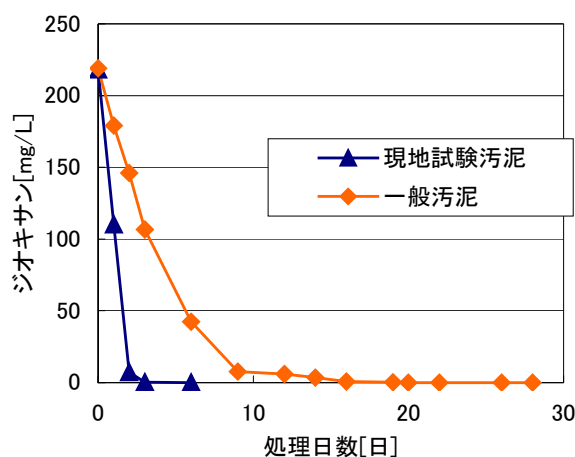
ただし、低濃度のジオキサンでは上昇するCOD、BODが低くなるため、後段に生物処理を加える必要はない。(ジオキサン分解菌を有する活性汚泥を用いる場合は、生物処理水中のジオキサン濃度が低くなるため、この条件に該当する。)

2.7.1.3 生物処理について

(1) ジオキサンの低減について(その1)

文献では、ジオキサンは生物処理で低減しないと言われているが、今回の現地試験で、ジオキサンが生物処理で低減する傾向が見られた。この低減については、汚泥によるジオキサンの分解、ジオキサンの蒸発、汚泥によるジオキサンの吸着の3通り考えられるので、確認のため試験を実施した。

その結果、図Ⅲ.2.7-12より、汚泥が異なるとジオキサンの低減傾向が異なった。もしジオキサンの蒸発が100%行われているのであれば、同じバッキ量で同じ低減傾向を示すはずである。よって、100%蒸発しているものとは考えにくい。馴養汚泥による分解、汚泥による吸着が考えられる。



図Ⅲ.2.7-12 汚泥の違いによるジオキサン低減

(2) ジオキサンの低減について(その2)

もし汚泥による吸着であれば、1ヶ月以上連続運転を行うと、ジオキサンが吸着しきれなくなる。吸着は考えにくい。汚泥による分解が有力と考えられるが、確認のため試験を行った。汚泥をホモジナイザーで分解してTOCが上昇。汚泥中の有機固形物を碎

いて、有機物が可溶化していることを TOC で確かめた（表Ⅲ.2.7-3）。その後、SS を取り除いて溶液内のジオキサン濃度を分析した。ジオキサンが上昇しないことから、汚泥の中にジオキサンは入っていないことがわかり、ジオキサンは汚泥に吸着されていないことがわかった。

表Ⅲ.2.7-3 汚泥中のジオキサン濃度

処理時間 [min]	TOC [mg/L]	汚泥内のジオキサン濃度 [mg/L]
0	46	0.00065
10	53	0.00065
15	176	0.00064

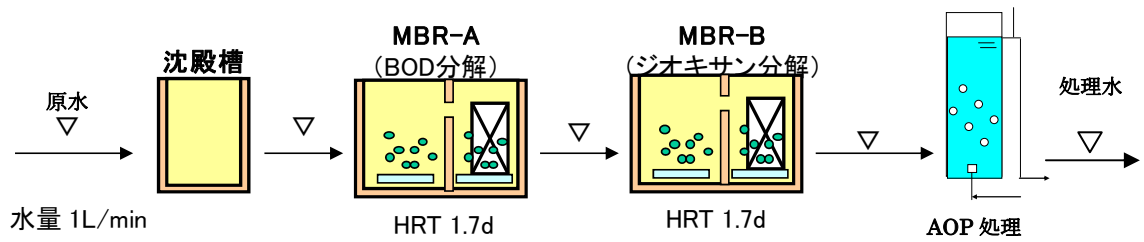
非公開部分あり

(9)連続処理試験

ジオキサン分解菌の特性とおおよその試験条件を把握したことから調査対象工場内に設置した連続処理装置を用いて生物処理の設計検討を行った。(7)より1段目にBOD成分を低減、2段目にジオキサンを低減する生物(MBR)2段処理が有効であることから図Ⅲ.2.7-22の処理フローで試験を行った。本装置の詳細内容、処理目標値、膜運転条件、装置外観写真を表Ⅲ.2.7-9、表Ⅲ.2.7-10、表Ⅲ.2.7-11、図Ⅲ.2.7-23に示した。

表Ⅲ.2.7-9 連続処理試験装置

試験場所	調査対象工場(某化学会社)
試験対象水	既設処理原水
試験期間	2012/6~2013/12
処理フロー	図Ⅲ.2.7-22
装置写真	図Ⅲ.2.7-23
各処理の目標値	表Ⅲ.2.7-10
処理条件	表Ⅲ.2.7-11



図Ⅲ. 2. 7-22 処理フロー

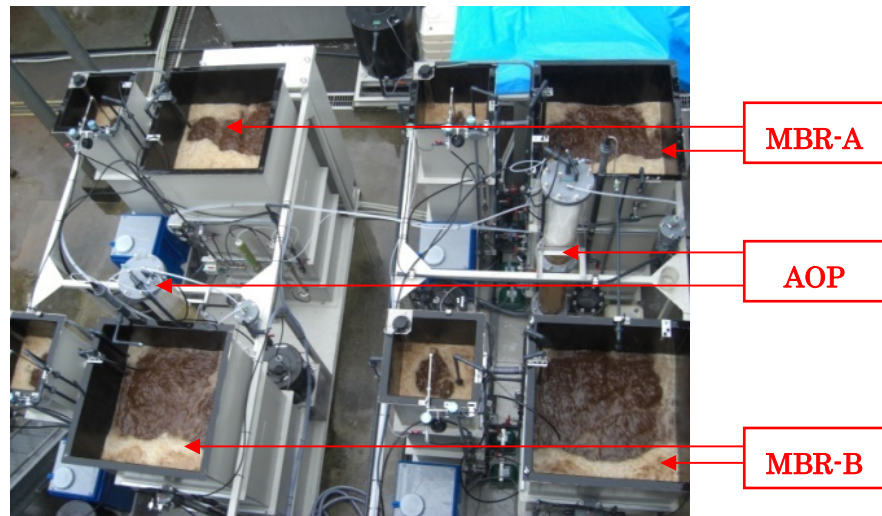
表Ⅲ. 2. 7-10 各処理の目標値

処理	MBR-A, MBR-B	(AOP)
ジオキサン濃度[mg/L]	平均 900→5 以下	5→0.5 以下
BOD[mg/L]	平均 2000→10 以下	10 以下

非公開部分あり

表Ⅲ. 2. 7-11 処理条件 (MBR-A, B 共通)

水温	20℃以上
バッキ槽[m3]	2.0
膜槽[m3]	0.5
処理水量[L/min]	~1.0 (HRT 1.7~6.0day)
MLSS[mg/L]	9000±1000
逆洗	3 時間に 5L/回 (薬液 0.5%-NaClOaq)



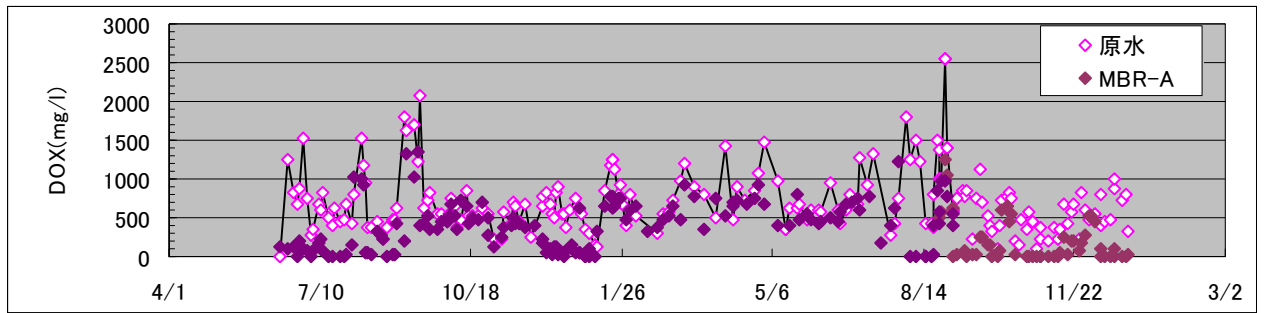
図Ⅲ. 2. 7-23 連続処理試験装置

(10)連続試験結果

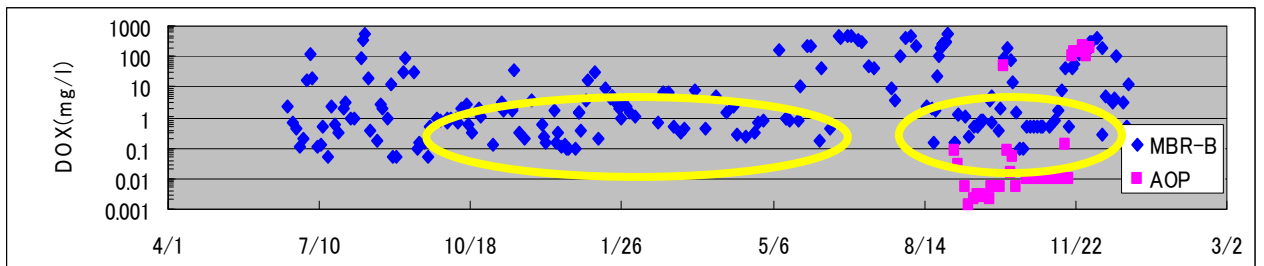
図Ⅲ.2.7-24 に、原水、MBR-A におけるジオキサン濃度、図Ⅲ.2.7-25 にMBR-B におけるジオキサン濃度を示す。原水の水質変動、HRT を短縮させたショックロードなどが原因で、処理性低下が生じたが、表Ⅲ.2.7-12 の通り都度改善を重ねて管理を行い、更に MLSS の自動制御も行った。その結果、2012 年 10 月～2013 年 6 月の 9 ヶ月、2013 年 9 月～12 月の 4 ヶ月（図Ⅲ.2.7-25 の黄色○印）、MBR 処理が安定した。

また、試験後半にAOP処理を行うと、ジオキサン濃度が 5mg/L 以下→0.1mg/L 程度まで分解され、排水基準 0.5mg/L を満足できることがわかった。ただし、MBR-B でジオキサン濃度が 5mg/L を超えている場合は、所定のオゾン量で 0.5mg/L 以下にすることはできなかった。

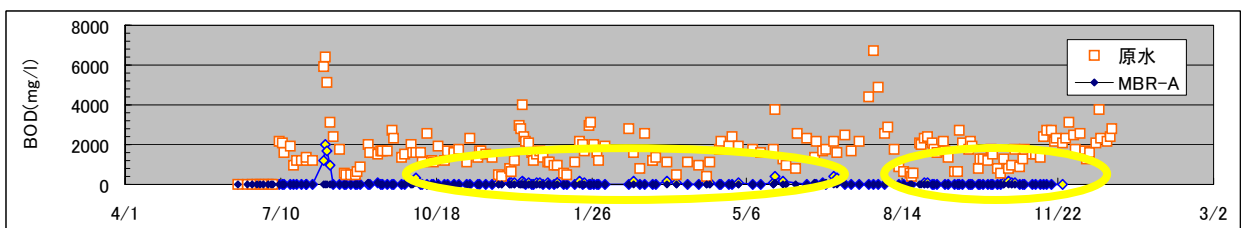
図Ⅲ.2.7-27、28 は原水、それぞれの処理水におけるCODである。AOP処理でジオキサンを分解すると、CODが上昇する課題があったが、AOP処理の前段であるMBR処理でジオキサンを 5mg/L 以下まで分解するので、CODが大きく上昇せず、基準をみたせることを確認できた。



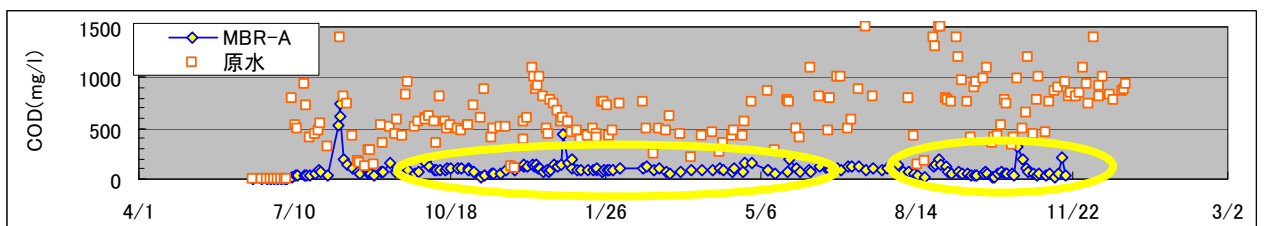
図Ⅲ. 2. 7-24 1,4-ジオキサン濃度 (原水、MBR-A)



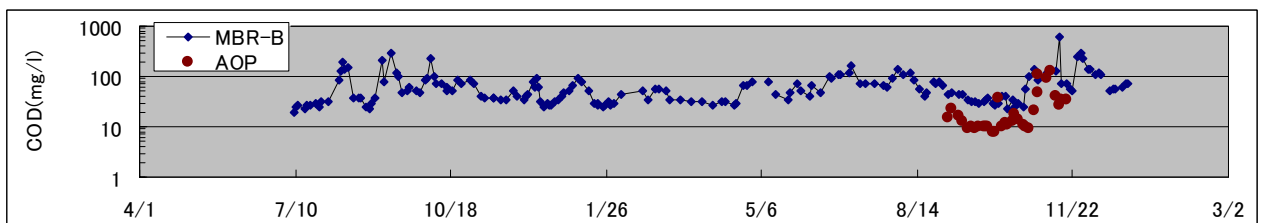
図Ⅲ. 2. 7-25 1,4-ジオキサン濃度 (MBR-B、AOP)



図Ⅲ. 2. 7-26 BOD



図Ⅲ. 2. 7-27 COD (原水、MBR-A)



図Ⅲ. 2. 7-28 COD (MBR-B、AOP)

表Ⅲ. 2. 7-12 処理性低下の推定原因と対策

月日	処理性低下の推定原因	対策(済)
9/26、1/15、5/6	HRTを急激に短縮したショックロードによるジオキサン濃度の上昇	HRTの短縮を緩やかに行う
12/27-5/5	pH 4-5 (有機酸、硝化の副生を推定)	pH調整装置の設置
6/18-7/1	pH9 (pH調整機の故障)	pH調整装置交換、汚泥入換え
7/2-7/25	入換えた汚泥の活性が低い	馴養の継続(1ヶ月要)
7/26-8/3	原水中のSS濃度上昇による水質悪化	沈殿槽設置
8/23-8/30	原水水質の大幅変動 (ジオキサン 900→1500mg/L)	前段のMBR-AのHRTを延長

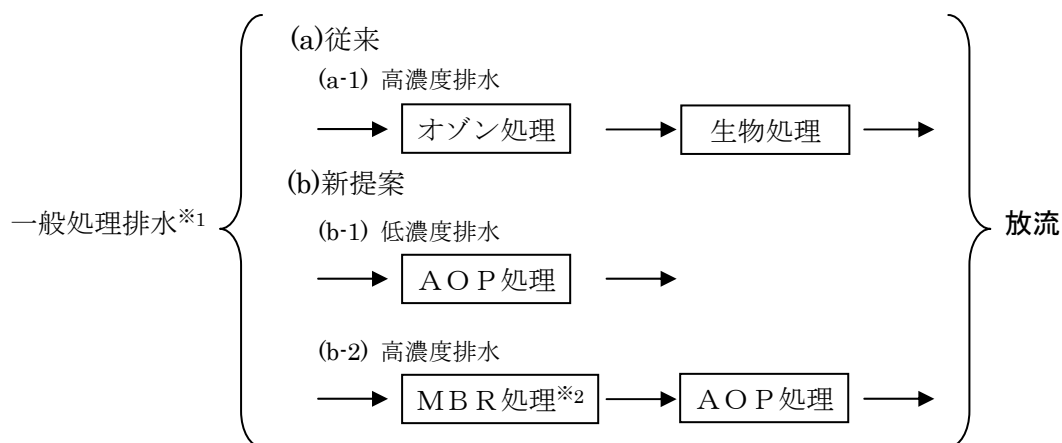
非公開部分あり

2.7.1.4 まとめ

- ①オゾン処理よりAOP処理の方がジオキサンを効率よく分解できた。
- ②ジオキサンはジオキサン分解菌を有する生物処理で低減できることがわかった。
- ③よって、MBR (ジオキサン分解菌) + AOP処理は、高濃度のジオキサン排水を効率よく、且つ安定的に規制値(0.5mg/L)以下まで低減できることが分かった。

2.7.1.5 提案システムとエネルギー試算

ジオキサンを 0.5mg/L 以下まで処理できるシステムを以下に提案する。



※1…既設処理にてCOD, BODを低減している水

※2…ジオキサン分解菌を有する難分解性物質除去向け生物処理

エネルギー試算については、後述の2.7.2.2(6)より、従来(オゾン+生物処理)に対し、新提案(MBR+AOP処理)は90%以上のエネルギーを削減できた。

2.7.2 難分解性物質分解技術システム化に関する研究開発

2.7.2.1 ジオキサン排出抑制

(1) 調査対象工場における用排水状況の概要

調査対象工場においては、多品種の化学工業製品のバッチ生産が行われている。当該工場の代表的な生産工程は、反応工程→晶析工程→精製工程→乾燥工程からなる。

晶析工程後のろ過母液については、ジオキサン濃度が 10～40%と高濃度であり、蒸留塔でのジオキサン回収が行われている。続く精製工程ではバッチ式に遠心分離機による水洗・脱水が行われ、初期洗浄排水のジオキサン濃度は比較的高く 10,000mg/L となることもあり、ろ過母液と合わせて蒸留塔での回収が行われている。その後の洗浄排水は希薄となるため、蒸留塔でのジオキサン回収は困難であり、当該洗浄排水は、ピットに集められ、その他の排水と混合されて排水処理設備に送られる。

前述の洗浄工程や蒸留工程からのジオキサン含有排水が主たるジオキサンの排出源であり、その系統は大きく 3 系統(I～III)に分けられる。このうち、I および II の系統は比較的高濃度で、かつジオキサン以外のコンタミネーションが少ない排水となっている。また、III の系統は、他よりもジオキサン濃度が低く、コンタミネーションも多くなっている。尚、現状の排水処理については、凝集沈殿－活性汚泥処理が行われている。

非公開部分あり

(2) 水使用合理化とジオキサン排出抑制

一般的な工業用水用途のうち、ジオキサン含有排水が主として排水されるのは製品処理・洗浄工程であり、当該用途での水使用合理化、ジオキサン排出抑制について検討することが重要となる。このとき、一般的な製品処理・洗浄用水の標準的な合理的使用方法には、①節水型機器の採用、②カスケード使用、③循環使用、④再生使用がある。

ジオキサン含有排水については、カスケード使用や循環使用の対象とすることは困難であると考えられる。また、本件の場合、用水の合理化よりもジオキサン排出抑制に重点を置いた対策が優先されるべきであり、たとえ排水の再使用先で残留ジオキサンが問題とならない場合においても、当該排水のカスケード使用や循環使用によりジオキサンが工場内に広く分散してしまうため好ましくない。したがって、当該用水の合理化、ジオキサン排出抑制のためには節水型機器の採用や再生使用により対応することが考えられる。

(3)排水処理での対応

一般的に、工場の排水処理では処理対象として主に pH、SS、BOD(COD)、その他有害物質が挙げられる。既存の工場においては、排水処理のために必要に応じて排水処理設備が整備され、放流基準値以下となるように良好に処理されている。したがって、新たに処理すべき対象成分となるものは、今回検討対象としているジオキサンと言うことになる。

一般化するために、ジオキサン含有排水について、大まかな排水水質ごとに分類した処理プロセス例を表Ⅲ.2.7-4 に示す(pH 調整については省略)。基本的に pH は pH 調整、SS は凝集沈殿や砂ろ過等での分離除去、BOD(一部COD)は生物処理により除去される。これらの処理を基本に、ジオキサン除去を目的に新たに付加するプロセスとして、既存設備との適合性、処理性能、コストおよび運転管理の容易性のうえから妥当であると考えられる技術を選定した。

表Ⅲ.2.7-14 排水水質別処理フロー例

水質別処理フロー例 1 (中低濃度のジオキサン含有排水の場合)

排水水質 (mg/L)			水量	処理システム例	処理水質 (見込み)
SS	BOD	DOX*1			
大	大	<数十	~多	→凝集分離→生物処理→AOP(+生物)→	SS <10mg/L BOD <10mg/L DOX <0.5mg/L
大	小	<数十	~多	→凝集分離→AOP(+生物)→	
小	大	<数十	~多	→生物処理→AOP(+生物)→	
小	小	<数十	~多	→AOP(+生物)→	

水質別処理フロー例 2 (高濃度のジオキサン含有排水の場合)

排水水質 (mg/L)			水量	処理システム例	処理水質 (見込み)
SS	BOD	DOX*1			
小	小	>数百	~多*2	→難分解性物質除去MBR→AOP→	SS <10mg/L BOD <10mg/L DOX <0.5mg/L
小	大	>数百	~多*2	→生物処理→難分解性物質除去MBR→AOP→	
大	小	>数百	~多*2	→凝集分離→難分解性物質除去MBR→AOP→	
大	大	>数百	~多*2	→凝集分離→生物処理→難分解性物質除去MBR→AOP→	
特大	特大	>数万	小	→濃縮→焼却処理	

*1: 1,4-ジオキサン

*2: 水量、水質によっては、濃縮-ジオキサン回収あるいは濃縮-焼却処理も考えられる。

現状での一般的な工場排水におけるジオキサン排出状況を考えると、ジオキサン含有排水を排出している多くの工場の排水は中低濃度のジオキサン含有排水に相当し、また

SSやBODについては既存の処理設備で処理ができています(表中で、SS：小、BOD：小)ので、既存設備にAOP処理を付加すればよい事例がほとんどであると考えられる。

問題となるのは、排水中のジオキサン濃度が数百 mg/L 以上と高い場合であるが、比較的高濃度のジオキサンを含むものの、水量が少なければAOP単独で処理することも考えられる。ジオキサン濃度が高くかつ水量が多い場合、ジオキサンの絶対量が大きくなるため、それに要するAOP処理の負荷が過大となり、また装置的にも大きくならざるを得ない。この対策として、AOP処理に先だってジオキサンの処理を行うことが必要となるが、それには本研究開発による難分解性物質除去MBRの適用が考えられる。したがって、排水処理システムとしては、本難分解性物質除去MBRの後段にAOPを付加したシステムが高濃度のジオキサンを含む当該排水処理に最適であると考えられる。

(4)用排水に係る適用システムの提案

生産工程から排水処理までを一体として捉え、生産工程においては比較的回収しやすい水質・水量の排水からのジオキサン回収を行うにとどめ、排水処理への負荷を低減させ、残留するジオキサンについては「効果的な排水処理」を行うことがジオキサンの排出抑制方策として合理的であると考えられる。

提案する用排水に係る適用システムの基本的考え方は、以下のとおりである。

- 1) 生産工程側では、無理のない範囲でできるだけジオキサンの回収量を増やせるよう検討する。
- 2) 排水処理側では、低濃度から比較的高濃度のジオキサン含有排水を、それぞれの濃度に応じて効果的かつ安定的に処理することのできる処理技術を適用する。

また、その方法は、下記のとおりである。

①生産工程側(洗浄工程等)でのジオキサン排出抑制

- ・節水型機器の使用や節水-排水分別回収による排水中ジオキサン濃度の向上
- ・RO等によるジオキサン含有排水の再生使用とそれに伴うジオキサンの濃縮

②上記ジオキサン含有排水等からの蒸留等によるジオキサン回収

③水量、水質に適した新規で効果的なジオキサン含有排水処理システムの適用

- ・低濃度ジオキサン含有排水処理については、AOPシステムの適用
- ・高濃度ジオキサン含有排水処理については、難分解性物質除去MBR+AOPシステムの適用

本研究開発によりジオキサン含有排水の安価で効果的な処理技術が確立されれば、回収困難な低濃度のジオキサンの処理は排水処理側で対応することができ、生産工程から排水処理まで工場全体としてみた場合、より合理的な解決点を見出すことが可能となる。ここに、今回の研究開発の意義があり、適正なジオキサン排出抑制を可能とするものであると評価することができる。

2.7.2.2 最適システム研究

凝集沈殿や生物処理などの従来技術では除去が困難な化学物質を含む廃水を対象にして、促進酸化法で分解除去するシステムを研究する。廃水成分の一部は従来技術で除去し、促進酸化を最も効果的に使用することによって消費エネルギーの最少化を図る。組み合わせる技術としては、SS等を前処理で除去し、膜で難分解性物質を高濃度に濃縮して処理するなどの方法が考えられる。

本研究は、以上の考えに基づいて、難分解性物質の処理における省エネルギーの観点から、効率的なシステムを検討した。

(1) 検討ケースと処理システムの設定

対象廃水は、規模と濃度から表Ⅲ.2.7-15 に示すケースを設定した。

表Ⅲ.2.7-15 対象廃水の性状設定

対象廃水	廃水量 (m ³ /日)	廃水水質 (mg/L)		
		BOD	COD	難分解物質
A 総合廃水	500	400	500	50
B 工程廃水	200	2,000	1,000	350
C 工程廃水	200	2,500	2,500	900
D 既設前処理後	200	200	200	300
E 小規模廃水	50	200	250	20
<処理目標>		20	30	0.5

処理システムは、表Ⅲ.2.7-16 に示すように、難分解性物質を除去するためのAOP（促進酸化法）を中心に、生物処理、前処理などを組み合わせた複数のケースを検討した。

表Ⅲ.2.7-16 最適システム化検討における処理システム

処理法	処理システム	対象廃水
J1	凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→オゾン酸化	A、B、C
K1	凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→AOP	A、B、C
K2	凝集沈殿→砂ろ過→AOP→生物処理	A、B、C
K3	凝集沈殿→砂ろ過→RO→AOP→生物処理	A、B、C
K4	凝集沈殿→MBR→RO→AOP	A、B、C
J2	(既設前処理)→オゾン酸化→生物処理	D
K5	(既設前処理)→AOP→生物処理	D
K6	(既設前処理)→MBR→AOP	D
J3	オゾン酸化	E
K7	AOP	E

(2)エネルギー使用量計算の方法

各種工業製品のエネルギー使用に係る環境負荷を表す方法として、その製品のライフサイクル(LC)、すなわち、製造建設・運転(使用)・廃棄を通じて排出される二酸化炭素の量を示すことが行われている。

難分解性化学物質を含む廃水进行处理するシステムのエネルギー使用量等を計算する範囲を表Ⅲ.2.7-17に示す。

表Ⅲ.2.7-17 使用エネルギー等の検討範囲

分類	内容
建設時	槽・機械装置等の製造に係るエネルギー消費量及びCO ₂ 排出量
運転時	装置運転時の電力・薬品に係るエネルギー消費量及びCO ₂ 排出量
廃棄時	槽・機械類の解体に係るエネルギー消費量及びCO ₂ 排出量

建設時の使用エネルギーについて、ポンプ、ブロワーなどの機器・槽の素材別使用重量、組み立てエネルギーなどを基に、個別に計算した。これらの装置は、建設後長期に使用されるので、耐用年数を考慮して1日当たりなどに換算する。ここでは耐用年数を鉄筋コンクリート槽は30年、機械装置・プラスチック槽等は10年、分離膜は3年とし、年間稼働日数を300日とする。ただし、基礎、計測機器については範囲外とした。

コンクリート及び鋼の構造物、ポンプ等の機器を廃棄解体する場合の使用エネルギーを算出した。解体物は、コンクリートの場合、廃棄(埋立)のほか、破碎・整粒などを経て骨材にリサイクルされたり、鉄スクラップもリサイクルされるなど、各種のケースがあるので、解体処理時のエネルギーだけを対象とした。

(3)設備仕様の検討

工場訪問調査による実装置のデータ、文献等を参考にして、それぞれのシステムを構成する装置・機器の仕様を設定した。

生物処理は、廃水濃度によって曝気槽の滞留時間を1.0~2.5日、BOD容積負荷を0.35~0.9 kg/m³/日、沈殿槽の水面積負荷0.15~0.5 m³/時、MBRの槽内滞留時間8~10時間、促進酸化槽の滞留時間0.3~2.5時間、RO膜の流束0.45m³/m²/日などとなっている。

凝集剤使用量等は訪問調査の例を参考にした。

(4)結果

1)従来法による消費エネルギー

既存設備(凝集沈殿+生物処理)に、砂ろ過とオゾン酸化を組み合わせたシステム

(廃水 B を処理法 J1 で処理する BJ1 のケース) のエネルギー消費量の内訳を図 III.2.7-20 に示す。付加するオゾン酸化工程が全体の 76% を占め、既存設備の消費エネルギーに比較して大量のエネルギーが消費されることになり、大きなコストアップになるため、省エネルギー型の分解除去技術が必要であることが明らかである。

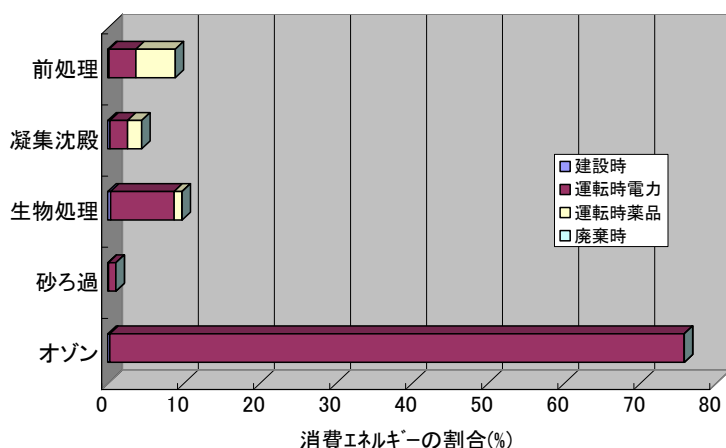


図 III.2.7-36 従来法による工程別エネルギー消費割合 (BJ1)

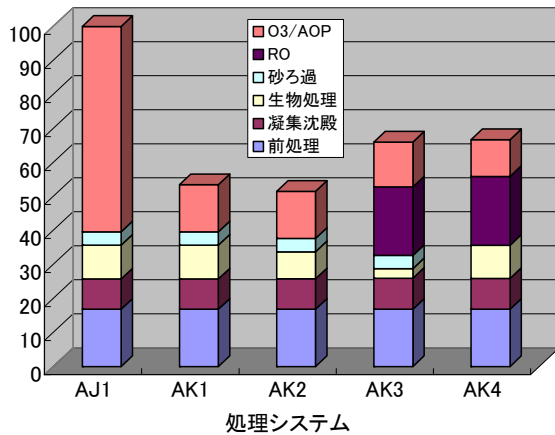
2) 処理システムによる比較

A 廃水を対象にして J1、K1～K4 の 5 ケースについて計算した結果をまとめて図 III.2.7-37 に示す。AJ1 では前処理から砂ろ過までが約 40%、オゾン酸化処理が 60% を占めている。AK1、AK2 は、それぞれ AJ1 の 53%、52% となり、AOP による省エネ性が大きく貢献して約半分のエネルギーで処理できる結果となった。

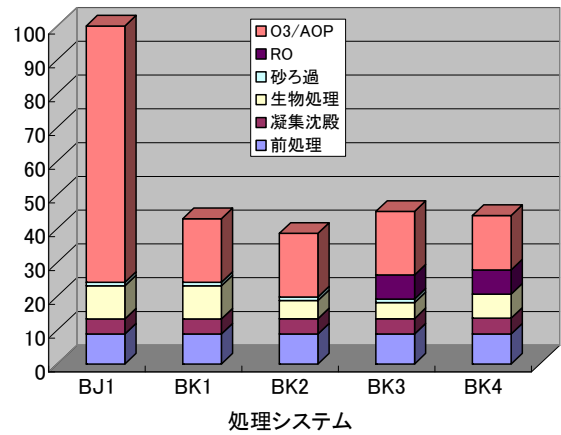
B 廃水を対象にした J1、K1～K4 の 5 ケースの結果を図 III.2.7-38 に示す。BJ1 では前処理から砂ろ過までが約 25% を、オゾン酸化処理が 75% を占めている。A 廃水と比べて濃度が高いため、オゾン処理の占める割合が高くなっている。BK1 から BK4 では、それぞれ BJ1 の 43%～45% となり、半分以下のエネルギーで処理できる結果となった。

C 廃水を対象にして J1、K1～K4 の結果を図 III.2.7-39 に示す。CK1 から CK4 では、それぞれ CJ1 の 33%～39% となり、非常に少ないエネルギーで処理できる結果となった。

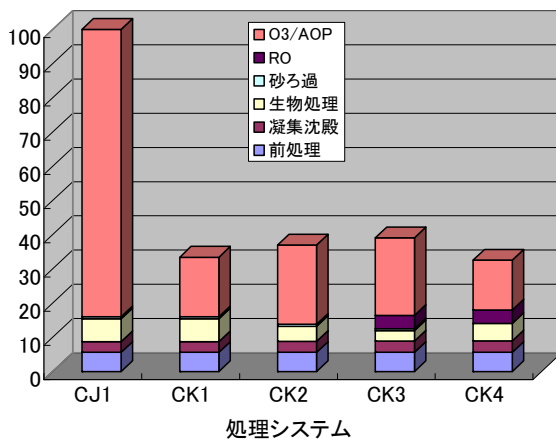
B 廃水の場合、図 III.2.7-36 との比較でオゾン酸化の代わりに AOP を使用した BK1 システムを示すと図 III.2.7-40 となる。AOP は全体の 44% を占めるが、排水の水質向上のために許容範囲であると考えられる。



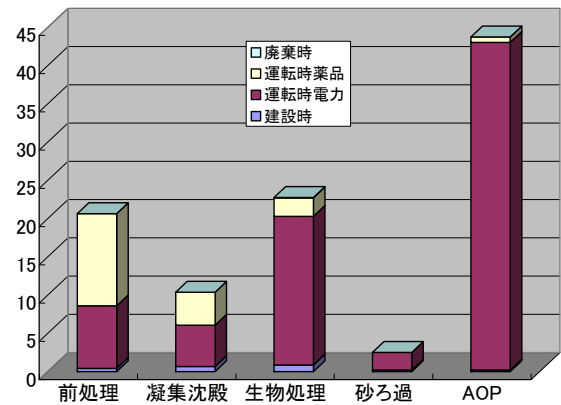
図Ⅲ. 2. 7-37 消費エネルギーの比較
(A 廃水) (AJ1=100 とした比)



図Ⅲ. 2. 7-38 消費エネルギーの比較
(B 廃水) (BJ1=100 とした比)



図Ⅲ. 2. 7-39 消費エネルギーの比較
(C 廃水) (CJ1=100 とした比)



図Ⅲ. 2. 7-40 工程別消費エネルギー内訳
(B 廃水) (単位: %)

(ア) AOPの省エネ効果

A・B・Cの廃水において、従来法J(オゾン酸化法を主体)と比べて、AOPを組み込んだ処理方式Kは、エネルギー消費量が非常に小さい。また、難分解性物質が高濃度になるほど比は小さくなり、AOPの省エネ効果が大きい結果となった。

(イ) エネルギー消費量の内訳

設備のライフサイクルにおけるエネルギー消費量の内訳を表Ⅲ.2.7-18に示す。運転時電力71~82%、運転時薬品16~25%、建設2~4%、廃棄約0.1%、となり、運転時の電力と薬品で95%以上を占める。また、高濃度になるほど、運転電力の割合が高まる。

表Ⅲ.2.7-18 エネルギー消費量の内訳 (%)

ケース	建設時	運転時		撤去時	合計
		電力	薬品		
AK1	3.4	71.9	24.6	0.1	100.0
AK2	3.5	71.1	25.3	0.1	100.0
AK3	2.9	71.9	25.1	0.1	100.0
AK4	4.3	70.8	24.8	0.1	100.0
BK1	2.3	78.1	19.5	0.1	100.0
BK2	2.1	77.4	20.4	0.1	100.0
BK3	2.0	77.2	20.7	0.1	100.0
BK4	2.5	76.7	20.8	0.0	100.0
CK1	1.9	79.6	18.4	0.1	100.0
CK2	1.6	81.9	16.4	0.1	100.0
CK3	1.6	81.3	17.1	0.0	100.0
CK4	2.3	78.0	19.7	0.0	100.0

(ウ)エネルギー消費量の工程別内訳

エネルギー消費量を工程別に示すと表Ⅲ.2.7-19 となり、高濃度になるほどAOPの割合が高くなり、他の工程の割合が小さくなる。

表Ⅲ.2.7-19 エネルギー消費量の工程別内訳 (%)

ケース	前処理	凝沈	生物	砂ろ過	RO	AOP	合計
AK1	31.5	16.6	18.7	7.3	—	25.9	100
AK2	32.7	17.4	15.4	7.6	—	26.9	100
AK3	25.5	13.6	4.5	5.9	30.5	20.0	100
AK4	25.3	13.6	14.6	—	30.3	16.2	100
BK1	20.7	10.4	22.7	2.5	—	43.7	100
BK2	23.0	11.7	13.9	2.8	—	48.6	100
BK3	19.6	10.0	10.6	2.4	15.8	41.6	100
BK4	20.2	10.6	16.3	—	16.3	36.6	100
CK1	16.8	9.4	19.9	1.8	—	52.1	100
CK2	15.2	8.7	11.9	1.6	—	62.6	100
CK3	14.4	8.4	7.7	1.5	10.0	58.0	100
CK4	17.3	10.3	15.6	—	12.0	44.8	100

(I) 生物処理とAOPの順序

システムの比較により生物処理とAOPの順序の違いによる消費エネルギーを検討すると、低濃度廃水 A と中濃度廃水 B においては、難分解性物質は生物処理によってほとんど除去されないとしたので、AOPのエネルギー消費量はほぼ等しい。生物処理は、AOPの後ろにあるほうが少なくなり、全体として、生物処理が後の場合にエネルギー消費量が少ない。

一方、高濃度廃水 C においては、生物処理で難分解性物質が少し減少することによるAOPへの負荷の低下が大きく影響し、AOPが後段の場合にエネルギー消費量が少ない。

生物処理で難分解性物質が少し減少することは、変動があるものの実装置のデータ例があり、本研究においては除去率を 25%とした。

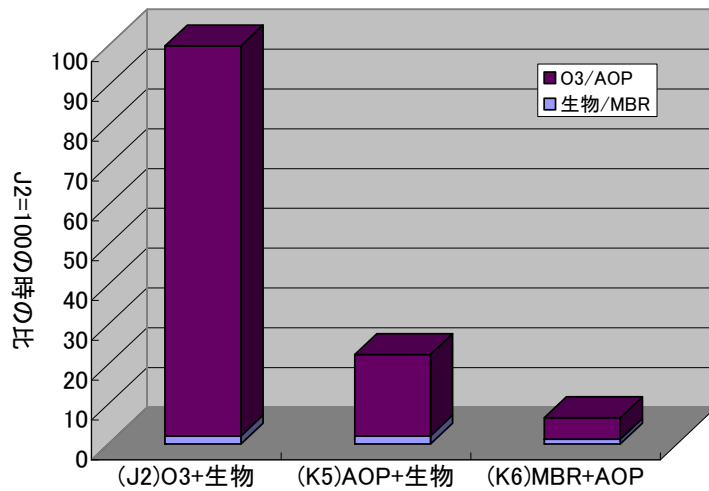
3) 既設装置の追加処理

前述の検討は、最初の調整槽から最終の処理水槽までの範囲であったが、既存の工場は現在の排水基準等に適合させるための排水処理装置を既に設置しているので、難分解性物質を除去するための装置を追加設置するケースについて検討を行った。

処理システムは、表Ⅲ.2.7-16 の中の J2、K5、K6 であり、凝集沈殿・生物処理等の既存設備の処理水を対象にする。水質は表Ⅲ.2.7-15 の D である。

ジオキサン含有排水を長期にわたって処理していた工場の活性汚泥処理設備では、ジオキサンの除去率が低く、従来の処理法では除去できないとされていた。しかし本研究において、その工場の生物処理設備の汚泥を種汚泥とし、反応時間の長いMBRで処理した結果、除去率が高くなることが確かめられたので、K6システムは反応槽内のHRTを4日としたMBRにより、難分解性物質が 10mg/L まで除去されるとして試算した。

消費エネルギーの計算結果を、J2システムの合計値を 100 とした場合の比で図Ⅲ.2.7-41 に示す。その結果、K6システムはAOPの消費電力が大きく減少し、J2の 6.6% (93%削減) に、また K5 と比較しても、その 30%となった。

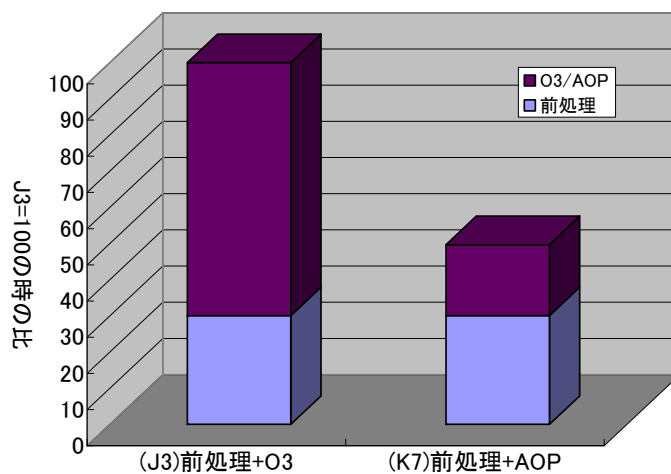


図Ⅲ. 2. 7-41 既設付加装置としての3方式の消費エネルギー比較

4) 小規模・低濃度廃水処理

化学工業の工場数は全国で 2,151 であるが、従業員数 99 人以下の小規模工場はそのうち 60.2% の 1,295 である（平成 20 年工業統計、従業員数 30 人以上が対象）。工場数ではこのように多いが、排水量は 17.8% を占めるに過ぎない。すなわち、排水量の少ない化学工場が多いことがわかる。また規模の大きな化学工場であっても、難分解性物質を含む少量の排水だけを対象とした処理が行われる場合もある。

このような背景から、適用対象数が多いと思われる小規模・低濃度廃水処理を検討した。結果を図Ⅲ.2.7-42 に示す。K7 システムは J3 の 49.7% となった。



図Ⅲ. 2. 7-42 J3・K7の消費エネルギー比較

5) ROの適用

A・B・Cの各廃水処理におけるK3システムは、RO（逆浸透）濃縮液の促進酸化による高効率化を期待したものである。廃水濃度があまり高くない場合、RO透過水はそのまま最終処理水としたが、再利用も可能であろう。このRO処理により消費エネルギーが増加する分と、促進酸化における省エネルギー分との関係を検討した。

B 廃水を対象にして「凝集沈殿→砂ろ過→RO濃縮水→促進酸化→生物処理」（RO透過水は促進酸化を迂回して生物処理へ）のシステムで処理した場合、ROは全体のエネルギー消費の16%を占めており、全体の41%を占めるAOPの約3分の1である。ROの消費エネルギーに相当する量がAOPで削減できるかが課題となる。

なお、低濃度のA 廃水では、ROの割合がAOPより大きくなり、RO透過水の再利用など他の利点が活用できないケースでないとROの適用は難しい。

6) 処理システム検討まとめ

AOPを適用した処理システムは、エネルギー消費量が非常に小さいことが明らかになった。また、MBR（膜分離活性汚泥法）によって、従来の技術では除去できないとされていた1,4-ジオキサンが除去できる実験結果が得られたので、この成果を取り入れることによって更に省エネルギーで処理できることが示された。

(5) MBR+AOP処理における省エネ性

前項の結果によって、ジオキサン分解菌を用いたMBR処理とAOP処理を組み合わせた処理法は、非常にエネルギー消費量が少ないことがわかった。

ここでは、MBR処理における滞留時間・曝気量・膜透過速度などが、現在の設定値に対して上下に変化した場合の影響について検討した。

なお、このような検討は、どの項目がエネルギー消費量に大きな影響を及ぼすかを探すことになり、今後の実験研究において影響の大きい項目をより改善できるように行うことが大切であることを示すことになる。

1) MBR処理における滞留時間(HRT)の影響

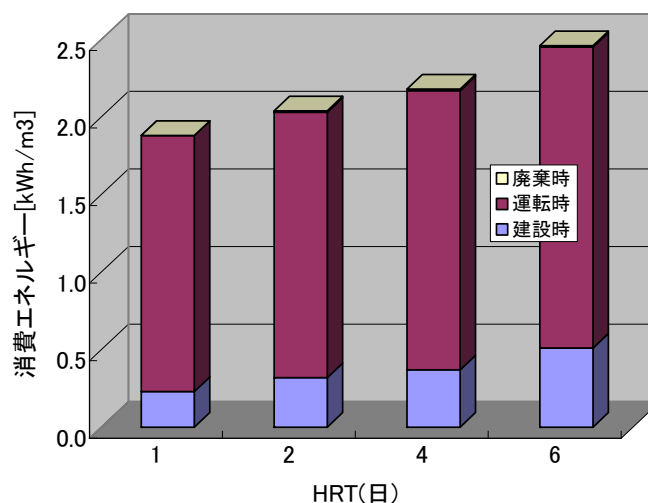
これまでに示した検討結果は、研究途中における実験成果等に基づいており、HRTは初期設定値の4日とした。HRTは、負荷の変動、微生物の除去特性などによって影響を受けるので、表Ⅲ.2.7-20に示す条件で比較し、MBR槽容積の変化による設備建設時・運転時・廃棄時のエネルギー消費が及ぼす影響を検討した。結果を表Ⅲ.2.7-21、図Ⅲ.2.7-43に示す。MBR処理の槽建設材料による差が主な要因であり、4条件の範囲で87～113%とかなり大きな影響を及ぼすことが分かる。

表Ⅲ. 2. 7-20 HRT 検討の条件

ケース	HRT	槽容積	BOD容積負荷	曝気量比
1	4日	800m ³	0.05 kg/(m ³ ・日)	1.0
2	1日	200m ³	0.2 kg/(m ³ ・日)	0.8
3	2日	400m ³	0.1 kg/(m ³ ・日)	0.9
4	6日	1200m ³	0.033 kg/(m ³ ・日)	1.2

表Ⅲ. 2. 7-21 MBR処理におけるHRTの違いによるエネルギー消費量(kWh/m³)

ケース	HRT(日)	建設時	運転時	廃棄時	合計	比
2	1	0.23	1.65	0.00	1.89	0.87
3	2	0.32	1.71	0.01	2.03	0.94
1	4	0.37	1.80	0.01	2.17	1.00
4	6	0.51	1.94	0.01	2.46	1.13



図Ⅲ. 2. 7-43 MBR 処理の HRT (滞留時間) とエネルギー消費量 (kWh/m³)

2) MBR処理における曝気量の影響

表Ⅲ.2.7-22 に示すように、曝気量が初期設定値の-30%、-15%、+15%、+30%の4ケースを追加し、曝気量の変化によるエネルギー消費量への影響を検討した。なお、HRT は当初設定値の4日、BOD容積負荷は0.05 kg/(m³・日)で共通である。

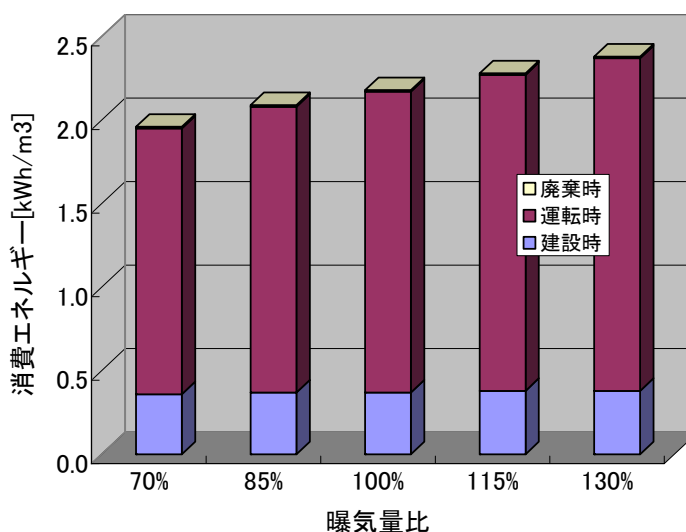
結果を表Ⅲ.2.7-23、図Ⅲ.2.7-44 に示す。ケース1の場合の運転時電力のうち、40%が曝気用であり、他のケースでこれが変化することにより、全エネルギーは-10%から+9%の範囲で変わる。

表Ⅲ. 2. 7-22 MBR処理 曝気量検討の条件

ケース	曝気量比	O ₂ / BOD
1	100	51.0
2	70	35.7
3	85	43.4
4	115	58.7
5	130	66.3

表Ⅲ. 2. 7-23 MBR処理 曝気量の違いによるエネルギー消費量 (kWh/m³)

ケース	曝気量比	建設時	運転時	廃棄時	合計	比
2	70%	0.36	1.59	0.01	1.96	0.90
3	85%	0.37	1.71	0.01	2.09	0.96
1	100%	0.37	1.80	0.01	2.17	1.00
4	115%	0.38	1.89	0.01	2.27	1.05
5	130%	0.38	1.99	0.01	2.37	1.09



図Ⅲ. 2. 7-44 曝気量とエネルギー消費量 (kWh/m³)

1), 2)の結果より、HRT をできるだけ短縮し、必要十分な曝気量を把握した上で、コンパクトな装置を設計できれば、そのエネルギー削減効果は他の運転条件より大きい。

3) MBR処理における膜透過速度

MBR処理膜の透過流束 Flux を最初は 0.45 m/日で計算したが、この値が 0.30、0.60、0.75、0.90 の4ケースを追加計算し、Flux の変化によるエネルギー消費量への影響を検討した。(表Ⅲ.2.7-24)

なおここでは、膜寿命は3年で一定とし、建設時の値に算入されている。結果を表Ⅲ.2.7-25、図Ⅲ.2.7-45 に示すが、膜の製造に係るエネルギーの割合は小さいので、膜

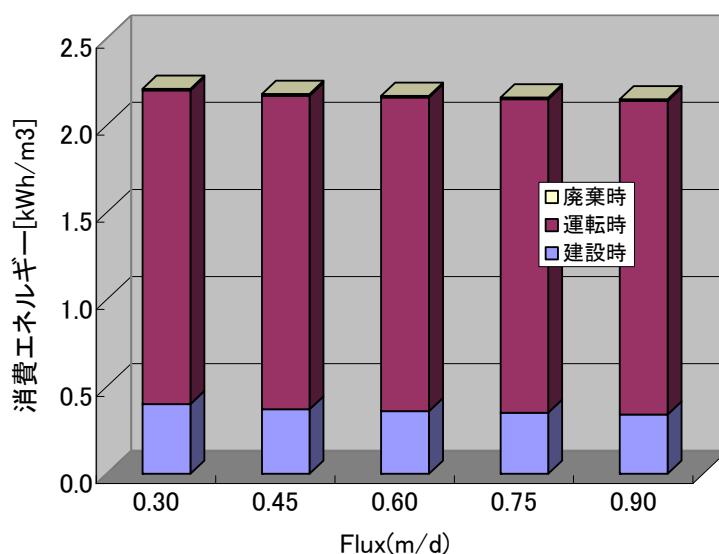
の設置面積の違いによる影響も小さい。

表Ⅲ. 2. 7-24 検討する条件 (MBR処理膜の透過流束(Flux))

ケース	Flux (m/日)	膜面積 (m ²)
1	0.45	444
2	0.30	667
3	0.60	333
4	0.75	267
5	0.90	222

表Ⅲ. 2. 7-25 MBR処理のFluxの違いによるエネルギー消費量(kWh/m³)

ケース	Flux(m/d)	建設時	運転時	廃棄時	合計	比
2	0.30	0.40	1.80	0.01	2.20	1.02
3	0.45	0.37	1.80	0.01	2.17	1.01
1	0.60	0.36	1.80	0.01	2.16	1.00
4	0.75	0.35	1.80	0.01	2.15	1.00
5	0.90	0.34	1.80	0.01	2.15	0.99



図Ⅲ. 2. 7-45 MBR処理の膜Fluxと全エネルギー消費量(kWh/m³)

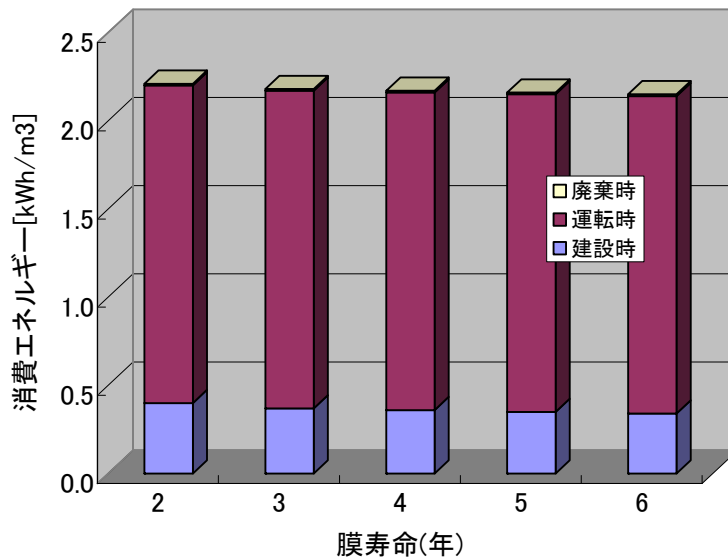
4) MBR処理膜耐用年数の影響

MBR処理膜の耐用年数を最初は3年で計算したが、この値が2～6年となった場合を追加計算し、膜耐用年数によるエネルギー消費量への影響を検討した。

計算結果を表Ⅲ.2.7-26、図Ⅲ.2.7-46に示すが、MBR処理膜の耐用年数が長くなっても、エネルギー消費量には2%程度と小さな影響しか及ぼさないことがわかる。これは、(1)膜の目詰まりなどによるろ過抵抗の上昇を無視していること、(2)数年ごとに入れ替える膜の製造に係るエネルギーだけが違いの対象となっていることによる。

表Ⅲ. 2. 7-26 MBR処理の膜寿命の違いによるエネルギー消費量 (kWh/m³)

ケース	膜寿命(年)	建設時	運転時	廃棄時	合計	比
2	2	0.40	1.80	0.01	2.20	1.02
3	3	0.37	1.80	0.01	2.17	1.01
1	4	0.36	1.80	0.01	2.16	1.00
4	5	0.35	1.80	0.01	2.15	1.00
5	6	0.34	1.80	0.01	2.15	0.99



図Ⅲ. 2. 7-46 MBR処理の膜寿命とエネルギー消費量 (kWh/m³)

5) MBR処理の最適処理性能とAOP処理

MBR処理出口において、ジオキサンをどこまで分解すればよいのかを検討するため、エネルギーを試算した。検討条件は、表Ⅲ.2.7-27 に示すように、MBR処理出口を当初設定値の5mg/Lから30mg/Lまでの4段階とした。

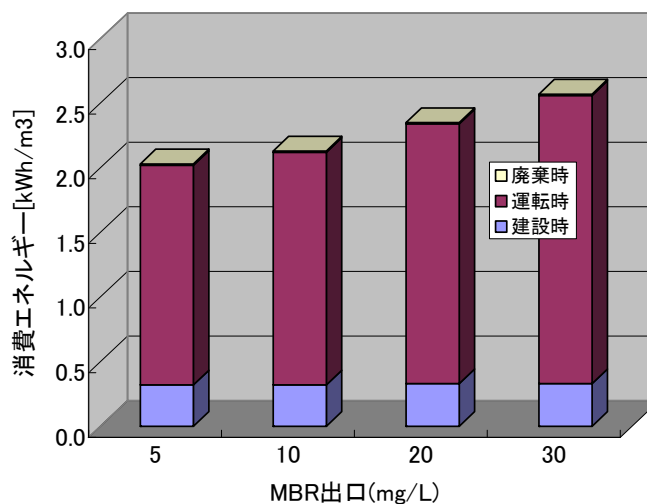
計算の結果を表Ⅲ.2.7-28、図Ⅲ.2.7-47 に示すが、5mg/Lの当初設定値が30mg/Lになった場合、全体のエネルギー消費量は26%増加することになる。変化要因の大部分はAOP処理の運転電力であることがわかった。

表Ⅲ. 2. 7-27 検討の条件

ケース	MBR出口濃度 (mg/L)
1	5 mg/L
2	10 mg/L
3	20 mg/L
4	30 mg/L

表Ⅲ. 2. 7-28 MBR処理水質（ジオキサン濃度）の違いによるエネルギー消費量 (kWh/m³)

ケース	MBR出口 (mg/L)	建設時	運転時	廃棄時	合計	比
1	5	0.32	1.70	0.01	2.03	1.00
2	10	0.32	1.80	0.01	2.12	1.05
3	20	0.33	2.01	0.01	2.34	1.15
4	30	0.33	2.23	0.01	2.56	1.26



図Ⅲ. 2. 7-47 MBR処理水質（ジオキサン濃度）とエネルギー消費量 (kWh/m³)

6)まとめ

結果をまとめると次のようになる。

- 最適処理システムは、MBR+AOP処理で、MBR処理でジオキサンを 5mg/L まで十分に低い濃度まで分解させれば、AOP処理中のオゾン量低減につながり、省エネ率が高くなることがわかった。
- エネルギーの内訳を調べた結果、建設時、破棄時のエネルギーより、運転時のエネルギーが大幅に占めることがわかり、運転エネルギーを少なくするための研究が重要となる。
- 運転エネルギーを減らすには、MBR処理で滞留時間の短縮や曝気量の低減を検討するとよいことがわかった。

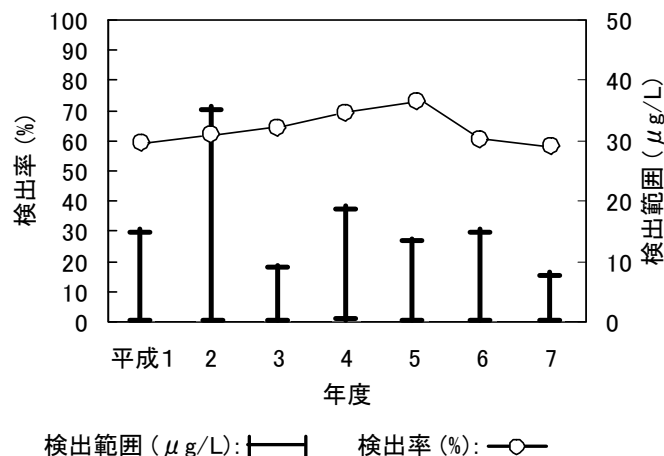
非公開部分あり

2.7.3 ジオキサンの分解過程に関する研究開発

(1) ジオキサンの排出状況に関する周辺情報調査

ジオキサンは水への溶解度が極めて高いことから、一旦水環境中に排出されると水と同じように拡散していくと考えられる。このため水環境における実態調査でも、河川水や地下水等の環境水、下水処理場等の事業所排水、最終処分場の浸出水などから検出される事例が報告されている。また、近年製造・輸入量が増加傾向にあることも指摘されており、今後の対策の必要性が高まっている。

指定化学物質等検討調査の対象物質として、平成元年度から水域でのジオキサンのモニタリングが全国 30 地点の河川、湖沼および海域で行われており、図Ⅲ.2.7-50 に示されるように水域での検出割合が高く、広範囲に及ぶ汚染が認められている。一般に、地下水は河川表流水よりも汚染の程度が高いと報告されており、厚生労働省が平成 11 年度に実施した河川水、地下水、下水処理水中のジオキサンとトリクロロエタン(TCA)の実態調査結果では、ジオキサンは 115 河川中 111 の検体で検出され（検出率 97%）、平均検出濃度は 2.5 $\mu\text{g/L}$ であり、地下水では 68 件中 65 の検体で検出され、その平均濃度は河川水よりも高く 4.9 $\mu\text{g/L}$ であることが報告されている。また 2004 年度以降の公共水域水質測定結果および地下水水質測定結果からは、平成 12 年度以降現行の指針値（0.05 mg/L）の値を超えるものがそれぞれ毎年 1~10 か所および 1~43 か所報告されている。



【出典】用水と廃水, 41, p. 49(1999)

図Ⅲ.2.7-50 水環境中におけるジオキサンの汚染状況

平成 3 年から 6 年にかけて行われた神奈川県内の地下水調査では、ジオキサンが検出最高濃度 94.8 $\mu\text{g/L}$ と高濃度で検出されており、ジオキサンと TCA との関係では、TCA が高濃度で検出される地下水からジオキサンが高濃度で検出されることが報告されている。川崎市における地下水および公共用水域での調査ではジオキサンが広範囲に

検出されており、今後も継続した監視が必要であることが指摘されている。多摩地域の井戸水、河川水および下水処理場の流入水・放流水を対象に行われたジオキサンの実態調査結果からは、河川水中のジオキサンの濃度は井戸水に比べて低く最高でも数 $\mu\text{g/L}$ であること、井戸水の調査ではジオキサンの検出率は 76.6 %と高く、水道法の新水質基準 $50\mu\text{g/L}$ を越える濃度で検出される飲用井戸水が 2 か所存在することが明らかにされたが、ジオキサンが比較的高濃度で検出された井戸水での汚染原因の調査からは、汚染源の特定はできなかつたことが報告されている。

廃棄物埋立地からの浸出水中でもジオキサンが検出される事例が報告されており、13 %の検出頻度で $300\sim 2000\mu\text{g/L}$ の濃度で検出されること、性状の異なる 8 か所の埋立地からの浸出水を対象とした調査で 7 か所からジオキサンを検出しており、その濃度は $1,100\sim 109,000\text{ ng/L}$ であることが報告されている。その汚染源として廃プラスチックまたは焼却残渣、汚泥からの脱着の可能性も指摘されているが、その起源はいまだに不明であるとされており、起源と挙動の解明および対策の検討は喫緊の課題とされている。

ジオキサンが生物活性炭で比較的良好に除去できるとの事例や、ある種の微生物で良好に分解できるとの事例も報告されているが、活性汚泥法を導入している下水処理場では一般的にはジオキサンの除去は困難である。下水では他の試料より検出濃度が高い傾向にあり、定期調査の結果からは検出濃度の変動が大きいことも指摘されている。また新潟県内の 4 か所の下水処理場での調査から、ジオキサンの負荷は 0.23 mg/日/人 と推定されている。

市販のポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンエーテル硫酸塩等の表示がある食器洗い用洗剤およびシャンプー等からも、ジオキサンが $0.2\sim 56\text{ mg/L}$ と高濃度に含まれていることが報告されており、生活排水中のジオキサンは家庭洗剤に含まれる界面活性剤に由来すると推察されている。しかしながら、ジオキサンが非イオン界面活性剤の不純物として生成されることを前提としてその関連性が解析されているが、明確な相関は認められていない。

公共用水域におけるジオキサンの排出状況に関する調査から、汚染原因は下水処理場や化学工場からの排水の他に、未知の排出源や非点源負荷による排出経路の可能性も指摘されている。また、水環境中へのジオキサンの排出量を減らすためには、どのような事業所排水がジオキサンの排出負荷源になっているかなど、当該物質を使用している工場や事業所等における排水中濃度のモニタリングが必要であるとともに、排出を低減化するための対策が必要であると指摘されている。表Ⅲ.2.7-32 に事業所原水および放流水などを対象とした庄司らの報告事例を示す。これらの事業所での用途は、化学工業ではフォトレジスト製造時の反応溶媒、溶剤、医薬品製造時のガス吸収溶媒、電気機械器具製造業では塗料中の溶媒、金属製品製造業では塗料の分散剤等であり、繊維工業では染色工程の分散剤に含有される製品のため、使用や排出の認識がないままジオキサンを

水域中に排出していることが指摘されている。

表Ⅲ. 2. 7-32 事業所原水および放流水など調査結果

事業所	業種	排水量 (m ³ /d)		非イオン界面活性剤 (mg/L)	陰イオン界面活性剤 (mg/L)	1,4-ジオキサン (μg/L)
A社	繊維工業	200	原水	55	0.07	140
			放流水	0.07	<0.03	150
			除去率(%)	99.9	100	0
			原水	41	0.68	220
			放流水	0.03	<0.03	350
			除去率(%)	99.9	100	0
B ₁ 社	化学工業	400	原水	-	-	-
			放流水	<0.02	<0.03	100
			除去率(%)	-	-	-
			凝集沈殿処理後	0.07	0.06	620
			放流水	0.06	0.06	520
			除去率(%)	-	-	-
B ₃ 社	化学工業	8,000	原水	0.09	<0.03	0.3
			放流水	0.15	0.05	0.2
			除去率(%)	0	0	33.3
B ₅ 社	化学工業 下水放流		原水	0.03	<0.03	170
			放流水	-	-	-
			除去率(%)	-	-	-
			原水	-	-	67
			放流水	-	-	-
			除去率(%)	-	-	-
C ₁ 社	電気機械 器具製造 業	700	原水	0.65	0.08	1.6
			放流水	0.12	0.03	1.8
			除去率(%)	81.5	62.5	0
C ₂ 社	電気機械 器具製造 業	500	原水	-	-	-
			放流水	0.02	<0.03	1.5
			除去率(%)	-	-	-
C ₃ 社	電気機械 器具製造 業	90	原水	0.29	0.05	1.6
			放流水	0.24	0.19	1.8
			除去率(%)	17.2	0	0
C ₄ 社	電気機械 器具製造 業	20	原水	0.25	0.82	11
			放流水	-	-	-
			除去率(%)	-	-	-
D ₁ 社	輸送用機 械器具製 造業	50	原水	-	-	-
			放流水	<0.02	<0.03	3.7
			除去率(%) [*]	-	-	-
D ₂ 社	輸送用機 械器具製 造業	350	原水	550	750	<0.1
			放流水	0.05	0.05	0.7
			除去率(%)	-	-	-
E ₁ 社	金属製品 製造業	130	原水	-	-	-
			放流水	<0.02	<0.03	0.2
			除去率(%)	-	-	-
E ₂ 社	金属製品 下水放流 製造業		原水	-	0.39	4.4
			放流水	-	0.15	3.7
			除去率(%)	-	61.5	15.9
河川水				<0.02 - 0.07	0.06 - 0.21	<0.1 - 22

【出典】用水と廃水, 43, p. 1049(2001)

(2) 繊維染色事業所での実態調査

繊維工業では多種類の界面活性剤が作業工程中で使用されており、それらの中にはジオキサンが副生成物として含有されている製品があり、使用や排出の認識がないまま排出されていることが指摘されている。このような観点から、これまで連続的な調査結果がほとんど報告されていない染色整理業からの排水（染色排水）を対象としてジオキサンの排出実態の調査を行った。採水を行った事業所は、比較的有機物負荷が高い A および B、有機物負荷が低い C および D の 4 か所である。A および D 事業所では親水性および疎水性の各染料が、B 事業所では主に疎水性染料が、C 事業所では主に親水性染料が使用されている。これらの事業所では凝集沈殿処理と生物処理の併用、あるいは生物処理単独での処理が行われており、処理水は河川や海域に放流されている。

染色排水の組成は季節や時間によって変動することが知られており、また作業工程中使用される染料や助剤類は染色素材ごとに相違しているのが現状である。実態調査での試料採取は時間変動を考慮し、精錬工程や染色工程など有機物を多く含む排水が流入すると想定される午後 13:00～15:00 の間に行った。表Ⅲ.2.7-33 に期間中の平均水質を示す。

表Ⅲ.2.7-33 4 事業所における試料採取期間中の平均水質

事業所	DOC (mg/L)	色度 (-)	BOD ₅ (mg/L)
A	309.3 (58.7)	4.6238 (0.9013)	212 (<5)
B	438.5 (178.4)	3.9886 (2.3251)	395 (19)
C	33.8 (19.1)	1.2089 (1.4184)	13 (<5)
D	206.1 (69.9)	3.0922 (0.4849)	90 (16)

()無し -- 原水、()内 -- 放流水

【出典】工業用水, No. 604, p. 25 (2011)

表Ⅲ.2.7-34 および表Ⅲ.2.7-35 に実態調査の結果を示す。これらの結果から、事業所や採取時期によっては、これまで繊維工業で危惧されているような「使用や排出の認識がないままでの排出」の現象が認められた。また変動が認められるものの、いずれの実測値も 0.5 mg/L 以下であることが確認された。さらに表Ⅲ.2.7-33 中の繊維工業との比較では、原水および放流水中の濃度 (0.14～0.35 mg/L) と比較すると 1 オーダー低かったが、原水より放流水中で値が高い傾向は本調査でも確認された。この要因としては、ジオキサンは凝集沈殿法、曝気、従来型の生物処理などでは一般に除去されにくいことや、流入する排水の時間差による相違などが要因として考えられる。

染色排水中では、染料成分よりも界面活性剤など染料以外の成分の含有率が高いことが推定されている。このため副生成物としての含有であってもジオキサンの検出値も高くなる可能性が推察される。そこで、原水および放流水中の溶存態有機炭素 (DOC)

濃度とジオキサンの実測値との関連性について検討した。図Ⅲ.2.7-51 および図Ⅲ.2.7-52 に両者の関係を示す。これらの図より、DOC 濃度とジオキサンの実測値との間には明瞭な関連性は認められず、むしろ事業所の作業形態の相違との関連性の方が強いと思われる。すなわち、主に疎水性染料を使用している B 事業所では常にジオキサンが検出されているが、主に親水性染料を使用している C 事業所では全く検出されておらず、各種染料を使用している A および D 事業所では検出される時とされない時があった。染色事業所での各加工工程で使用される界面活性剤だけを取り上げてみても、各種の物質が様々な工程で使用されている。このためジオキサンの排出源を特定することは困難であるが、作業形態との関連性については今後とも調査・検討が必要と思われる。

表Ⅲ. 2. 7-34 平成 21 年度の実態調査結果

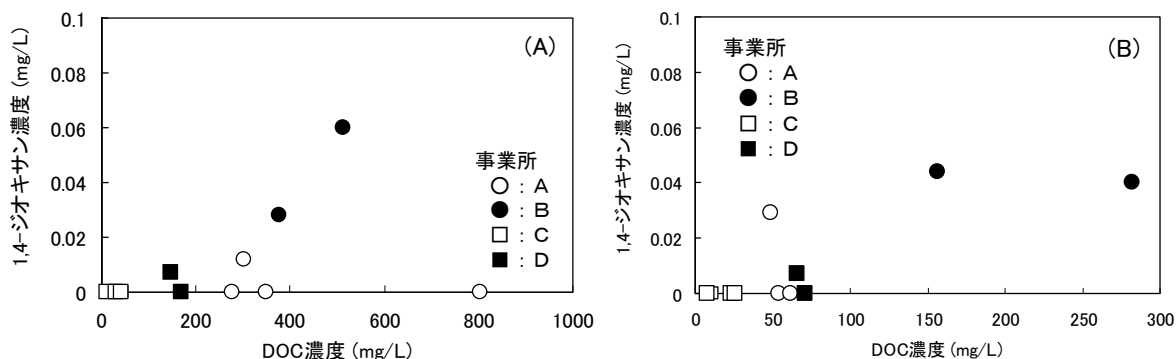
事業所 採取日	A		B		C		D	
	原水	放流水	原水	放流水	原水	放流水	原水	放流水
H21.8	-	-	-	-	< 0.005	< 0.005	-	-
H21.9	< 0.005	< 0.005	-	-	-	-	-	-
H21.10	-	-	0.028	0.04	< 0.005	< 0.005	-	-
H21.11	0.012	0.029	-	-	-	-	< 0.005	< 0.005
H21.12	-	-	-	-	< 0.005	< 0.005	-	-
H22.1	< 0.005	< 0.005	0.06	0.044	-	-	-	-
H22.2	-	-	-	-	< 0.005	< 0.005	0.007	0.007
H22.3	< 0.005	0.013	-	-	-	-	-	-

【出典】工業用水, No. 604, p. 25 (2011)

表Ⅲ. 2. 7-35 平成 22 年度の実態調査結果

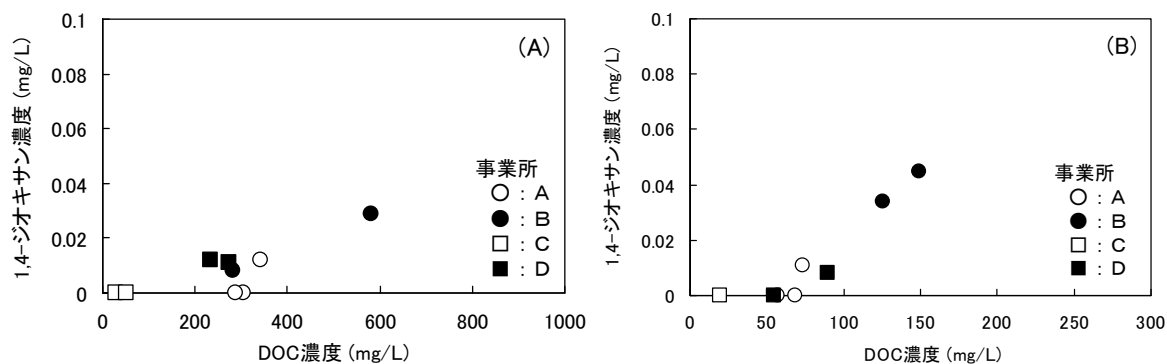
事業所 採取日	A		B		C		D	
	原水	放流水	原水	放流水	原水	放流水	原水	放流水
H22.4	-	-	0.029	0.045	< 0.005	< 0.005	-	-
H22.5	0.012	0.011	-	-	-	-	0.012	0.008
H22.6	-	-	-	-	< 0.005	< 0.005	-	-
H22.7	< 0.005	< 0.005	0.008	0.034	-	-	-	-
H22.8	-	-	-	-	< 0.005	< 0.005	0.011	< 0.005
H22.9	< 0.005	< 0.005	-	-	-	-	-	-

【出典】工業用水, No. 604, p. 26 (2011)



【出典】工業用水, No. 604, p. 26 (2011)

図Ⅲ. 2. 7-51 原水(A)、放流水(B)におけるDOC濃度とジオキサン濃度との関連性 (平成 21 年度)



【出典】工業用水, No. 604, p. 26 (2011)

図Ⅲ. 2. 7-52 原水(A)および放流水(B)におけるDOC濃度とジオキサン濃度との関連性 (平成 22 年度)

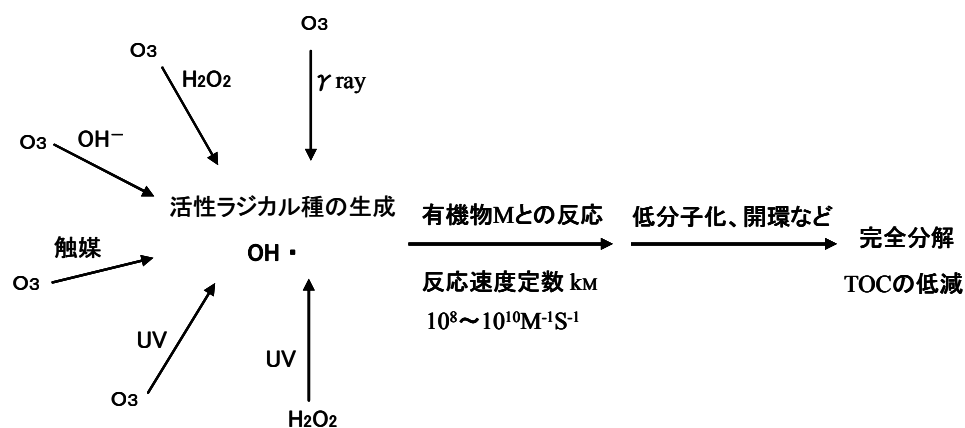
(3) 促進酸化処理による分解過程の解明

浄水場や下水処理場における一般的な処理手法としては、凝集処理、塩素処理、生物処理、活性炭吸着などがあげられる。しかしながら従来型の凝集処理、塩素処理、生物処理、活性炭吸着などでは十分な分解・除去効果は期待できないことが示されている。例えば、ジオキサンの活性炭への吸着性は弱く、吸着量が $400\mu\text{g/g}$ を超えるものもあるが多くは $20\sim 70\mu\text{g/g}$ 程度と少なく ⁷⁾、活性炭吸着の有効性は低いことが報告されている。

オゾン処理+活性炭吸着から構成される生物活性炭吸着を採用する高度浄水処理施設での実験では、凝集処理や塩素処理ではジオキサンの分解・除去が低いため、中間塩素処理系（凝集沈殿池—中間塩素注入—急速砂ろ過池—後塩素接触池）ではジオキサンは

除去されないが、高度浄水処理系（凝集沈殿池—中オゾン接触池—急速砂ろ過池—後オゾン接触池—GAC 吸着池—後塩素接触池）では 50 %程度低減されることが報告されており、オゾン処理による除去の有効性が確認されている。水道原水の凝集沈殿水を用いた実験では、pH 6～8 でのオゾン処理によるジオキサンの分解効果は pH 8 の時が最も高く、また水温が高いほどオゾンの自己分解が促進されることから除去率も高いことが報告されている。さらにラジカルスカベンジャーを用いた検討から、ジオキサンはオゾン分子ではなくヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)と反応することが推察されている。

促進酸化法 (Advanced Oxidation Processes、AOPs) とは、オゾン、過酸化水素、紫外線などの物理化学的な処理手法を併用することで $\cdot\text{OH}$ などの強力な酸化力を持つ活性ラジカル種を発生させて、現在水処理技術の主流となっている生物処理法では分解が困難な難分解性有機物などを効率よく分解除去する方法である。AOPs では、オゾン (酸化還元電位 2.07 V) や過酸化水素 (1.77 V) を酸化剤として直接利用するのではなく、それらの分解過程で生成される $\cdot\text{OH}$ (2.85 V) を利用するものである。図 III.2.7-53 に主な AOPs による有機物分解の概念を示す。AOPs としては過酸化水素を添加してのオゾン処理 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)、紫外線照射下でのオゾン処理 (O_3/UV)、電解下でのオゾン処理 (O_3 電解) などによる検討事例が報告されている。また、オゾン処理を用いない AOP 法としてはフェントン酸化、過酸化水素を添加しての紫外線照射 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)、光触媒 (TiO_2/UV) などによる検討事例も報告されている。



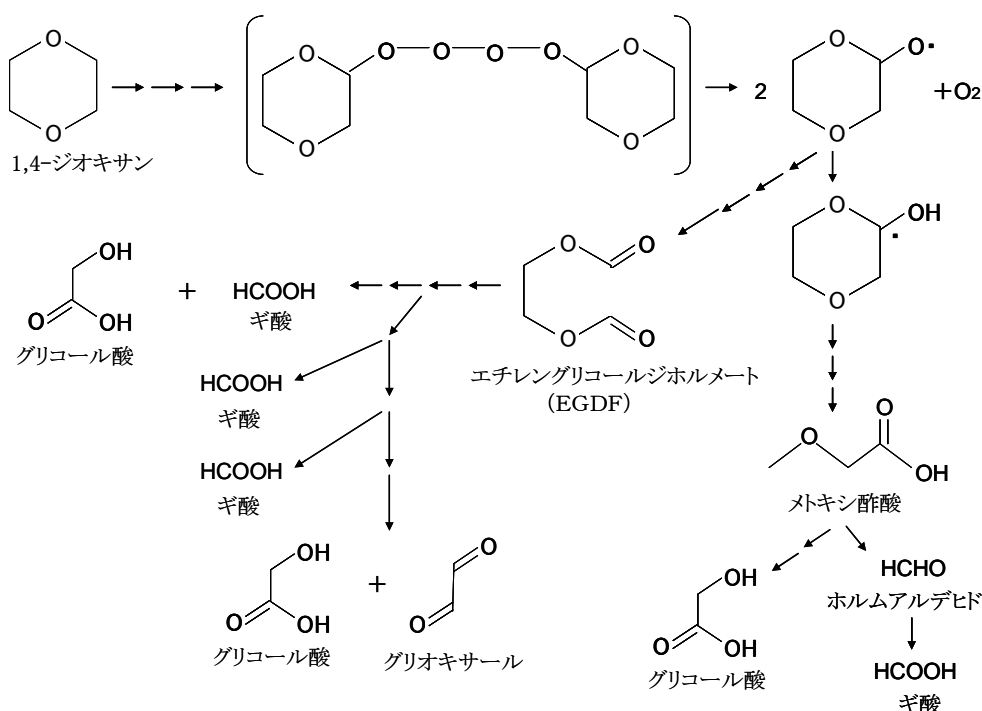
【出典】産総研シリーズ「エコテクノロジー」, p. 156 (2008) (丸善)

図 III. 2. 7-53 促進酸化法 (AOP) による有機物分解の概念

AOP 処理での対象排水は大部分が人工廃水や埋立地浸出水を対象とした研究事例であり、産業排水に関連したものは少なく、実験規模は大部分が実験室レベルでの 1 リットル以下～数リットル程度の回分および半回分試験であり、連続試験にしても十数リットル程度の実験室レベルの規模での検討に留まっており、現場実験などの応用面での研究事例の報告は少ない。

AOP処理によるジオキサンの分解によって、最終的には全有機炭素（TOC）の低減も可能であるが、中間段階では各種の反応生成物が確認されている。図Ⅲ.2.7-54はジオキサンの想定される分解経路の一例を示したものである。この図から、ジオキサンの分解の初期段階ではエチレングリコールジホルメート、エチレングリコールモノホルメート、ジエチレングリコールなどが生成され、それらがさらに酢酸、シュウ酸、ギ酸などに分解され、最終的には二酸化炭素にまで分解され TOC の低減につながるものと推察できる。また、分解によって生成される反応生成物は通常の生物処理で生分解可能であることが確認されている。なお図Ⅲ.2.7-31における2位の炭素への水酸化反応は、ジオキサン分解菌での分解における初期反応であるとも推察されている。

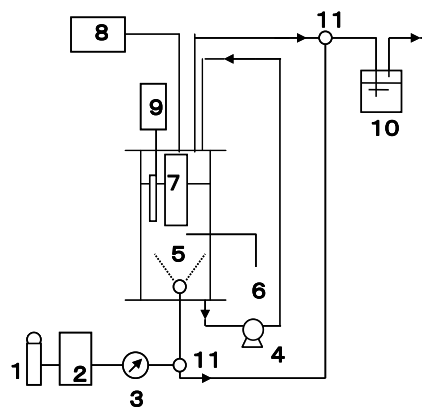
ジオキサンの分解特性に関する周辺情報の調査から、AOP処理がジオキサンの分解に有効であることが示唆された。そこで実際の分解効果を把握するために、実験室規模でオゾン処理、紫外線照射、曝気、過酸化水素添加等の各単独法と、オゾンと紫外線照射の併用、オゾンと過酸化水素添加の併用によるAOP法によるジオキサンの分解特性の比較を行い、AOP処理での優位性を詳細に解明した。図Ⅲ.2.7-55に実験に用いた装置の概念図を示す。ジオキサンの初期濃度は150 mg/Lであり、1回あたりの反応溶液量は1.5 Lである。原料ガスは純酸素であり、オゾン化ガスの濃度は29.2~36.9 mg/L、流量は0.5 L/min、過酸化水素添加量は1.2 mL/1.5 L、紫外線ランプは低圧型120 Wであり、O₃/UVではpH未調整であり、O₃/H₂O₂ではpH 6~8に調整した。ジオキサンの分析はCOSMOSIL 5C₁₈-PAQを用いた高速液体クロマトグラフで行った。



【出典】 Environmental Science and Technology, 34, p. 3946 (2000)

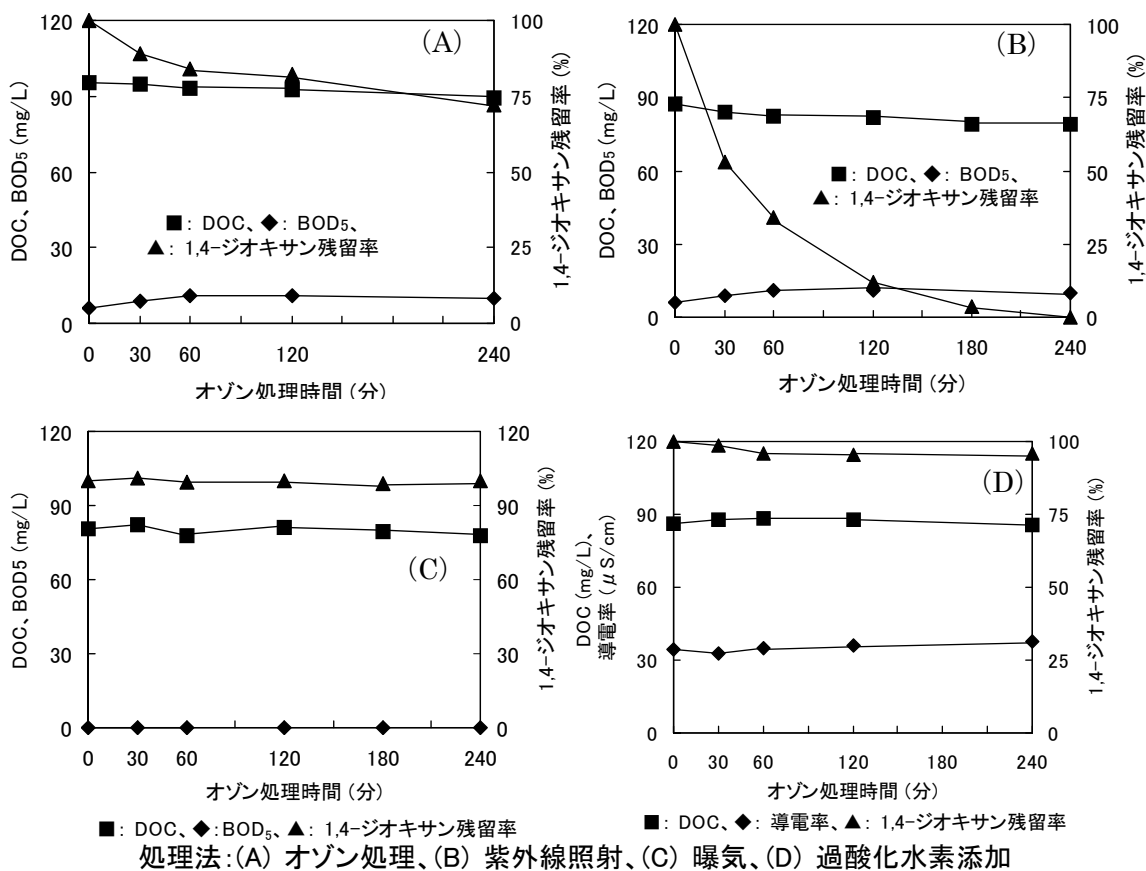
図Ⅲ.2.7-54 ジオキサンの想定される分解経路

図Ⅲ. 2. 7-56 に各単独法での効果を示す。オゾン処理では反応初期に若干のジオキサンの分解は認められたが、DOC の低減は 7~8 mg/L 程度とごく僅かであった。UV 照射単独だけでもジオキサンの分解は認められたが、分解にともなう DOC の減少程度はごく僅かであった。また、過酸化水素の添加だけではほとんど分解できないことが確認できた。本実験条件では曝気強度が弱いためジオキサンの揮散は認められなかったが、強度を大きくするとある程度のジオキサンは揮散されることがわかった。



1. 酸素ガスボンベ、2. オゾン発生器、3. 流量計、4. 循環ポンプ、5. 反応槽、
6. サンプルングコック、7. UVランプ、8. UV電源、9. pH コントローラー、10. 排オゾン
吸収塔、11. 三方コック

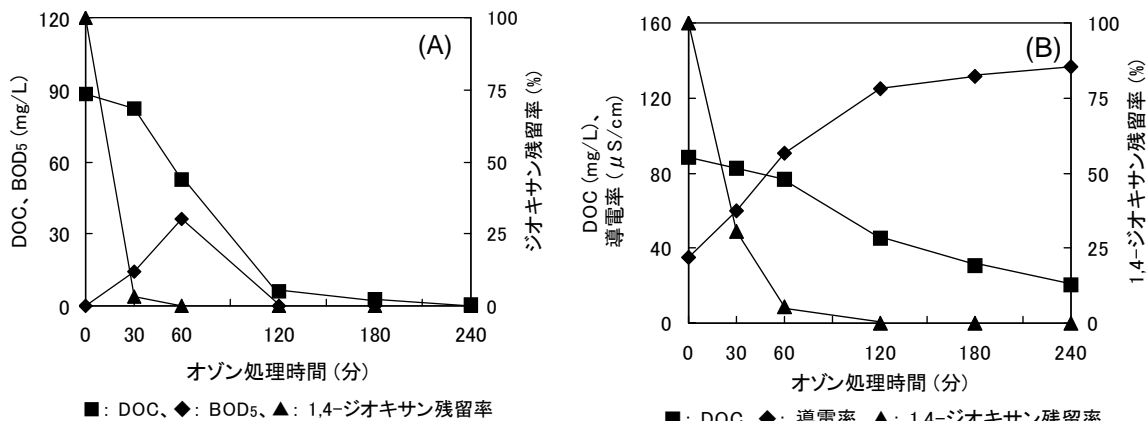
図Ⅲ. 2. 7-55 反応装置の概念図



図Ⅲ.2.7-56 各単独法での効果

図Ⅲ.2.7-57 に各AOPs 処理での効果を示す。O₃/UV (図Ⅲ.2.7-57(A)参照)、O₃/H₂O₂ (図Ⅲ.2.7-57(B)参照) などによるAOP法では、1,4-ジオキサン分解効果が著しく促進されることがわかった。すなわち、初期濃度 150mg/L の場合には 60~120 分で完全に分解され、ジオキサンの分解と同時に DOC がしだいに減少した。以上のことから、オゾン処理単独、過酸化水素添加、紫外線照射などの単独法と比較して、AOP 処理ではジオキサンの分解効果が著しく促進されることが確認できた。

周辺情報の調査や実証研究から、表Ⅲ.2.7-36 にAOPの中でも汎用性が高い O₃/UV および O₃/H₂O₂ の特徴に関して取りまとめた。AOP以外の処理法でも高濃度のジオキサンを効率よく除去できることも報告されているが、0.5 mg/L 以下に低減できることに関しては言及されていない。一方、AOPs 単独でもジオキサンを 0.5 mg/L 以下に低減させることは可能であり、酸化生成物が生分解可能であることも報告されているが、オゾン利用のコスト面での危惧も指摘されている。このためAOPs の現場での適用によるジオキサンの 0.5 mg/L 以下への低減に際しては、生物処理との併用も含めた効率的な処理プロセスの構築が重要になるものと思われる。



処理法：(A) O₃/UV、(B) O₃/H₂O₂

図Ⅲ. 2. 7-57 AOPs 処理での効果

表Ⅲ. 2. 7-36 AOP (O₃/UV および O₃/H₂O₂) の特徴

処理方法	特 徴
O ₃ /H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> ・ O₃利用率がO₃単独よりも向上 ・ 処理に有効なpH領域が6~8に限定 ・ O₃注入率に対して最適なH₂O₂の添加が重要 -- 過剰なH₂O₂は・OHを消費する ・ 実際のプラント設計に対して適合性が高い
O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> ・ O₃利用率がO₃単独よりも向上 ・ 原水pHの影響を受けない ・ SSが多いあるいは濁度が高いとUVの透過率が低下し、処理効率が低下する ・ 大規模での適用は困難だが、基質が強いUV吸収特性を持つ場合は有効

(4) 生物処理による分解

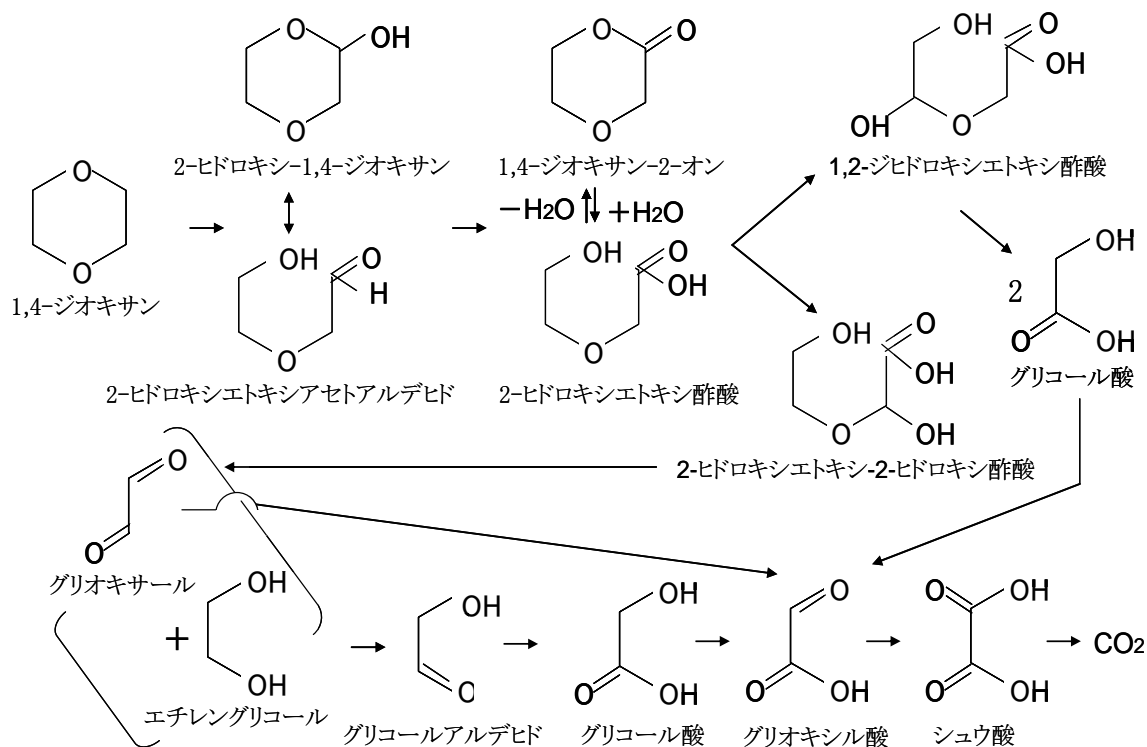
これまでの調査では従来型の生物処理ではジオキサンの十分な分解・除去効果は期待できていなかった。

最近の調査では人工廃水を用いた生物処理実験ではジオキサン分解菌に関する研究事例も報告されており、最近ジオキサン分解菌の単離方法や培養方法に関する特許申請、バイオレメディエーションを想定した生物処理実験⁽⁴⁾、ジオキサン分解菌を固定化して用いる生物処理⁽⁵⁾など、実用化を目指した開発が進んできている。

生物処理によるジオキサンの分解反応については図Ⅲ.2.7-58 に示す分解経路の一部を解明している研究事例⁽⁶⁾がある。生物処理におけるジオキサンの分解はAOP処理と同様に 2 位の炭素に対する水酸化反応から始まり、1,2-ジヒドロキシエトキシ酢酸または 2-ヒドロキシエトキシ酢酸を経て、グリオキシル酸からシュウ酸、さらには二酸化炭

素にまで分解されることが推測の段階であるが、判明している。

以上の調査結果からジオキサンは生物処理でも分解できる可能性があることが分かった。本研究では調査対象工場での実証試験にて調査を行っていく。



図Ⅲ. 2.7-58 ジオキサンの想定される生物処理による分解経路⁽⁶⁾

(5)まとめ

- ・ジオキサンは、河川水や地下水の環境水、下水処理場等の事業所排水、最終処分場の浸出水から検出される。
- ・事業所としては、化学工場では、反応溶媒、溶剤、分散剤、として使用されている。
- ・AOP処理により、ジオキサンはエチレングリコール、有機酸を経て、二酸化炭素まで分解されると推測する。
- ・生物処理（ジオキサン分解菌）により、ジオキサンは、ヒドロキシ酢酸、有機酸を経て、二酸化炭素まで分解されると推測する。

2.7.4 成果のまとめ

(1)目標の達成度

- ①実排水中のジオキサンをAOP処理により0.5mg/L以下まで分解できることを確認し、目標を達成した。排水のジオキサン濃度を考慮して、各種処理技術の組合せを

検討し、濃度に対応した最適な処理プロセスを提案した。

- ②エネルギーを試算した結果、提案するMBR（ジオキサン分解菌）＋AOPシステムは、プロセス全体としては、従来のオゾン＋生物処理のエネルギーを90%削減できた。（AOP＋生物処理に対して目標の省エネ50%を達成できた。）

(2)成果の意義

- ①ジオキサンを0.5mg/Lまで低減でき、今後制定される排水基準値に対応できる技術を開発することができた。
- ②ジオキサンの生物分解が汚泥の馴養により可能となり、安価なシステムを構築することができた。実証試験より、その設計基準も構築できた。
- ③安価な最適処理システムには汎用性のあるMBR＋AOP処理である。
- ④以上により、排水基準が施行されると、経済的で安価なシステムとして提案システムの導入が一気に進むことが期待される。

(3)知的財産権等の取得及び成果の普及

表Ⅲ.2.7-15 特許、論文、外部発表等の件数

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
H21年度	0件	0件	0件	0件	0件	3件
H22年度	0件	0件	0件	2件	0件	3件
H23年度	0件	0件	0件	0件	0件	2件
H24年度	0件	0件	0件	1件	1件	5件
H25年度	1件	0件	0件	4件	0件	0件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

2.8 新機能生物利用技術

2.8.1 各研究開発項目の成果

システム開発のため、以下の詳細な研究開発項目および目標値を設定している。

(a)-1 「新機能微生物(アナモックス菌)の培養・維持」

1) 概要

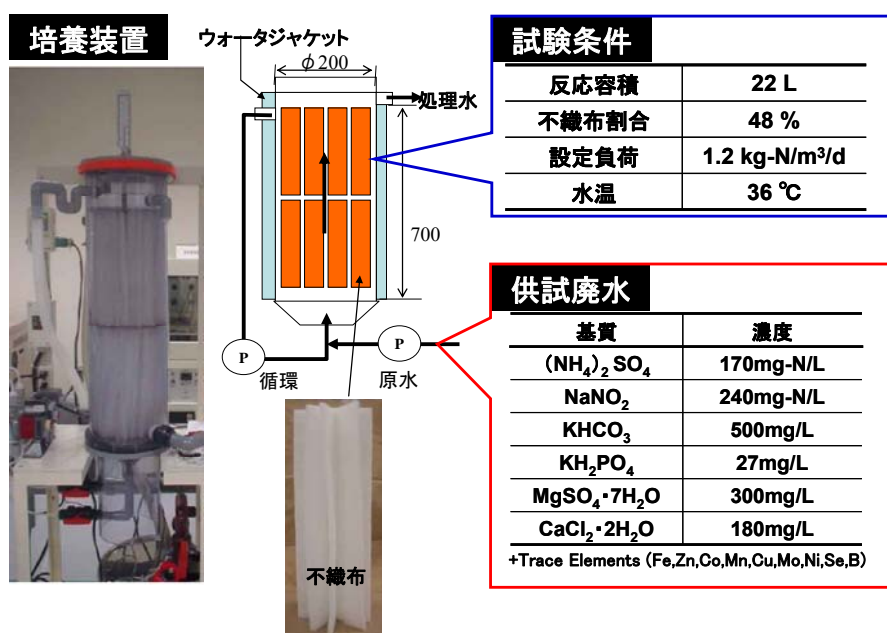
新機能微生物であるアナモックス菌を用いた廃水処理システムを開発するには、当然のことながら、まず、アナモックス菌を培養し・維持する必要がある。日立プラントテクノロジー（以下、日立PT）および熊本大学では、独自の培養技術で、環境中に生息している微量のアナモックス菌を集積培養し、アナモックス菌の密度の高い汚泥を既に得ている。このアナモックス菌は37℃に至適温度をもつ中温菌である。本研究では、これらの微生物を試験に用いるため、複数の系列で培養を行っており、他の研究開発項目を検討するために、供給を行っている。

また、廃水処理に適用するにあたり、大量にアナモックス菌を培養する技術が必要である。この可能性を確実に示すために、連続的に、かつ定量的に培養できることを示す必要がある。そこで、1日に1g以上のアナモックス菌が培養できることを示すことを目標とし、連続試験において目標値が達成できることを立証した。

2) 方法

2)-1 実験装置及び実験方法

培養装置図を図Ⅲ. 2. 8-1 に示す。



図Ⅲ. 2. 8-1 中温型アナモックス菌の連続培養試験

培養槽は円筒型リアクタであり、下方より原水を注入し、上部より処理水が流出するようになっている。この上向流式リアクタの内部に不織布（日本バイリーン）を充填し、アナモックス菌を付着させ培養を行った。水温は 36℃、滞留時間（HRT）8 時間の条件とし、合成廃水を連続的に流入させた。このとき除去された窒素量より窒素除去速度を算出し評価に用いた。また不織布よりアナモックス汚泥を定期的に回収し、回収した S S 濃度を測定し、回収量を評価した。

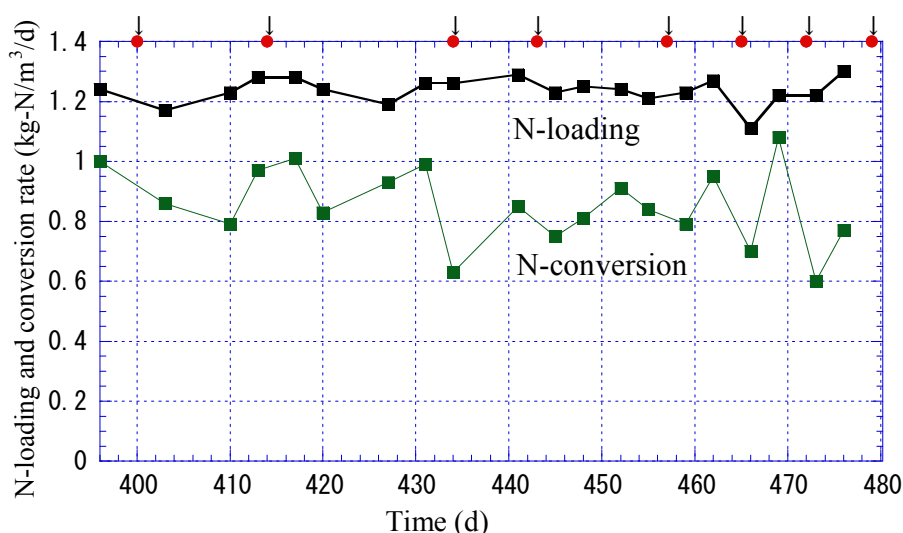
2)-2 供試廃水およびアナモックス汚泥

供試廃水の組成についても図Ⅲ. 2. 8-1 中に示している。Strous らの無機合成廃水に準じ、窒素濃度のみを変化させ試験に使用した。種汚泥となるアナモックス菌は、日立 PT にて下水汚泥から集積培養を行ったものを用いた。

3) 結果および考察

アナモックス菌は窒素除去を行い、増殖を繰り返す。そのため、窒素が除去量は、アナモックス菌の培養量を示していると考えられる。そこで、アナモックス菌の培養量について検討するため、流入および処理水中の窒素濃度から、培養槽内での窒素除去量について評価した。その結果を図Ⅲ. 2. 8-2 に示す。

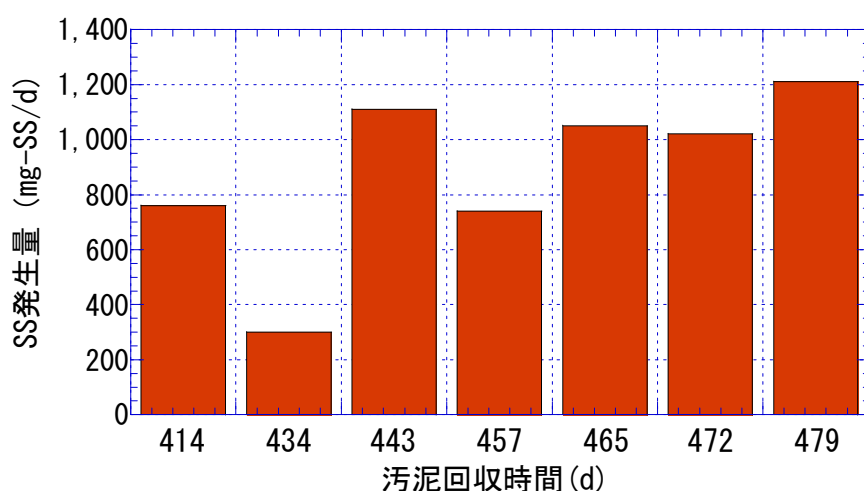
窒素負荷を約 1.2 kg-N/m³/d であり、平均窒素除去速度は 0.85kg-N/m³/d であった。リアクタ 1 日当たりの窒素除去量は 18.8g-N と算出された。この運転中のリアクタからアナモックス汚泥の回収試験を繰り返して実施した。なお、汚泥を回収した時点について、図Ⅲ. 2. 8-2 中に↓を記載した。



図Ⅲ. 2. 8-2 培養試験中の窒素負荷および除去速度の変化

各培養期間における、1日あたりの汚泥発生量（回収量）を図Ⅲ.2.8-3に示す。初期にはばらつきが多く、回収量が若干低かったが、アナモックス菌の培養量は、概ね目標値（1.0g/d）を満足することができ、最大の培養量として1.2g/dを確認した。

なお、本リアクタでの汚泥の収率を求めると、除去された窒素1gあたり0.049gのSSが発生する（0.049g-SS/g-N）結果を得た。Strousらが報告したアナモックス反応の実験式より NH_4^+ と NO_2^- の消費量から生成する菌体（SS）量を算出すると、その収率は0.049g-SS/g-Nとなり、本試験では同等の結果を得た。



図Ⅲ.2.8-3 回収汚泥量の変化

4) 結論

新機能微生物であるアナモックス菌を連続的に培養できることを確認し、目標とする1.0g/d以上のアナモックス菌が培養できることを立証した。

(a)-1b 中温型アナモックス菌の超大量培養

1) 概要

新機能微生物であるアナモックス菌を用いた廃水処理システムを開発のため、アナモックス菌を培養し・維持する必要がある。すでに22L容の培養装置を用いて、新機能微生物であるアナモックス菌を連続的に培養できることを確認し、目標とする1.0g/d以上のアナモックス菌が培養できることを立証した。今回、実用化に向けた大量培養技術を確認するため、培養容積2.5m³の超大型培養試験装置を用いて、中温型アナモックス培養試験を実施した。またアナモックス菌が培養されているかを確認するため、経時毎のアナモックス菌数について測定した。さらに培養の再現性を確認するため、同様の再現性試験を2回行い、超大型培養試験装置を用いて培養が可能であることを確認し、培養方法を確立した。

2) 方法

2)-1 実験装置及び実験方法

培養槽は円筒型リアクタであり、培養容積 2.5m^3 とした。種汚泥となるアナモックス菌は、当社にて下水汚泥から集積培養を行ったものを用いた。培養槽の pH を約 7.6 に、水温を 30°C に維持した。滞留時間 (HRT) は 24 時間とし、合成廃水を連続的に流入させた。合成廃水は Strous らの無機合成廃水に準じ、窒素濃度を変化させ、窒素負荷を上昇させた。このとき除去された窒素量より窒素除去速度を算出し評価に用いた。なお窒素除去速度が上昇することで、アナモックス菌数が増え、培養できているものとした。また培養槽内のアナモックス汚泥を定期的に回収し、回収した汚泥を Real-time PCR による 16S rRNA gene 解析により S S あたりのアナモックス菌遺伝子コピー数を測定した。

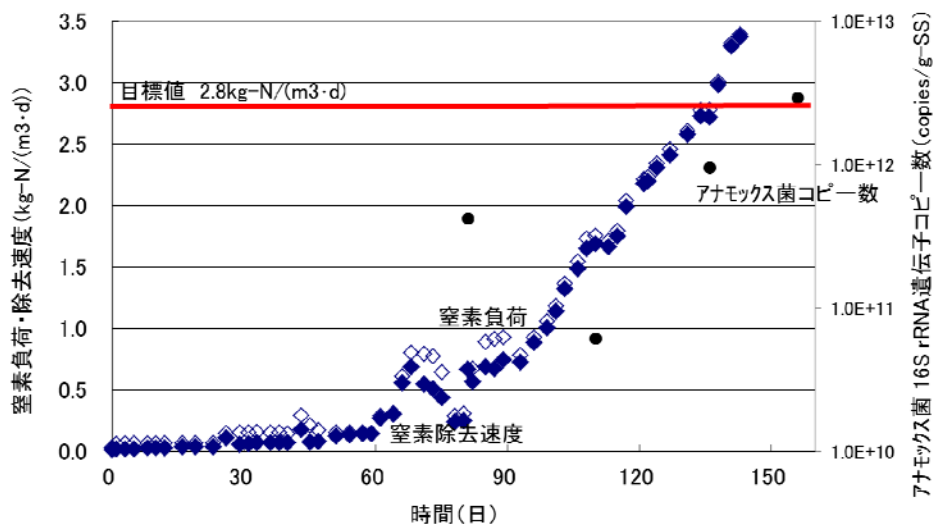
3) 結果および考察

3)-1 超大型培養装置によるアナモックス菌培養試験

培養における窒素負荷及び窒素除去速度の経時変化を図 III.2.8-4 に示す。運転初期に窒素負荷を約 $0.2\text{ kg-N/m}^3/\text{d}$ で行っていたが、培養槽内の DO が 1mg/L 以上と高かったため、運転開始 40 日程度までほとんど窒素除去速度は上昇しなかった。そこで槽内の DO を低減する対策を講じた結果、窒素除去速度は上昇傾向となった。窒素負荷を段階的に上昇させることで、さらに窒素除去速度は上昇し、運転開始 138 日目に窒素除去速度は $3.0\text{kg-N/m}^3/\text{d}$ となり、約 4.5 ヶ月で目標を達成した。

培養槽内のアナモックス汚泥を定期的に回収し、回収した汚泥を Real-time PCR による 16S rRNA gene 解析により S S あたりのアナモックス菌遺伝子コピー数を測定した。その結果、経時的にコピー数が上昇していることを確認し、窒素除去速度上昇により、アナモックス菌が増えていることを確認した。

以上の結果より、培養容積 2.5m^3 の超大型の培養装置でもアナモックス菌の培養は可能であることを示し、超大量培養技術を確立した。なお、このときの中温型アナモックス菌の菌体重量としては、約 20kg を確認した。

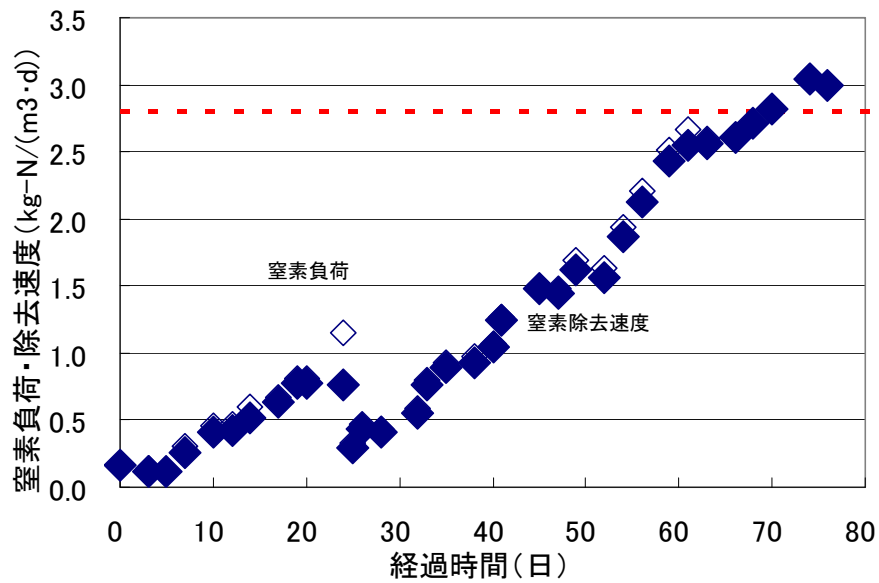


図Ⅲ. 2. 8-4 超大型培養試験装置における処理速度とアナモックス菌数の変化

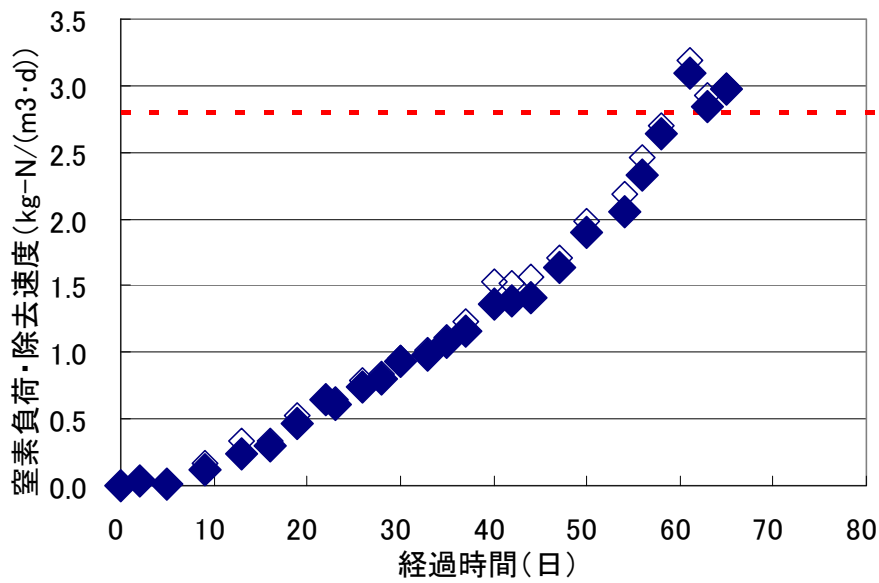
3)-2 超大型培養装置によるアナモックス菌培養再現性試験

再現性試験 1 回目および 2 回目における窒素負荷及び窒素除去速度の経時変化をそれぞれ図Ⅲ. 2. 8-5 と図Ⅲ. 2. 8-6 に示す。3) -1 において培養試験に成功していたため、再現性試験 1 回目では装置トラブルが少なく、速やかに窒素除去速度は上昇傾向にあった。24 日目付近で窒素負荷の上昇に伴い、亜硝酸が残留し、一時的に窒素負荷を下げる運転を行ったが、対応後も窒素除去速度は上昇し、運転開始 78 日目に目標窒素除去速度 $2.8\text{kg-N/m}^3/\text{d}$ を達成し、約 2.5 ヶ月で培養に成功した。なお、培養完了後の汚泥についてアナモックス菌遺伝子コピー数を測定し、3) -1 において培養試験と同等の 10^{12} 程度のコピー数を検出した。

再現性試験 1 回目の後、再現性試験 2 回目を実施した。その結果、速やかに窒素除去速度は上昇し、運転トラブルがなく、運転開始 61 日目に窒素除去速度 $3.2\text{kg-N/m}^3/\text{d}$ を示し、約 2 ヶ月で培養に成功した。以上の結果より、超大型培養試験装置を用いた培養試験において、2 度の再現性を確認した。さらに試験を重ねることで、培養期間も短縮し、培養方法を確立した。



図Ⅲ. 2. 8-5 再現性試験 1 回目の窒素負荷および除去速度の変化



図Ⅲ. 2. 8-6 再現性試験 2 回目の窒素負荷および除去速度の変化

4) 結論

実用化に向けた新機能微生物であるアナモックス菌の大量培養について、培養できる技術を確立した。

(a)-2「低温型アナモックス菌の集積培養」

1)概要

産業排水処理では、低水温条件下での処理が必要となることがある。廃水処理に用いられているアナモックス菌は、中温菌であり水温 37℃に至適温度を有する。一方、環境中には低水温条件下でも活性を有するアナモックス菌の存在が、過去の遺伝子レベルの解析結果から示されている。低水温下で活性の高いアナモックス菌が集積培養することができ、廃水処理に適用できれば、きわめて有効であると考えられる。そこで、本研究項目では、至適温度が 30℃以下の新しい低水温型のアナモックス菌の集積培養を目的とし検討した。活性汚泥や窒素汚染のある環境サンプルを全国 5 ヶ所から採取し、合成排水を用いた集積培養を検討した。その結果、水質変化からアナモックス活性が確認でき、低水温下でのアナモックス菌の集積培養に成功した。

なお、これらの微生物は遺伝子解析の結果、世界で始めて確認された新しいアナモックス菌が含まれることが確認されている。（研究開発項目(f)参照）これらの結果は、貴重な未知の生物資源が、わが国内に存在していることを示す結果でもある。

2)方法

200ml の円筒型のリアクタを用いて集積培養を行った。リアクタの概要を図Ⅲ.2.8-7に示す。リアクタ内部には、不織布が充填されており、下部より合成廃水を流入させ、上部より排出するようになっている。合成廃水の組成および運転条件について図Ⅲ.2.8-7に併せて記載した。水温 25℃および 18℃の条件において、それぞれ集積培養を行った。

種汚泥については、窒素汚染のある環境サンプルを採取して試験に用いた。サンプルとしては、十郎川底泥（山梨）、霞ヶ浦北浦底泥（茨城県）、塩川ダム底泥（山梨）を用いた。これらの種汚泥をリアクタ内に投入し、合成廃水を連続通水することで、アナモックス菌の集積培養を行った。

採取汚泥

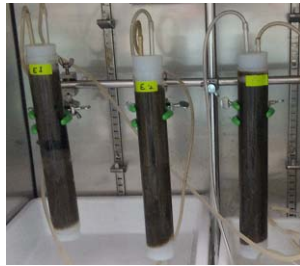
- ① 十郎川（山梨県） 8月～
下水道 未完備によるNH₄汚染あり
- ② 霞ヶ浦北浦（茨城県） 10月～
至適25℃アナモックス菌集積報告あり
- ③ 塩川ダム（山梨県） 12月～
水深50m 低水温, 嫌気的環境, NH₄あり



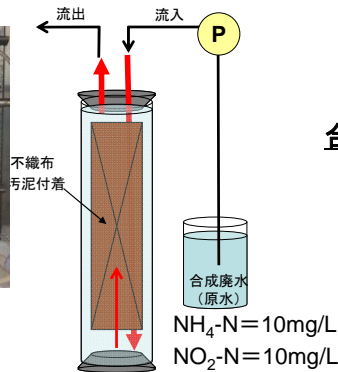
① 十郎川

③ 塩川ダム

集積培養リアクタ



① ② ③



培養条件

項目	条件
リアクタ容積	200 mL
温度	18 °C
HRT	12 hr

合成廃水組成

基質	濃度
(NH ₄) ₂ SO ₄	10mg-N/L
NaNO ₂	10mg-N/L
NaHCO ₃	420mg/L
KH ₂ PO ₄	27mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	300mg/L
CaCl ₂ ·2H ₂ O	180mg/L

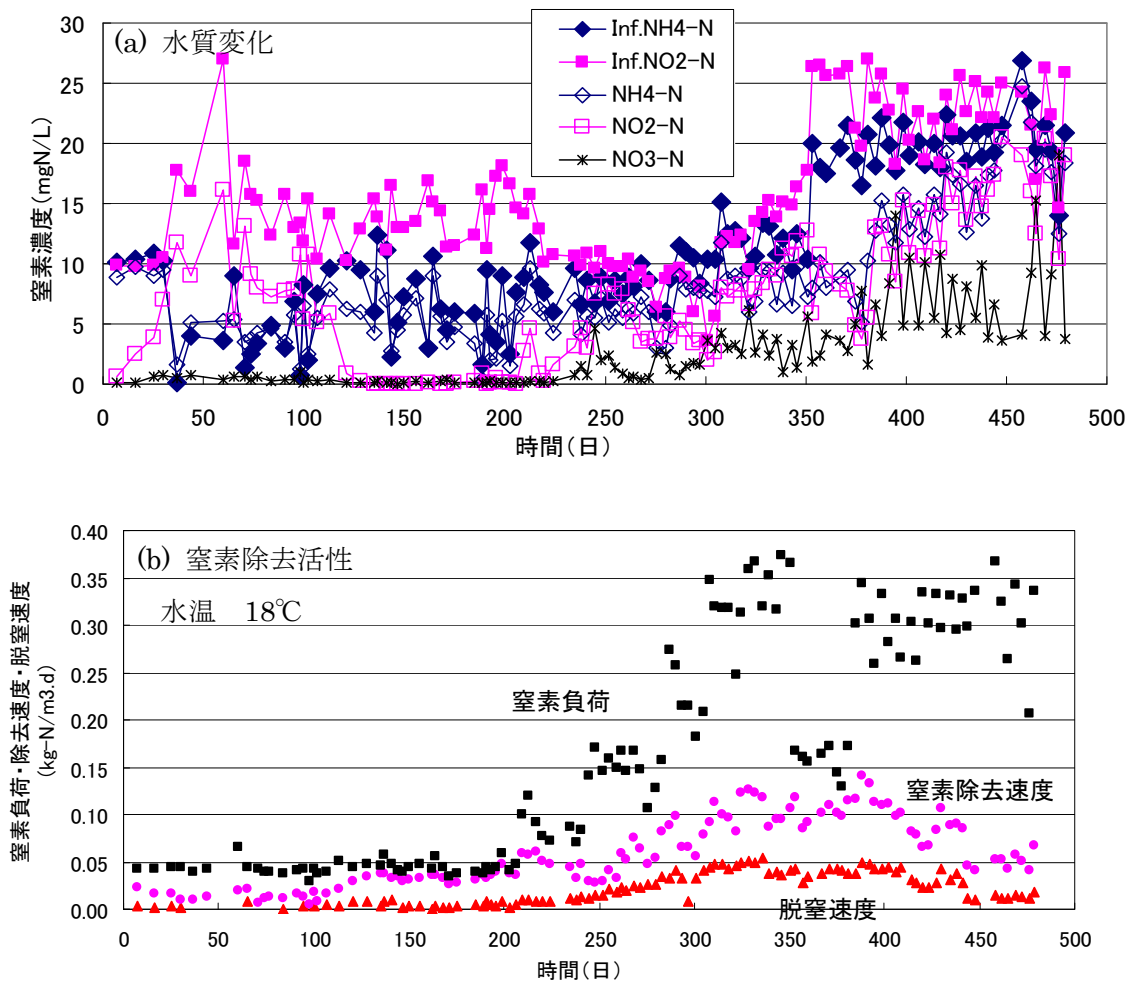
+Trace Elements (Fe,Zn,Co,Mn,Cu,Mo,Ni,Se,B)

図Ⅲ. 2. 8-7 低温型アナモックス菌の集積培養方法

3) 結果

3)-1 集積培養

アナモックス菌の集積培養について判断するには、窒素が連続的に処理できていることを確認する必要がある。各系列における水質変化を図Ⅲ. 2. 8-8～図Ⅲ. 2. 8-12 に示した。十郎川の河川底泥を用いた集積培養系の結果では、窒素除去速度（流入アンモニアと亜硝酸の減少速度）が 100 日目以降上昇し、脱窒速度（全窒素の除去速度）についても 200 日目以降上昇していることを確認した（図Ⅲ. 2. 8-8b）。なお、300 日目以降については、アナモックス反応の特徴である嫌気条件下でのアンモニアと亜硝酸の同時除去、さらに硝酸の生成が明らかに確認できる（図Ⅲ. 2. 8-8a）。これらの結果から、18℃という低水温条件下にて、アナモックス菌が集積培養に成功することができた。

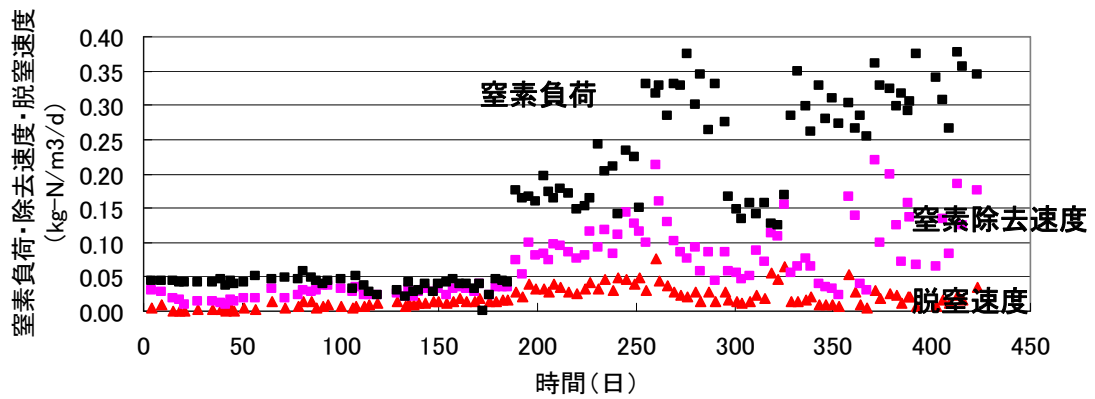


図Ⅲ. 2. 8-8 集積培養系における水質変化および窒素除去活性（十郎川・18℃）

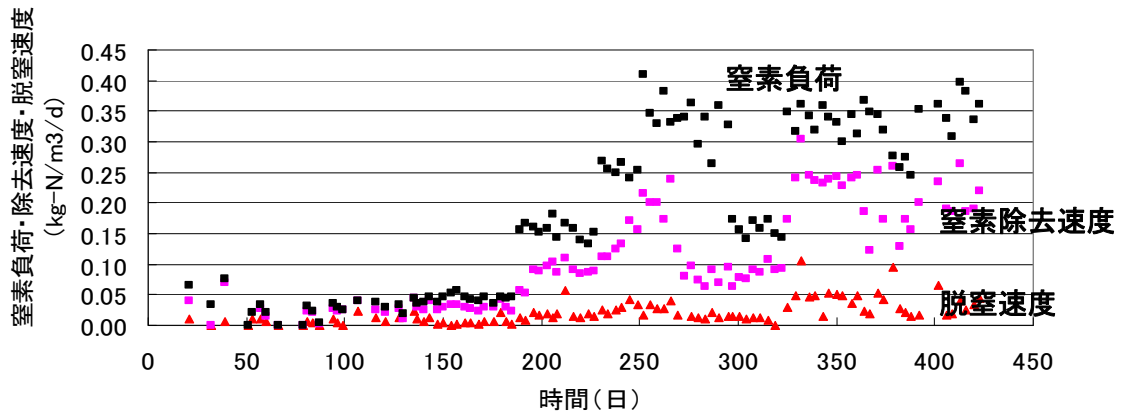
また、霞ヶ浦の底泥から集積培養した系においても、同様にアナモックス反応と推察される脱窒活性が確認された（図Ⅲ. 2. 8-9、図Ⅲ. 2. 8-10）。

なお、塩川ダムの底泥を種汚泥として集積培養した結果、培養温度 18℃では、弱い窒素除去活性しか確認することができなかったが（図Ⅲ. 2. 8-11）、25℃の培養系では、高い窒素除去活性を確認することができ、アナモックス菌の集積培養に成功したことが確認された（図Ⅲ. 2. 8-12）。

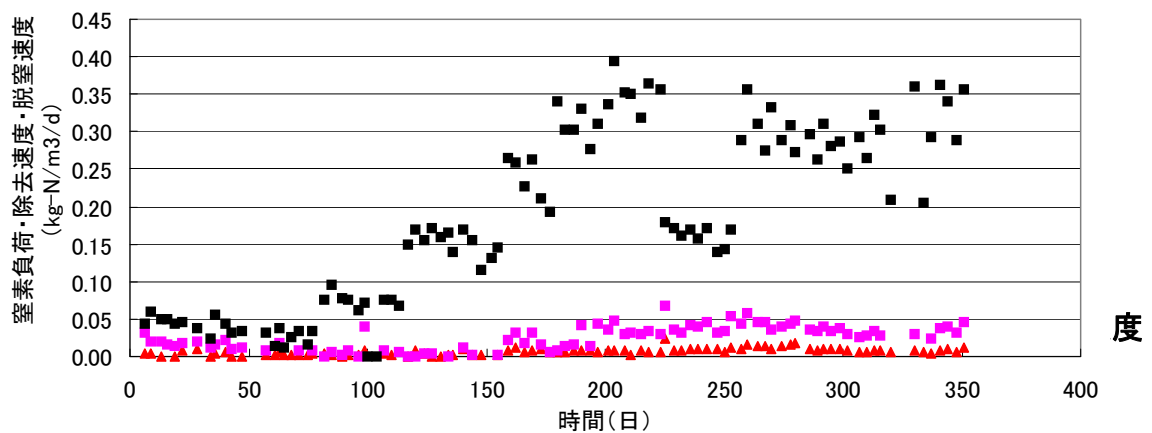
なお、上記検討結果は日立PTでの結果であるが、難易度の高い研究と予想されたため、再委託先である熊本大学にて、同様の試験を実施した。熊本市東部浄化センターおよび北海道畜産廃水処理場の汚泥を用いて集積培養した結果、いずれに系においてもアナモックス活性を確認することができ、集積培養に成功している（データ未記載）。



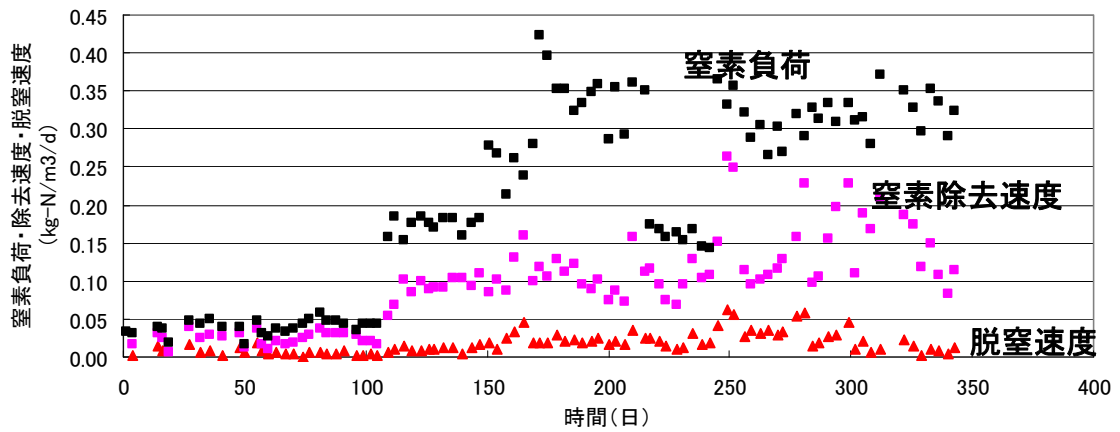
図Ⅲ. 2. 8-9 集積培養系における窒素除去活性 (霞ヶ浦・18℃)



図Ⅲ. 2. 8-10 集積培養系における窒素除去活性 (霞ヶ浦・25℃)



図Ⅲ. 2. 8-11 集積培養系における窒素除去活性 (塩川ダム・18℃)



図Ⅲ. 2. 8-12 集積培養系における窒素除去活性（塩川ダム・25℃）

非公開部分あり

4) 結論

至適温度が 30℃以下の新しい低水温型のアナモックス菌の集積培養に、世界で初めて成功した。

(b) 「アナモックス菌の固定化技術の開発」

1) 概要

アナモックス菌の増殖速度はきわめて遅く、処理速度が高い廃水処理装置に適用する場合、増殖する前に反応槽から流出してしまい、反応槽内に維持することが困難である。そこで、高分子ゲルの中にアナモックス菌を固定化する方法を検討した。また、低水温下ではアナモックス活性が低下することが想定されたことから、高密度固定化について検討した。その結果、ポリエチレングリコール系のゲルでアナモックス菌を固定化できることを確認し、廃水処理に利用できる担体を得ることができた。

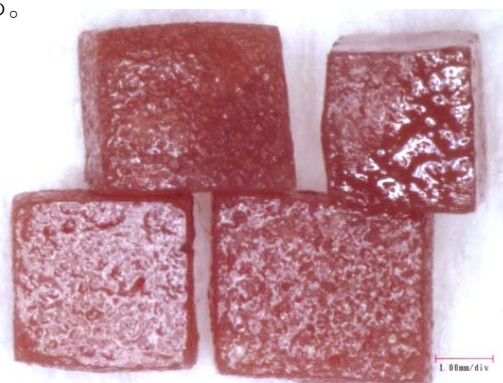
2) 方法

集積培養したアナモックス汚泥をポリエチレングリコール (PEG) のプレポリマーと混合した後、重合促進剤として N、N、N'、N'-テトラエチレンジアミンを混合し、重合開始剤 (ペルオキシ酸カリウム) を添加し、重合直前に容器内に流し込み、シート状のゲルを得た。このシートを切断し、3mm 各の立方体となるよう整形した。

各成分の構成比は、PEG ゲル 15%、重合促進剤 0.5%、重合開始剤 0.25%、アナモックス汚泥量は 0.2~0.8%とした。なお、実験に用いたアナモックス汚泥は、研究開発項目(a)にて培養した中温型アナモックス菌である。

3) 結果

PEG ゲルによりアナモックス菌を包括固定化した。得られた担体の写真を図Ⅲ. 2. 8-15 に示す。PEG ゲルは無色のゲルであり、赤色に見えるのはアナモックス菌特有の色である。得られた担体の活性評価については、研究開発項目(c)にて確認しているが、十分な脱窒活性が得られている。



図Ⅲ. 2. 8-15 アナモックス菌の包括固定化担体

4) 結論

アナモックス菌をポリエチレングリコール系のゲルに固定化することができ、微生物の固定化担体を得ることが出来た。なお、研究開発項目(e)にて十分な活性が得られていることから、担体の開発については、目標を達成した。

(b)-2 低温菌の固定化担体の開発

1) 概要

産業排水の処理においては、冬季に水温が低水温（15～20℃）となることから、低水温に条件で窒素廃水の処理ができるシステム開発が必要である。(a)-2 「低温型アナモックス菌の集積培養」において、霞ヶ浦の底泥を 25℃条件で集積培養試験を行い、至適温度が 20℃付近である低温型のアナモックス菌の集積培養に成功した。この低温菌を窒素廃水の処理システムに適用する場合、(b) 「アナモックス菌の固定化技術の開発」の通り、反応槽内に維持するため、同様に高分子ゲルでこの低温菌を固定化する必要がある。そこで霞ヶ浦の底泥の集積培養系の汚泥を包括固定化し、低水温（20℃）条件でこの固定化担体を用いた立上げおよび窒素処理試験を実施し、低温菌を包括固定化した担体の窒素処理システムへの適用性について検討した。その結果、水温 20℃で窒素処理性能の立上げに成功し、窒素除去速度 4kg-N/m³/d 以上の高い窒素処理性能を安定して得ることを確認し、低温菌を窒素廃水処理システムへの適用の可能性を得た。

2) 方法

2)-1 供試担体および供試汚泥

アナモックス汚泥は霞ヶ浦の底泥を 25℃条件で集積培養した低温型のアナモックス菌の汚泥を用いた。アナモックス担体については、研究開発項目(b)に準じ、同汚泥を PEG 系のゲルで包括固定化後 3mm 角の立方体に成形したものを用いた。

2)-2 合成廃水

連続試験に用いた無機合成廃水の組成を表Ⅲ.2.8-1 に示す。

表Ⅲ.2.8-1 無機合成廃水の組成

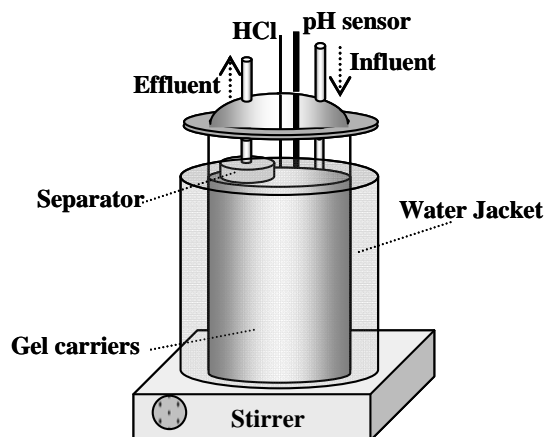
基質	添加量	単位
NaNO ₂	50～250(asN)	mg/L
(NH ₄) SO ₄	30～200 (asN)	mg/L
NaHCO ₃	420	mg/L
KH ₂ PO ₄	27	mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	300	mg/L
CaCl ₂ ·2H ₂ O	180	mg/L
T. Ellement S1	1	mL/L
T. Ellement S2	1	mL/L

T.Ellement1 : EDTA=5g/L、FeSO₄=5g/L

T.Ellement2 : EDTA=15g/L、ZnSO₄·7H₂O=0.43g/L、CoCl₂·6H₂O=0.24、MnCl₂·4H₂O=0.99g/L、CuSO₄·5H₂O=0.25g/L、NaMoO₄·2H₂O=0.22g/L、NiCl₂·6H₂O=0.19g/L、NaSeO₄·10H₂O=0.21g/L、H₃BO₄=0.014g/L

2)-3 実験装置および実験方法

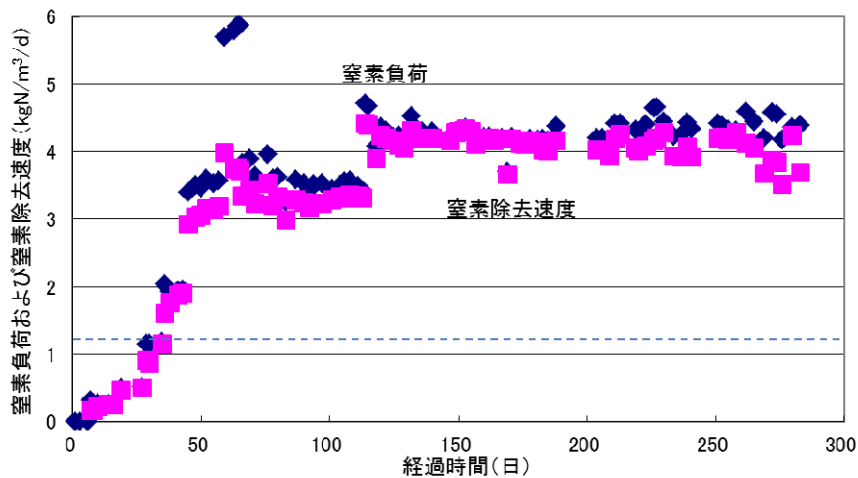
反応装置図を図Ⅲ.2.8-16 に示す。有効容積 300mL のリアクタを用い、内部に低温型のアナモックス汚泥を包括固定化した担体を 75mL 充填し（充填率 25%）、スターラーで連続攪拌した。実験は 20°C の恒温室内で行い、反応槽内の水温を約 20°C に設定した。窒素負荷は合成排水中の窒素濃度を変化もしくは HRT を 7~2.4hr とすることで上昇させた。槽内は pH コントローラを用いて、pH=7.6 となるよう 0.2N の塩酸を添加して調整した。



図Ⅲ.2.8-16 連続試験装置

3) 結果

低温型のアナモックス菌を包括固定化した担体を用いて低水温条件下への適用を検討した。水温 20°C の条件での窒素負荷および処理速度の経日変化を図Ⅲ.2.8-17 に示す。運転開始後、窒素除去速度は速やかに上昇し、運転開始 48 日目に窒素負荷 3.5kg-N/m³/d に対して窒素除去速度 3.0kg-N/m³/d を得た。これにより 20°C 条件の目標値 1.2kg-N/m³/d を十分満足する処理性能を確認し、低温型のアナモックス菌を包括固定化した担体を用いて、低水温の 20°C 条件でアナモックス反応による処理性能の立上げを約 2 ヶ月以内で成功した。114 日目以降、約 5 ヶ月間の平均窒素負荷を 4.3kg-N/m³/d で運転し、平均窒素除去速度 4.1kg-N/m³/d、窒素除去率 83% を安定して得た。



図Ⅲ.2.8-17 水温 20℃条件下での低温型アナモックス担体の処理性能

4) 結論

低温型のアナモックス菌を包括固定化したアナモックス担体は、水温 20℃の低水温条件下で窒素処理性能を 2 ヶ月以内で立上げ、その後 5 ヶ月間安定して窒素除去速度 4.1kg-N/m³/d と高い窒素除去性能を得た。この結果は従来法の 10 倍以上、中温型のアナモックス菌を低水温側に馴養する方法と比べても、同等の処理速度であることを確認した。

(c)「亜硝酸型硝化技術」

1)概要

アナモックス菌はアンモニアと亜硝酸を利用して窒素ガスへと変換するため、アンモニアの半量を亜硝酸に酸化する前処理プロセスが必要である。従来技術では、アンモニアは亜硝酸を経由して硝酸まで酸化されてしまうことから、亜硝酸から硝酸に酸化される反応を抑制することが重要である。この抑制方法として、加熱処理による殺菌方法を考案しており、この方法を活用した亜硝酸型硝化プロセスの開発および処理性能の検証を行った。ベンチプラント試験装置にて亜硝酸型硝化性能の長期安定性を評価した結果、亜硝酸型硝化を長期間維持できることを確認した。

2)方法

2)-1 硝化担体

硝化菌を含む活性汚泥をポリエチレングリコール (PEG) のプレポリマーと混合した後、重合促進剤として N、N、N'、N'-テトラエチレンジアミンを混合し、重合開始剤 (ペルオキシ酸カリウム) を添加して重合させた。各成分の構成比は、PEG ゲル 10%、重合促進剤 0.5%、重合開始剤 0.25%、活性汚泥濃度は 2.0%とした。担体は 3mm 各の

立方体に整形し、図Ⅲ.2.8-18 に示す担体を得た。



図Ⅲ. 2. 8-18 硝化菌を包括固定化した担体

2)-2 ベンチプラント試験装置

反応容積 30L の円筒形リアクタを用いた。リアクタ内部には散気管および DO 計が設置されており、約 2 ヶ月間の立上げ運転後、所定の DO が所定の値 (1.5~2.5mg/L) となるよう、曝気を On-Off 制御した。なお、曝気停止時に担体が沈降しないよう、攪拌機による緩速攪拌を連続的に行った。反応槽内には pH 計が設置されており、pH=7.5 となるよう 5%NaHCO₃ 溶液を用いて調整した。水温は 20℃となるようウォータージャケットにより調整した。担体の充填率は 20%とした。ベンチプラント試験装置の外観を図Ⅲ.2.8-19 に示す。



図Ⅲ. 2. 8-19 ベンチプラント試験装置

2)-3 合成廃水

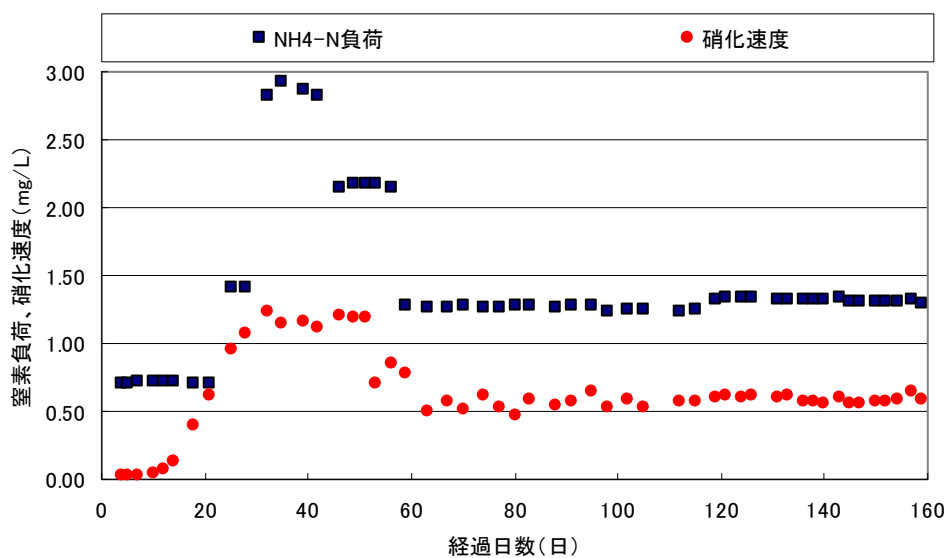
亜硝酸型硝化試験には、表Ⅲ.2.8-2 に示す無機合成廃水を用いた。

表Ⅲ.2.8-2

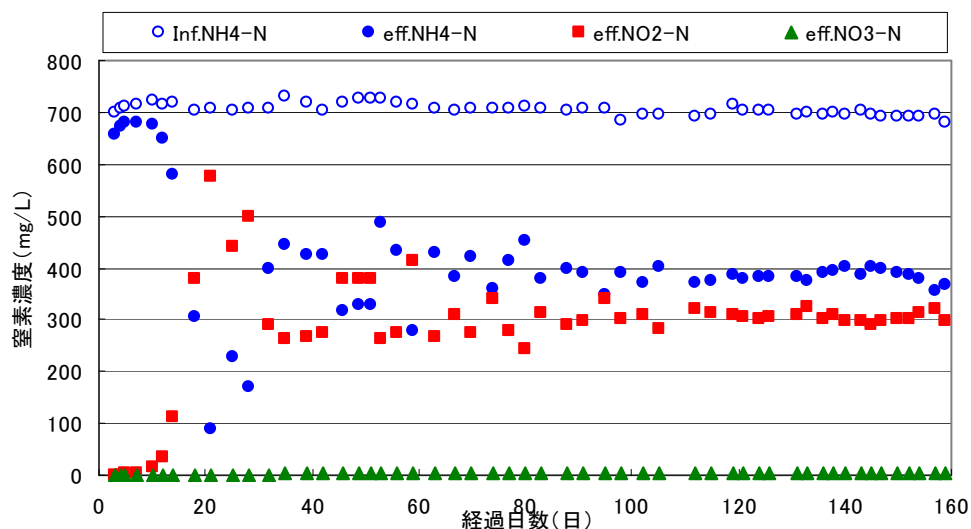
成分	濃度 (mg/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	3,304
NaHCO ₃	2,099
KH ₂ PO ₄	27
NaCl	51
KCl	24
CaCl ₂ ·2H ₂ O	24
MgSO ₄ ·7H ₂ O	84

3) 結果

窒素負荷および硝化速度の変化を図Ⅲ.2.8-20 に示す。硝化速度は迅速な立ち上がり傾向を示し、運転開始 32 日目には硝化速度 1.24kg-N/m³/d を確認した。その後、窒素負荷および DO を適正に制御することで、極めて安定した硝化性能が維持可能であった。このときの窒素濃度の変化を図Ⅲ.2.8-2 に示す。流入水中のアンモニアは約半量、亜硝酸に酸化されていることを確認した。また、処理水中の硝酸生成量はほぼ確認できなかった。これらのことから、安定した亜硝酸型硝化性能を維持可能である結果を得た。



図Ⅲ.2.8-20 亜硝酸型硝化の安定性 (窒素負荷・硝化速度)



図Ⅲ. 2. 8-21 亜硝酸型硝化の安定性 (窒素濃度)

4) 結論

硝化菌を包括固定化した担体を用いることで、亜硝酸型硝化を長期間維持でき、目標を達成することができた。残存する半量のアンモニアは後段のアナモックスで処理される。このことから、硝化工程にて曝気動力が 50%削減できる見通しを得た。

(d) 「反応阻害要因の解明」

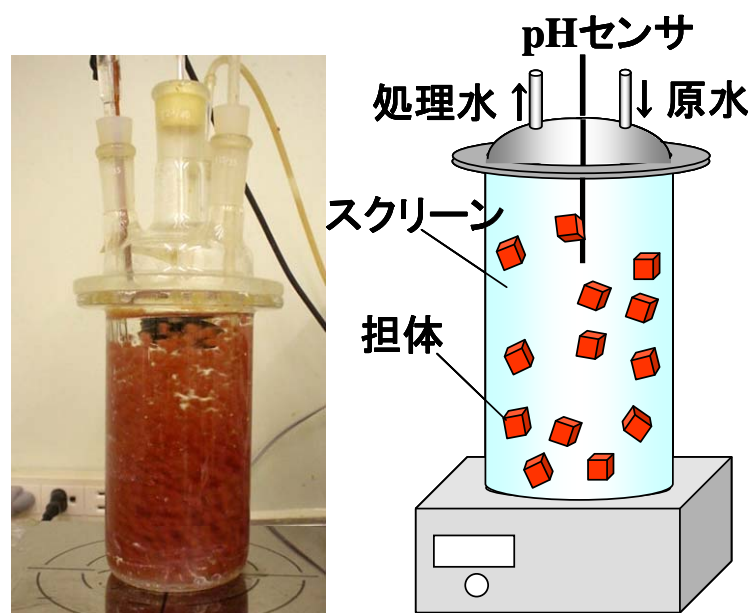
1) 概要

産業排水中には、重金属類等が含まれる可能性があるが、アナモックス活性に及ぼす重金属類の影響は未だ知見が少ない。そこで本研究項目では、不安定化要因を明確にすることを目的に、不安定要因を重金属；ニッケル、銅、モリブデン、亜鉛、コバルト、アルミニウムとし、これらのアナモックス活性への影響について検討した。ニッケル、銅、モリブデン、亜鉛、コバルト、アルミニウムをそれぞれ流入させた結果、モリブデンが特異的に阻害し、0.2mg/L 以上の流入は不可逆的な影響であった。その他の重金属の許容範囲は 2mg/L 程度であることが示され、適正濃度範囲を明確にした。

2) 方法

2)-1 実験装置及び実験方法

実験装置図を図Ⅲ.2.8-22 に示す。反応容積 500mL の円筒型ガラスリアクタ 6 つに、30℃で連続馴養したアナモックス担体をそれぞれ 100mL 投入し、原水ポンプにて、各重金属濃度を変えた合成廃水を連続通水した。表Ⅲ.2.8-3 に実験に使用した金属とその濃度範囲を示す。水温は 30℃、リアクタ内は常時スターラー攪拌を行い、pH は 1N 塩酸溶液を用いて pH7.6 に制御した。アナモックス活性は処理水のアンモニア及び亜硝酸の窒素濃度から窒素除去速度を求め、これを活性評価に用いた。



図Ⅲ. 2. 8-22 実験装置図

表Ⅲ. 2. 8-3 実験に使用した金属とその濃度

	金属名	薬品名	検討濃度範囲	通常(馴養)時の濃度
(a)	ニッケル	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0-10 mg-Ni/L	0.05 mg-Ni/L
(b)	銅	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0-7.5 mg-Cu/L	0.06 mg-Cu/L
(c)	モリブデン	NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0-0.5 mg-Mo/L	0.1mg-Mo/L
(d)	亜鉛	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0-15 mg-Zn/L	0.1mg-Zn/L
(e)	コバルト	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0-12 mg-Co/L	0.06 mg-Co/L
(f)	アルミニウム	PAC ※	0-53 mg-Al/L	0 mg-Al/L

※ PAC : Poly Aluminum Chloride

2)-2 供試廃水およびアナモックス担体

供試廃水の組成は Strous らの無機合成廃水に準じ、重金属濃度を変化させて試験に

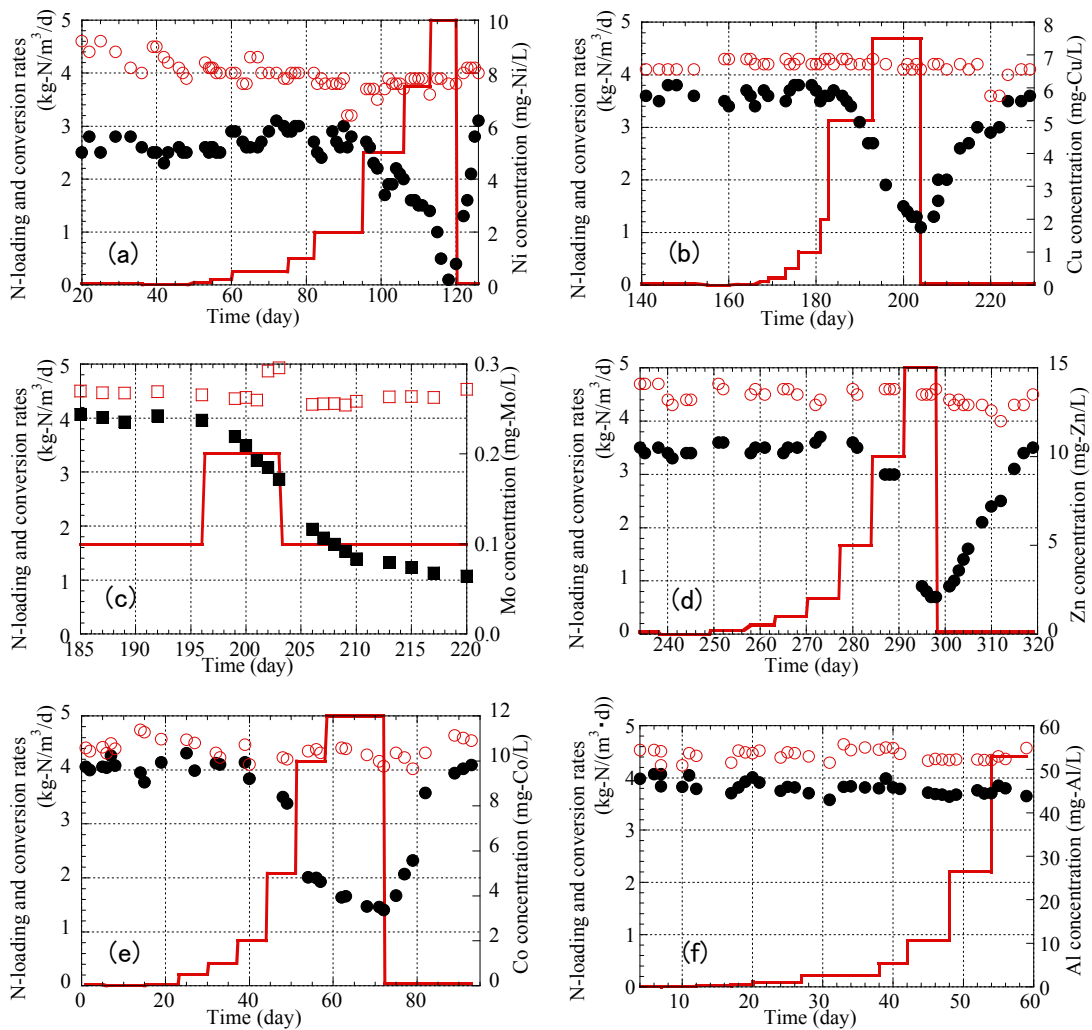
使用した。種汚泥となるアナモックス菌は、日立 PT にて下水汚泥から集積培養を行ったものを用いた。また、アナモックス担体については、研究開発項目(b)に準じ、アナモックス汚泥を PEG 系のゲルで包括固定化後 3mm 角の立方体に成形し、合成廃水で馴養したものを用いた。

3) 結果

各実験装置にそれぞれ金属濃度を段階的に変化させた合成廃水を流入させ、アナモックス活性が低下する濃度について検証をおこなった。また活性低下後、通常の各金属濃度に戻し、活性の回復について検討した。窒素除去速度を示す結果を図Ⅲ.2.8-23 に示す。

- (a) 銅が流入した場合、2mg/L までアナモックス活性は低下しなかったが、5、7.5mg/L が流入すると、活性はそれぞれ 22%、65%低下した。また銅の影響は可逆的であった。
- (b) ニッケルが流入した場合、2mg/L までアナモックス活性は低下しなかったが、5、7.5、10mg/L が流入すると、活性はそれぞれ 25、43、87%低下した。またニッケルの影響は可逆的であった。
- (c) モリブデンは 0.1mg/L の流入まで、アナモックス活性に影響を与えなかったが、0.2mg/L の濃度が流入すると、不可逆的な影響をもたらした。
- (d) 亜鉛が流入した場合、5mg/L までアナモックス活性は低下しなかったが、10、15mg/L が流入すると、それぞれ 15、79%低下した。また亜鉛の影響は可逆的であった。
- (e) コバルトが流入した場合、2mg/L までアナモックス活性は低下しなかったが、5、10、12mg/L が流入すると、それぞれ 15、51、65%低下した。またコバルトの影響は可逆的であった。
- (f) アルミニウムが流入した場合、アナモックス活性は低下するものの、5 mg/L で 5%、10~50mg/L 添加した場合で最大でも約 9%の低下に留まり、活性に大きな影響を与えなかった。

以上の結果より、アルミニウムは大きな影響を与えなかった。また銅、ニッケル、コバルトは 2mg/L、亜鉛は 5mg/L まで影響はなく、その影響は可逆的であった。またモリブデンは特異的に阻害し、0.2mg/L 以上の流入は不可逆的な影響であることを示し、重金属の影響を明確にした。



図Ⅲ. 2. 8-23 アナモックス活性に及ぼす各金属の影響

(a)ニッケル、(b)銅、(c)モリブデン、(d)亜鉛、(e)コバルト、(f)アルミニウム

4) 結論

アナモックス反応への阻害要因である重金属類の適正濃度範囲を明確にすることができた。

(e) 「低水温対応型アナモックスシステムの開発」

(e)-1 ラボスケール試験

1) 概要

産業排水の処理においては、冬季に水温が低水温（15～20℃）となることから、低水温に条件で窒素廃水の処理ができるシステム開発が必要である。しかしながら、アナモックス菌は通常、中温型のアナモックス菌であり、水温 30℃程度での処理が主である。そこで、中温型のアナモックス菌を用い、低水温（15～20℃）への適用を検討した。その結果、水温 20℃で 1.0kg-N/m³/d 以上、水温 15℃で 0.7 kg-N/m³/d 以上の高い脱窒性能を安定して得ることができ、処理速度が従来法の 10 倍以上得られる結果を得た。

2) 方法

2)-1 供試担体

アナモックス担体については、研究開発項目(b)に準じ、アナモックス汚泥を PEG 系のゲルで包括固定化後 3mm 角の立方体に成形したものをを用いた。なお、試験に用いる前に、あらかじめ合成廃水で馴養したものをを用いた。

2)-2 合成廃水

連続試験に用いた無機合成廃水の組成を表Ⅲ.2.8-4 に示す。

表Ⅲ. 2.8-4 無機合成廃水の組成

基質	添加量	単位
NaNO ₂	190(asN)	mg/L
(NH ₄) SO ₄	150 (asN)	mg/L
KHCO ₃	500	mg/L
KH ₂ PO ₄	27	mg/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	300	mg/L
CaCl ₂ ·2H ₂ O	180	mg/L
T. Ellement S1	1	mL/L
T. Ellement S2	1	mL/L

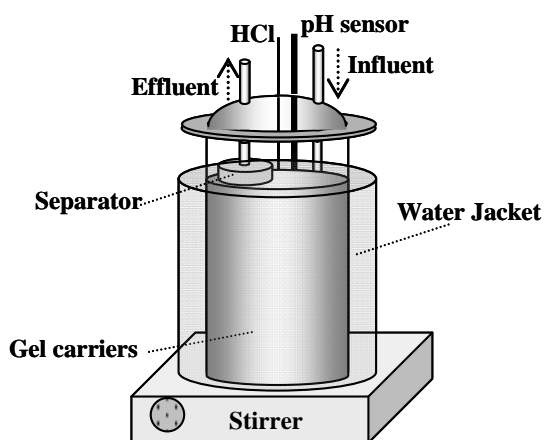
T.Ellement1 : EDTA=5g/L、FeSO₄=5g/L

T.Ellement2 : EDTA=15g/L、ZnSO₄·7H₂O=0.43g/L、CoCl₂·6H₂O=0.24、MnCl₂·4H₂O=0.99g/L、CuSO₄·5H₂O=0.25g/L、NaMoO₄·2H₂O=0.22g/L、NiCl₂·6H₂O=0.19g/L、NaSeO₄·10H₂O=0.21g/L、H₃BO₄=0.014g/L

2)-3 実験装置

反応装置図を図Ⅲ.2.8-24 に示す。有効容積 500mL のリアクタを用い、内部に馴養した担体を 100mL 充填し（充填率 20%）、スターラーで連続攪拌した。実験は 30℃の恒温室内で行い、反応槽内の水温を約 30℃に設定した。槽内は pH コントローラを用

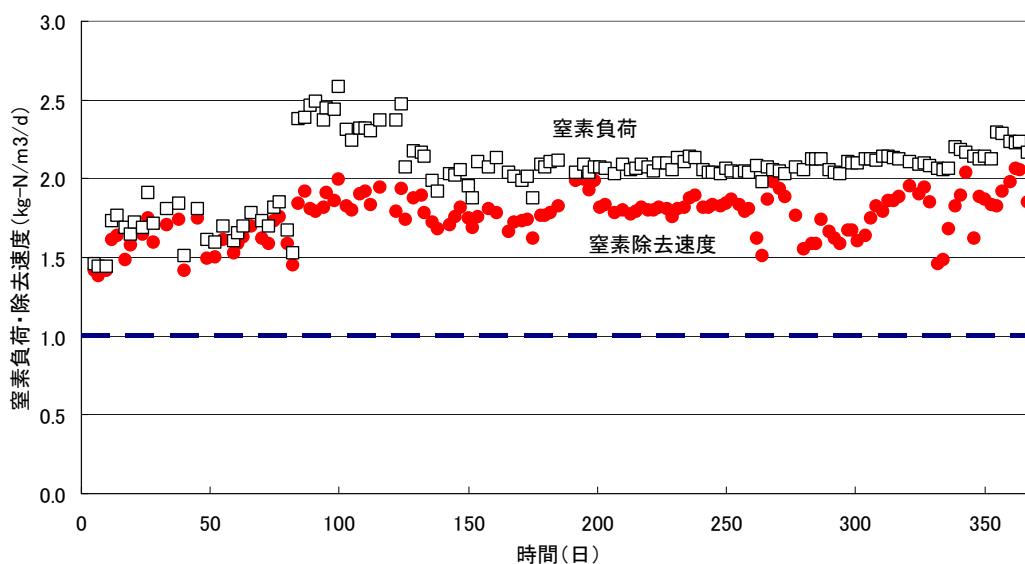
いて、pH=7.6 となるよう 0.2Nの塩酸を添加して調整した。



図Ⅲ. 2. 8-24 連続試験装置

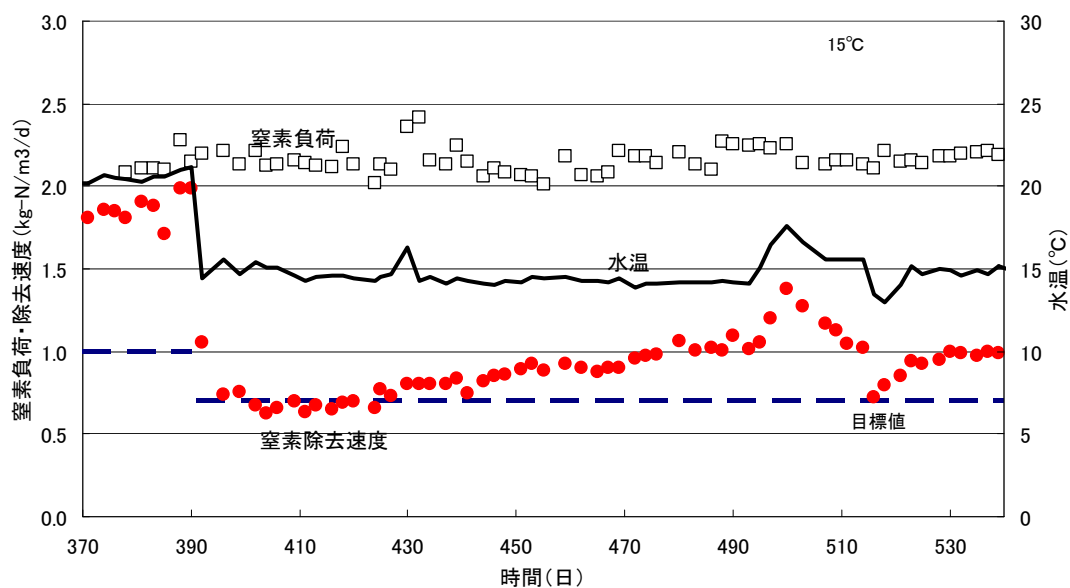
3) 結果

中温型アナモックス菌を用いて低水温条件下への適用を検討した。水温 20°Cの条件での窒素負荷および処理速度の経日変化を図Ⅲ.2.8-25 に示す。安定した窒素除去性能を1年間維持できることを確認した。通常、水温 30°Cでは窒素除去速度 4.0kg-N/m³/d と極めて高い活性を確認できるが、水温低下に伴い、大幅に活性は低下した。しかしながら、窒素除去速度は 1.8kg-N/m³/d 程度を維持することが可能であり、目標値である 1.0kg-N/m³/d を十分満足する結果を得た。



図Ⅲ. 2. 8-25 水温 20°C条件下でのアナモックス反応の安定性

さらに水温を低下させ水温約 15°Cにおける窒素除去性能を評価した。窒素負荷、処理速度および水温の変化を図Ⅲ.2.8-26 に示す。水温の低下に伴い、窒素除去活性は大幅に低下したが、その後徐々に処理性能が回復し、15°Cでの目標窒素除去速度 0.7kg-N/m³/d を満足する結果を得た。



図Ⅲ.2.8-26 水温 15°C条件下でのアナモックス反応の安定性

4) 結論

中温型のアナモックス菌は、低水温条件下へ適用すると活性は低下するものの、水温 20°Cで 1.0kg-N/m³/d 以上、水温 15°Cで 0.7 kg-N/m³/d 以上の高い脱窒性能を安定して得ることができ、処理速度が従来法の 10 倍以上得られる結果を得た。

また、アナモックス菌により、アンモニアと亜硝酸を安定して脱窒できる結果が得られたことから、硝化工程でのアンモニアの酸化が半量で良いことが確認された。このことから、硝化工程にて曝気動力が 50%削減できる見通しを得た。

(e)-2 実証試験

(e)-2-1 立上げ運転

1) 概要

アナモックス菌を用いた廃水処理システムを開発し、実用化を目指すためには、産業排水系の実排水を用いて、より実規模に近い装置を用いて実証試験を行う必要がある。亜硝酸型硝化およびアナモックス反応を基本とする廃水処理システムの実証試験装置を用いて、まずこのシステムが、所定の処理性能まで立上げる必要があるため、立上げ運転について検討を行った。その結果、実廃水を用いて、このシステム中の各々の処理性能を示すことができ、廃水処理システムの立上げに成功した。

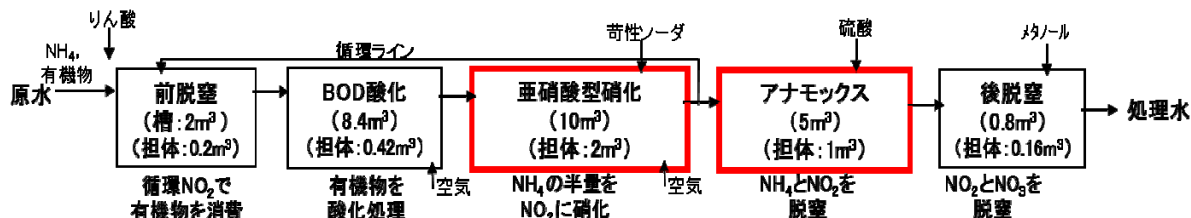
2) 方法

(1) 供試排水

ここでは化学工場系の実排水としてアンモニア排水を用いた。排水の全窒素のうちほとんどがアンモニア態であり、アンモニア濃度は約 700mg-N/L であった。また TOC 濃度が 10~200mg/L 程度の有機物成分が含まれていた。水温を 30℃として使用した。

(2) 基本設計条件

- ・原水流量 30 m³/d
- ・循環流量 4 m³/d
- ・設定水温 30 °C
- ・基本フロー



・構成

アンモニア排水には窒素成分のアンモニアのほかには有機物成分が含まれることから、亜硝酸型硝化槽とアナモックス槽の窒素除去工程の前段に有機物を除去する前脱窒槽、BOD酸化槽を付加した。前脱窒槽には原水となる実排水及び亜硝酸型硝化槽の処理水を一部循環させた循環水を流入させる。その循環水中の亜硝酸と原水中の有機物から従属栄養性の脱窒反応を行い、有機物を消費させる。その処理水をBOD酸化槽に通水し、残留する有機物を酸化曝気により処理する。有機物が除去された処理水を亜硝酸型硝化槽へ流入させ、曝気によりアンモニアの一部を亜硝酸に酸化する。亜硝酸型硝化槽の窒素成分をモニタリングし、アンモニアと亜硝酸の割合を 1:1~1:1.5 程度、硝化率として 50~60% に、空気の曝気量をコントロールすることで調整する (アナモックス反応への最適値 1:

1.3, 硝化率 57%)。亜硝酸型硝化槽の処理水をアナモックス槽へ流入させ、アナモックス反応により脱窒する。アナモックス槽の処理水は後脱窒槽に送られる。後脱窒槽にはメタノールを適量流入し、アナモックス反応で生成した硝酸および残留する亜硝酸を脱窒させる。

立上げ運転はBOD酸化槽、亜硝酸型硝化槽、アナモックス槽、前脱窒槽、後脱窒槽の順で行った。

(3) 供試担体および供試汚泥

a) 脱窒担体：脱窒菌を含む種汚泥として、下水処理場から採取した活性汚泥を用いた。同汚泥を、ポリエチレングリコール (PEG) のゲルで包括固定化し、3mm 角の立方体に成型した。

b) BOD酸化担体：BOD酸化菌を含む種汚泥として、下水処理場から採取した活性汚泥を用いた。同汚泥を、ポリエチレングリコール (PEG) のゲルで包括固定化し、3mm 角の立方体に成型した。

c) 硝化担体：硝化菌を含む種汚泥として、下水処理場から採取した活性汚泥を用いた。硝化汚泥を、ポリエチレングリコール (PEG) のゲルで包括固定化し、3mm 角の立方体に成型した。

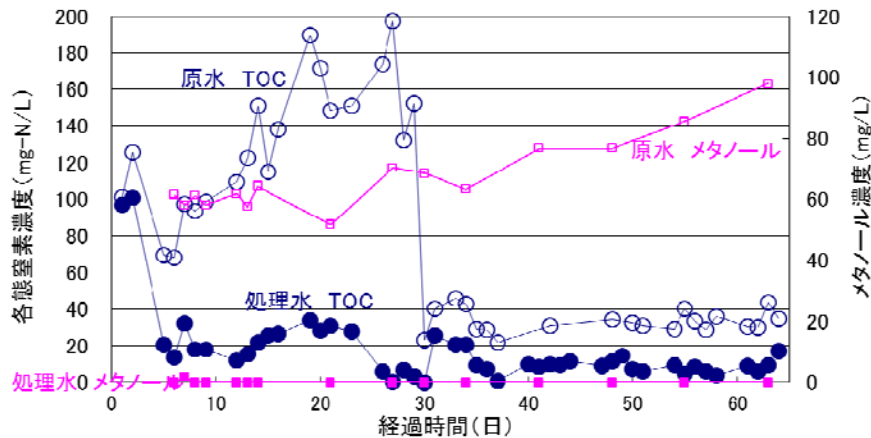
d) アナモックス担体：種汚泥となるアナモックス菌は、当社にて下水汚泥から集積培養を行ったものを用いた。同汚泥を、ポリエチレングリコール (PEG) のゲルで包括固定化し、3mm 角の立方体に成型した。

3) 結果

(1) BOD酸化槽

BOD酸化槽内の各有機物濃度の変化を図Ⅲ.2.8-27 に示す。30m³/d で排水を通水した。運転開始 6 日目の流入 TOC, メタノール濃度 68, 61mg/L に対し, 流出の TOC, メタノール濃度は 14, 0mg/L であり, メタノール不検出の有機物処理性能を示したため, BOD酸化槽を立上げ完了とした。

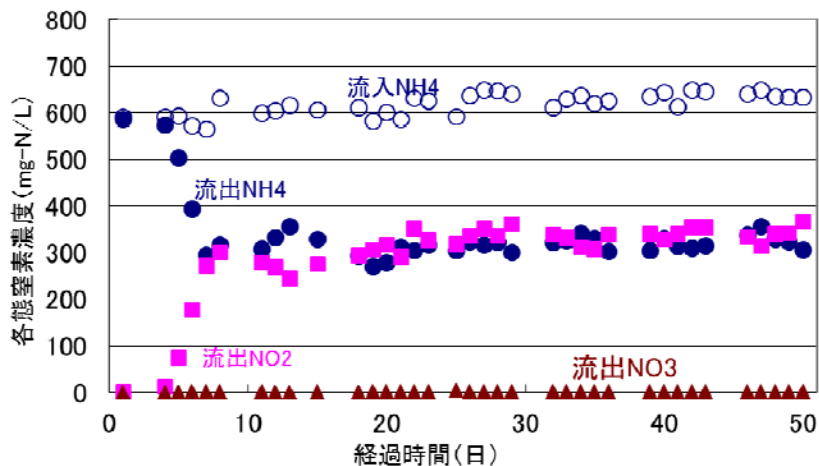
その後, 流入 TOC 濃度は大幅に上昇し, TOC は一部残留したが, メタノールは検出されなかった。29 日目に, 流入の TOC 濃度は 40mg/L 程度まで低下したが, メタノール濃度は 60~100mg/L 程度であり, 流出水からメタノール濃度は検出されることはなく, 安定した有機物処理を維持した。



図Ⅲ. 2. 8-27 BOD酸化性能：有機物濃度変化

(2) 亜硝酸型硝化槽

亜硝酸型硝化槽内の各態窒素濃度の変化を図Ⅲ. 2. 8-28 に示す。BOD酸化槽で有機物を除去した処理水を亜硝酸型硝化槽へ 30m³/d で流入させた。亜硝酸型硝化槽運転開始 4 日目以降、流出水から亜硝酸が確認され、7 日目には流出の亜硝酸濃度は 300mg-N/L となり、約半量のアンモニアが硝化された。また、硝酸の生成はほとんどなく、亜硝酸型硝化性能の上げが確認された。その後、排水中の有機物の上昇により、硝化性能は一時的に低下したが、20 日目にはアンモニア濃度 278mg-N/L、亜硝酸濃度 316mg-N/L と回復し、硝化運転開始約 3 週間で安定した硝化処理性能を確認した。なお、このとき窒素負荷は 1.8kg-N/m³/d に対し、1.0kg-N/m³/d であった。

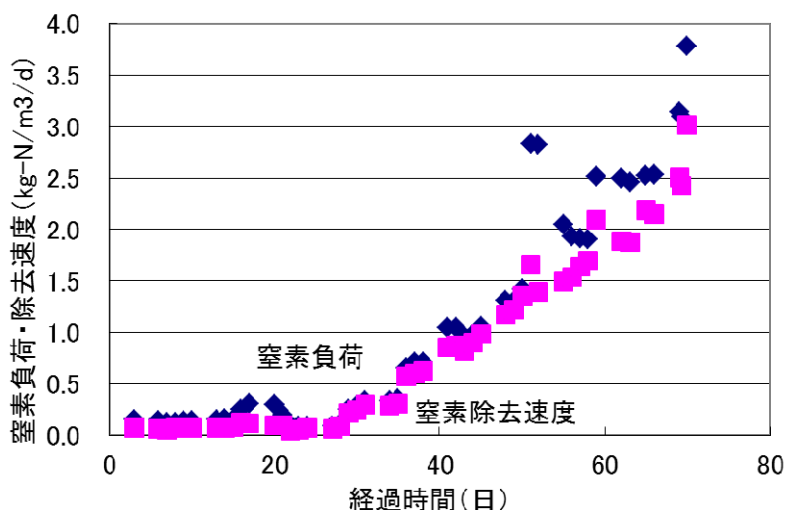


図Ⅲ. 2. 8-28 亜硝酸型硝化性能：窒素濃度変化

(3) アナモックス槽

アナモックス槽の立上げには窒素除去率が概ね 80%以上となったところで、窒素負荷を段階的に上昇させ、窒素除去量を徐々に増やす方法とした。

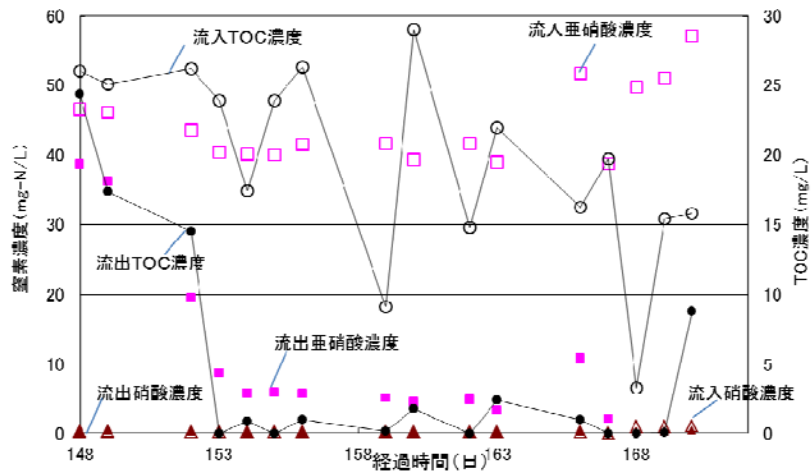
まず工業用水を利用して、亜硝酸型硝化処理水を 5 倍希釈とし、この原水をアナモックス槽に約 5m³/d、窒素負荷約 0.15 kg-N/m³/d とし運転を開始した。その結果、徐々にアンモニアおよび亜硝酸濃度が減少し、アナモックス反応由来の硝酸の生成が確認された。次に原水通水量約 5m³/d として、亜硝酸型硝化処理水を 2 倍希釈、無希釈とし、窒素負荷を段階的に上昇させた。その結果、約 1 ヶ月で窒素負荷 0.7kg-N/m³/d に対して、窒素除去速度 0.6kg-N/m³/d を得た。次に原水通水量を段階的に 30 m³/d まで、窒素負荷を約 3.7kg-N/m³/d まで上昇させた。その結果、次の 1 ヶ月間で窒素除去速度 3.0 kg-N/m³/d まで上昇させることができ、実排水を用いてアナモックス槽の立上げを約 2 ヶ月で完了させた (図Ⅲ. 2. 8-29)。



図Ⅲ. 2. 8-29 アナモックス性能：窒素除去性能変化

(4) 前脱窒槽

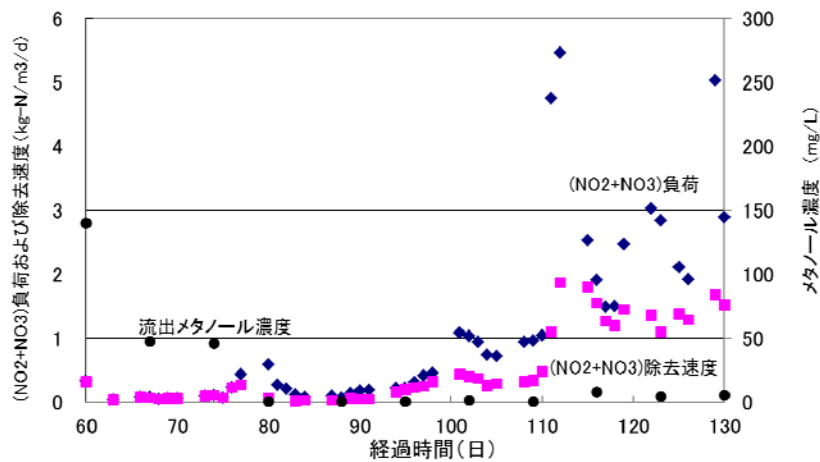
前脱窒槽内の各態窒素濃度の変化を図Ⅲ. 2. 8-30 に示す。なお、ここでは反応に寄与しないと考えられるアンモニアについては評価していない。原水となる実排水 A を約 30m³/d、亜硝酸型硝化槽からの循環水を約 4m³/d で前脱窒槽に流入させた。その結果、亜硝酸約 45mg-N/L と TOC 約 25mg/L は同時に消費され、前脱窒槽運転開始 5 日目 (153 日目) には TOC 濃度が 1mg/L 以下、亜硝酸濃度も 9mg/L となった。その後、有機物濃度は 5mg/L 以下、亜硝酸濃度 10mg/L 以下となり、脱窒性能の立上げ及び安定した処理性能を確認した。



図Ⅲ. 2. 8-30 前脱窒性能：窒素および TOC 濃度変化

(5) 後脱窒槽

後脱窒槽内の各態窒素濃度の変化を図Ⅲ. 2. 8-31 に示す。なお、ここでは反応に寄与しないと考えられるアンモニアについては評価していない。アナモックス槽の立上げとともにその後段の後脱窒槽の性能を評価するため、メタノールを流入させた。アナモックス槽の立上げ状況に応じて、亜硝酸および硝酸の窒素負荷は上昇し始めたが、その窒素成分は速やかに消費され、亜硝酸及び硝酸濃度はそれぞれ 10mg-N/L 程度まで低減した。90 日目以降はメタノールの流入を制限することで、一部の窒素成分が残留しているが、亜硝酸及び硝酸の窒素除去速度は、1.8kg-N/m³/d 程度まで上昇し、脱窒性能の立上げを確認した。



図Ⅲ. 2. 8-31 後脱窒性能：窒素除去性能およびメタノール濃度変化

4) 結論

化学工場系のアンモニア排水を対象に、亜硝酸型硝化およびアナモックス反応を基本とする廃水処理システムの実証試験装置を用いて、システムの立上げ運転を行い、各々の処理槽は所定の処理性能を示し、システムの立上げに成功した。

(e)-2-2 低水温試験

1) 概要

産業排水の処理においては、水温が低水温（15～20℃）となることから、これまでラボ試験で低水温条件での窒素処理について検討してきた。実用化を目指すためには、産業排水系の実排水を用いて、より実規模に近い装置を用いて実証試験を行う必要がある。そこで(e)-2-1 節で立上げを行った実証試験装置を用いて、亜硝酸型硝化およびアナモックス反応の処理性能を低水温条件（15～20℃）で評価した。その結果、所定の処理性能を安定的に示し、低水温条件でもアナモックス反応を用いた窒素処理システムを実排水に適用できる可能性を得た。

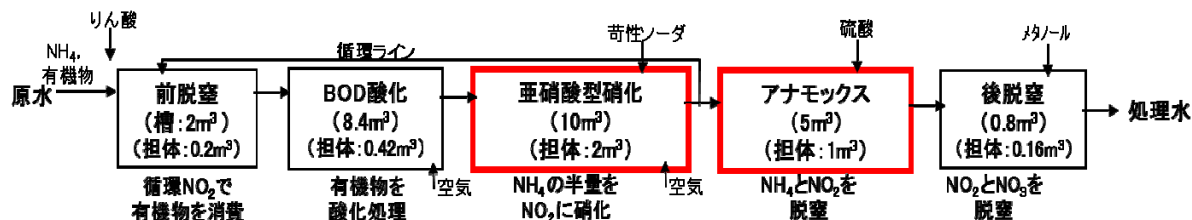
2) 方法

(1) 供試排水

ここでは化学工場系の実排水として尿素排水を用いた。排水の全窒素が 25,000mg-N/L 以上含有していたため、工業用水を用いて約 20 倍に希釈し、この希釈水を原水とした。希釈後のアンモニア濃度は約 440mg-N/L であった。また TOC 濃度 300mg/L 程度の有機物成分が含まれていた。

(2) 基本設計条件

- ・原水流量 15 m³/d
- ・循環流量 2 m³/d
- ・設定水温 15～20 °C
- ・基本フロー



(3) 供試担体

供試担体は、(e)-2-1 節で立上げた担体をすべての槽でそのまま使用した。

(4) 運転方法と評価方法

原水水温は常温とし、亜硝酸型硝化槽とアナモックス槽では、その水温が 15℃未満に低下した場合、15℃以上となるようにヒータで加温した。

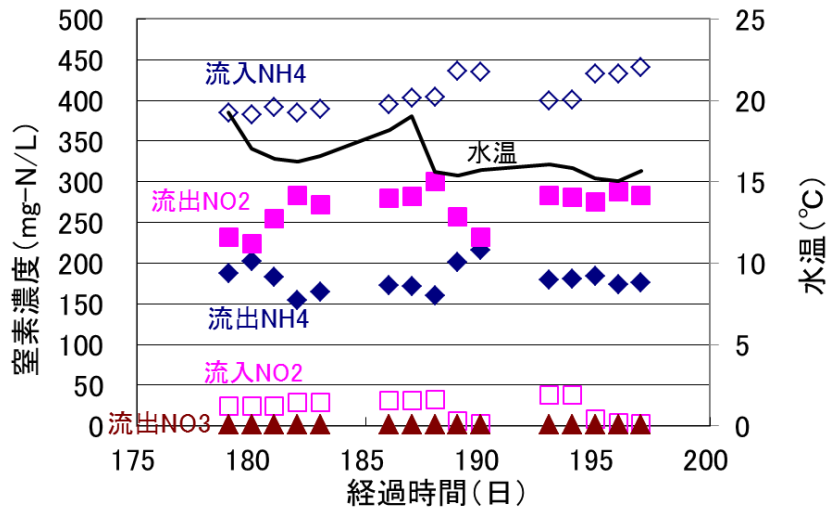
尿素排水を用いた性能評価は尿素から分解された無機性窒素のみに対する処理性能とし、アンモニア、亜硝酸および硝酸性窒素を評価対象とした。

報告内容は開発項目である窒素除去工程の亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽の結果とする。なお、前脱窒槽、BOD酸化槽、後脱窒槽は、亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽に影響を及ぼさない範囲で個々の処理性能を安定的に示した。なおアナモックス槽での目標窒素除去速度は水温 20℃条件で 1.2 kg-N/m³/d である。

3) 結果

(1) 亜硝酸型硝化槽

亜硝酸型硝化槽内の各態窒素濃度と水温の変化を図Ⅲ. 2. 8-32 に示す。希釈した尿素排水を原水とし、BOD酸化槽からの処理水を直接約 17m³/d で亜硝酸型硝化槽に通水した。その結果、平均水温 16.5℃ (15.1~19.3℃) において、低水温条件下で処理水には亜硝酸が確認され、アンモニアと亜硝酸の割合が 1 : 1.3 以上 (平均硝化率 59%) とアナモックス反応に適した窒素バランスの処理性能を得た。また硝酸の生成はほとんどなく、低水温条件下で安定した亜硝酸型の硝化処理性能を確認した。なお、このとき平均無機性窒素負荷は 0.7kg-N/m³/d に対し、平均無機性硝化速度は 0.4kg-N/m³/d であった。

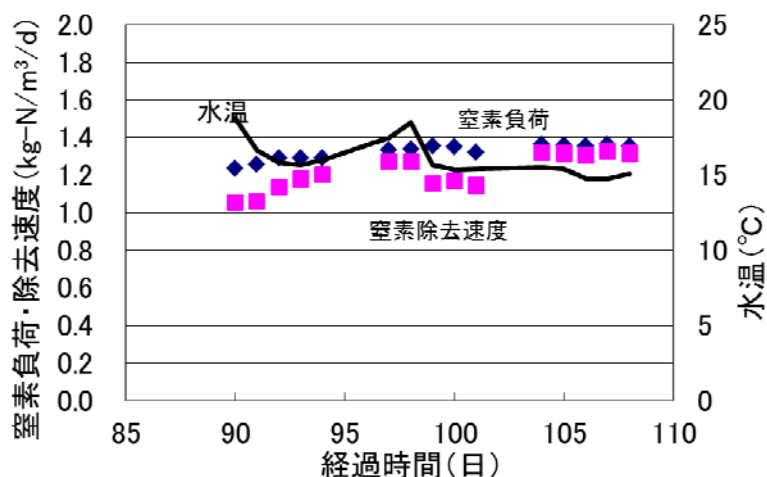


図Ⅲ. 2. 8-32 亜硝酸型硝化性能：窒素濃度と水温変化

(2) アナモックス槽

アナモックス槽内の窒素処理性能と水温の変化を図Ⅲ. 2. 8-33 に示す。亜硝酸型硝化槽

の処理水を直接アナモックス槽に 15m³/d で通水した。その結果、平均水温 16.1℃（14.8～18.8℃）で、平均無機性窒素負荷 1.3kg-N/m³/d に対し、平均無機性窒素除去速度 1.2kg-N/m³/d を確認し、低水温条件下で目標値を達成した。



図Ⅲ. 2. 8-33 アナモックス性能：窒素除去性能と水温変化

4) 結論

化学工場系の尿素排水を対象に、亜硝酸型硝化およびアナモックス反応を基本とする廃水処理システムの実証試験装置を用いて、低水温条件（15～20℃）で運転し、各々の処理槽は所定の処理性能を示し、低水温条件下でもアナモックス反応を用いた窒素処理システムを実排水に適用できる可能性を得た。

(e)-2-3 水温変動試験

1) 概要

アナモックス菌を用いた廃水処理システムの適用を目指す産業排水では、外気温や排水条件の変動により、水温が変動することが考えられる。これまで 30℃や 15℃でそれぞれの性能を確認してきた。そこで、実証試験装置を用いて、水温を 15℃から 30℃付近へ変更し、その後、水温を 30℃から 15℃付近へ戻す水温変動をさせたときの窒素処理性能を評価した。また水温 15℃～20℃での窒素処理性能を(e)-2-2 節と同様に評価した。その結果、水温変動を行っても、その水温及び窒素負荷に応じて処理性能は速やかに追従し、水温 15～20℃においても、目標値を満足する窒素処理性能を得、大きな影響なくシステムを運転することができた。

2) 方法

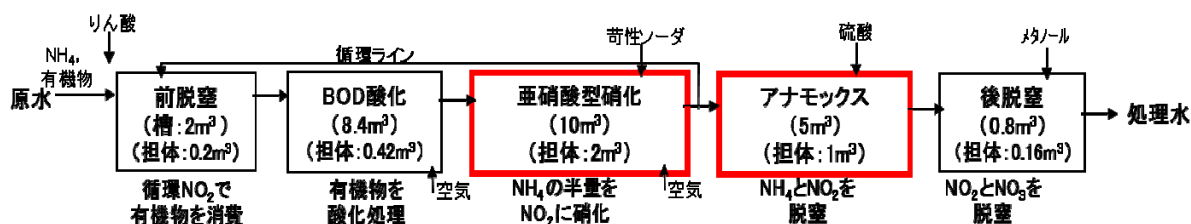
(1) 供試排水

尿素排水からアンモニア排水に切替える運転とし、ここでは主に(e)-2-1 節と同じ化学

工場系のアンモニア排水を用いて評価した。排水の全窒素のうちほとんどがアンモニア態であり、アンモニア濃度は約 700mg-N/L であった。また TOC 濃度が 30mg/L 程度であった。

(2) 基本設計条件

- ・ 原水流量 15~30 m³/d
- ・ 循環流量 2~4 m³/d
- ・ 設定水温 15~30 °C
- ・ 基本フロー



(3) 供試担体

供試担体は、(e)-2-1 節で立上げた担体をすべての槽でそのまま使用した。

(4) 運転方法と評価方法

報告内容は開発項目である窒素除去工程の亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽の結果とする。なお、前脱窒槽、BOD酸化槽、後脱窒槽は、亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽に影響を及ぼさない範囲で個々の処理性能を安定的に示した。なおアナモックス槽での目標窒素除去速度は水温 20°C 条件で 1.2 kg-N/m³/d である。

水温変動試験の運転は尿素排水からアンモニア排水に切替え、水温 15°C から 30°C とした後、再度水温 15°C 付近まで下げ、このときの窒素処理性能について評価した。水温に応じて流入水量を変化させた。原水水温は 20~30°C として使用し、亜硝酸型硝化槽とアナモックス槽では、その水温が 15°C 未満に低下した場合、15°C 以上となるようにヒータで加温した。

3) 結果

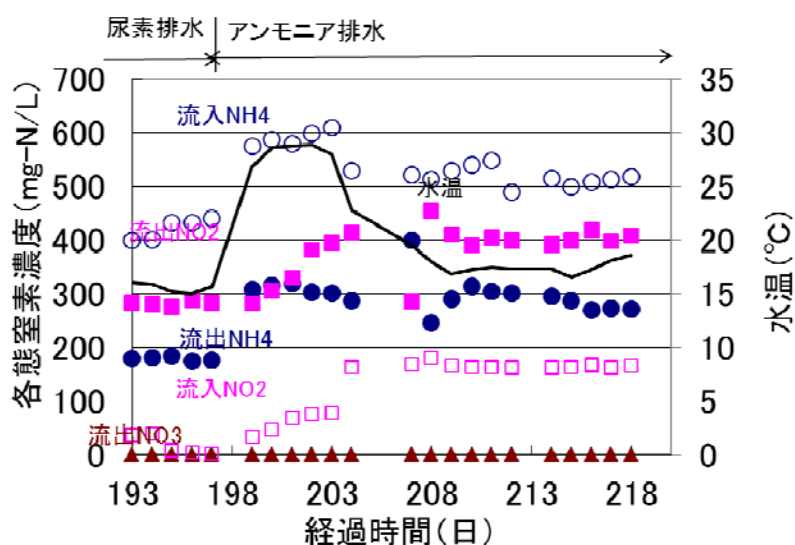
(1) 亜硝酸型硝化槽

亜硝酸型硝化槽内の各態窒素濃度と水温の変化を図Ⅲ. 2. 8-34 に示す。アンモニア排水の水温を 30°C とし、BOD酸化槽からの処理水を直接約 37m³/d で亜硝酸型硝化槽に通水し、平均窒素負荷は 0.7 から 2.6 kg-N/m³/d まで上昇した。切替 2 日目 (199 日) には、流入アンモニア濃度 570mg-N/L に対して、約半量の硝化状態 (硝化率 57%) を確認した。

(水温 26.8°C)。またこのときの硝化速度は最大で 1.2 kg-N/m³/d であり、水温を上昇させ、窒素負荷を急激に上げた場合でも速やかに処理性能は追従し得ることがわかった。

次に、アンモニア排水の水温を 20°C 付近とし、BOD酸化槽からの処理水を直接約

17m³/d で亜硝酸型硝化槽に通水し、平均窒素負荷は約 1.1 kg-N/m³/d とした。なお水温が 15℃以下に低下した場合、15℃以上となるようにヒータで加温した。その結果、207 日で曝気風量調整不具合により硝化率は一時的に低下したものの、平均水温 18.2℃ (16.5～18.6℃) において、アンモニアと亜硝酸の割合が 1 : 1.3 (平均硝化率 58%) とアナモックス反応に適した窒素バランスの処理性能を得た。また硝酸の生成はほとんどなく、高水温から低水温にした場合でも硝化性能は対応でき、また低水温条件下で安定した亜硝酸型の硝化処理性能を確認した。

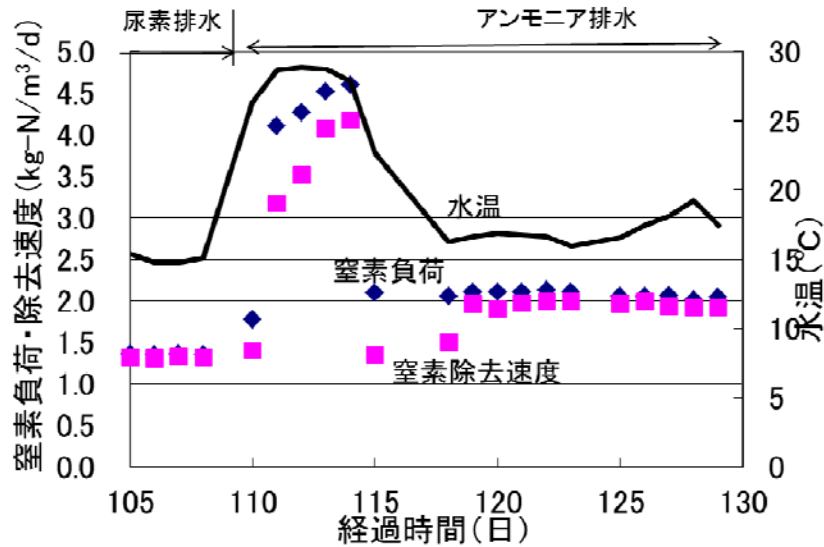


図Ⅲ. 2. 8-34 亜硝酸型硝化性能：窒素濃度と水温変化

(2) アナモックス槽

アナモックス槽内の窒素処理性能と水温の変化を図Ⅲ. 2. 8-35 に示す。尿素排水からアンモニア排水へ切替えし、2 日目 (110 日) までは亜硝酸型硝化槽の処理水を、約 15m³/d で通水し、その後、直接アナモックス槽に 33m³/d で通水した。切替え後、3 日目 (111 日) には、窒素負荷 4.1kg-N/m³/d に対し、窒素除去速度 3.2 kg-N/m³/d (水温 28.7℃)、窒素除去率 70%と、速やかに活性が上昇することを確認した。さらに 6 日目 (114 日) には窒素負荷 4.6kg-N/m³/d に対し、窒素除去速度 4.2 kg-N/m³/d (水温 27.9℃) を示し、水温を上昇させ、窒素負荷を急激に上げた場合でも速やかに処理性能は追従しできることがわかった。

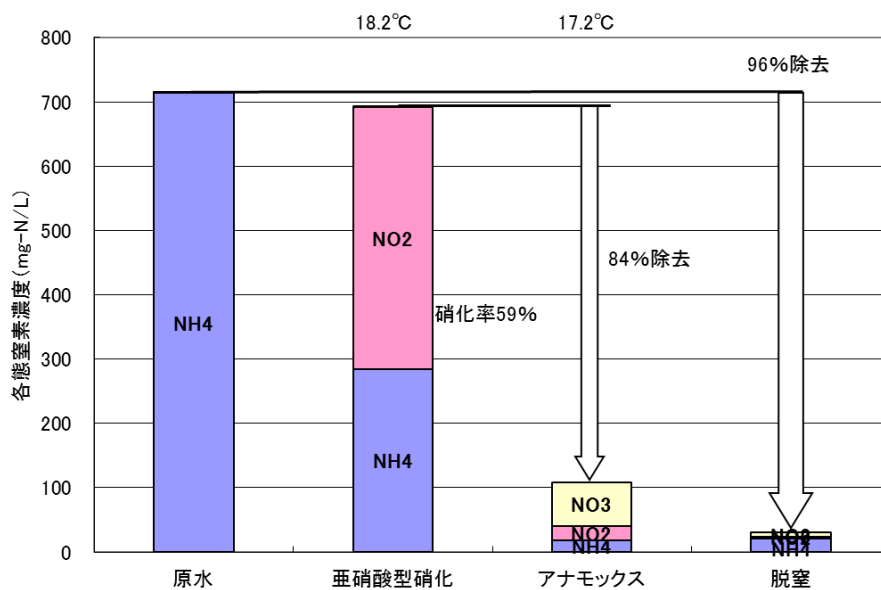
次に水温を低下させる試験を行った。亜硝酸型硝化槽の硝化率変動により一時的に窒素除去率は低下したが、119 日目以降、窒素負荷 2.1kg-N/m³/d に対し、窒素除去速度 2.0 kg-N/m³/d (平均水温 17.2℃) 平均窒素除去率 84%まで上昇し、低水温下でも目標窒素除去速度 1.2 kg-N/m³/d を大きく上回る高い窒素処理性能を確認した。



図Ⅲ. 2. 8-35 アナモックス性能：窒素除去性能と水温変化

(3) システム処理性能

アンモニア排水を用いた低水温試験時における各槽における平均各態窒素濃度バランスを図Ⅲ. 2. 8-36 に示す。11 日間の原水平均アンモニア 714mg-N/L であった。これに対して、亜硝酸型硝化槽では平均水温 18.2°C であり、アンモニア 285mg-N/L、亜硝酸 407mg-N/L、硝酸 0.9mg-N/L の窒素バランスであった。これはアンモニアと亜硝酸のバランスが 59% であり、低水温条件下でアナモックス反応に適した窒素バランスを作成することができた。一方で硝酸濃度は 1mg/L 以下とほとんど存在していなく、安定した亜硝酸型硝化性能を示したといえる。この亜硝酸型硝化処理水を用いたアナモックス槽では、平均水温 17.2°C に対し、アンモニア 19mg-N/L、亜硝酸 22mg-N/L、硝酸 68mg-N/L の処理水を得、ここでの窒素除去率 84% を示し、高い処理性能であったことを確認した。このアナモックス処理水を用いた後脱窒槽ではアンモニア 21mg-N/L、亜硝酸 3mg-N/L、硝酸 7mg-N/L の処理水を得、システム全体の窒素除去率は 96% となった。これより、産業排水系のアンモニアを含有する化学工場系の実排水の有機物を共存するアンモニア排水に対し、前段で有機物除去を行うことで、低水温条件においても、その後の窒素除去工程である亜硝酸型硝化およびアナモックス槽、後脱窒槽で高く安定した処理性能を示すことができた。



図Ⅲ. 2. 8-36 システム処理性能

4. 結論

産業排水系のアンモニアを含有する2種類の実排水を対象に、実証試験装置を用いて、実証試験を行った。有機物を共存する排水に対し、前段で有機物除去を行うことで、その後の窒素除去工程である亜硝酸型硝化およびアナモックス槽での処理性能を安定的に運転することができた。低水温条件でもアナモックス反応を用いた窒素処理システムは産業排水系へ適用できる可能性を得た。

(e)-2-4 使用エネルギーの評価

1) 概要

実証試験の結果を基に、窒素除去において曝気エネルギーなどの使用エネルギーをプロセス全体として試算を行った。その結果、アナモックス反応を用いた窒素処理システムは従来法に比べ、使用エネルギーを56%削減できる見込みを得た。

2) 方法

試算条件は実証試験のデータを基に、処理水温は低水温条件である20°Cとし、処理水量500m³/d、窒素除去率80%、pH7.5、処理水D01.5mg/Lとした。また原水濃度は表Ⅲ. 2. 8-5に示す条件とした。また消費動力としてブロワ、スクリーン、攪拌機、ポンプ類を対象とした。

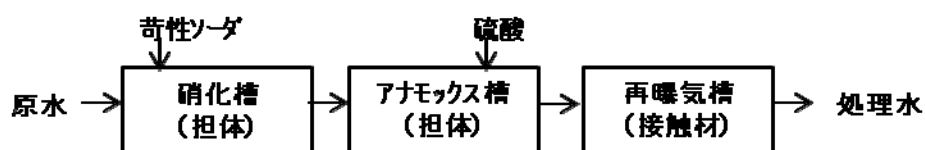
処理方式を図Ⅲ. 2. 8-37に示す(a)アナモックス反応を用いた窒素処理システムは、亜硝酸型硝化槽およびアナモックス槽の2槽型とした。また(b)従来法は硝化工程に硝化担体を、脱窒工程に接触材法を用いる窒素処理システムとした。(a)の容積負荷条件は、実

証試験で得られた硝化槽 NH_4 容積負荷 [担体 20%] = $1.1\text{kg-N/m}^3\text{-槽/d}$ ，アナモックス槽窒素容積負荷 [担体 20%] = $2.1\text{kg-N/m}^3\text{-槽/d}$ とした。また (b) の容積負荷条件は，硝化槽 NH_4 容積負荷 = $0.4\text{kg-N/m}^3\text{-槽/d}$ ，脱窒槽 NO_x 容積負荷 = $0.3\text{kg-N/m}^3\text{-接触材/d}$ ，再曝気槽 BOD 容積負荷 = $1.0\text{kg-BOD/m}^3\text{-接触材/d}$ とした。

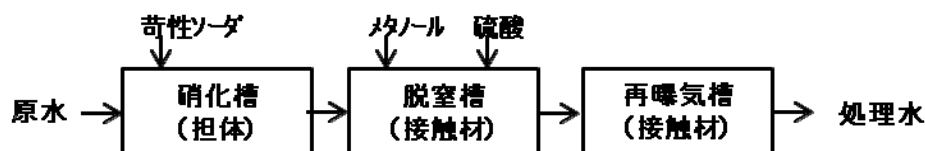
表Ⅲ. 2. 8-5 原水濃度条件

項目	数値 (mg/L)
BOD	0
SS	0
$\text{NH}_4\text{-N}$	700
アルカリ度	2,500
IC	560

(a) アナモックス法



(b) 従来法



図Ⅲ. 2. 8-37 窒素処理システムの方式

3) 結果

曝気エネルギーなどの使用エネルギーをプロセス全体として試算を行った結果、消費電力量は(a)アナモックス法で $1,318\text{kWh/d}$ ，(b)従来法で $2,962\text{kWh/d}$ となり、使用エネルギーを 56%削減できる見込みを得た。

4) 結論

実証試験結果を基に、窒素除去における使用エネルギーをプロセス全体として試算を行った結果、アナモックス反応を用いた窒素処理システムは従来法に比べ、使用エネルギーを 50%以上削減でき、省エネ型の窒素処理システムであることが示された。

(f)-1 「16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析」

1) 概要

研究開発項目(a)-2にて、低水温下でも活性を維持する新しいアナモックス菌の培養を行い、水質変化およびその活性評価から、アナモックス菌の存在が示された。そこで、16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性解析を行った。その結果、集積培養された汚泥中の微生物は、6つのグループの Cluster (微生物群) に分類され、このうち Cluster1.2 は新しい微生物群であることが確認された。北浦や十郎川から集積培養したアナモックス汚泥は、これらの新しい微生物群が集積培養されていることが示された。なお微生物相の定量解析については、説明の都合上、研究開発項目(f)-2中に記載した。

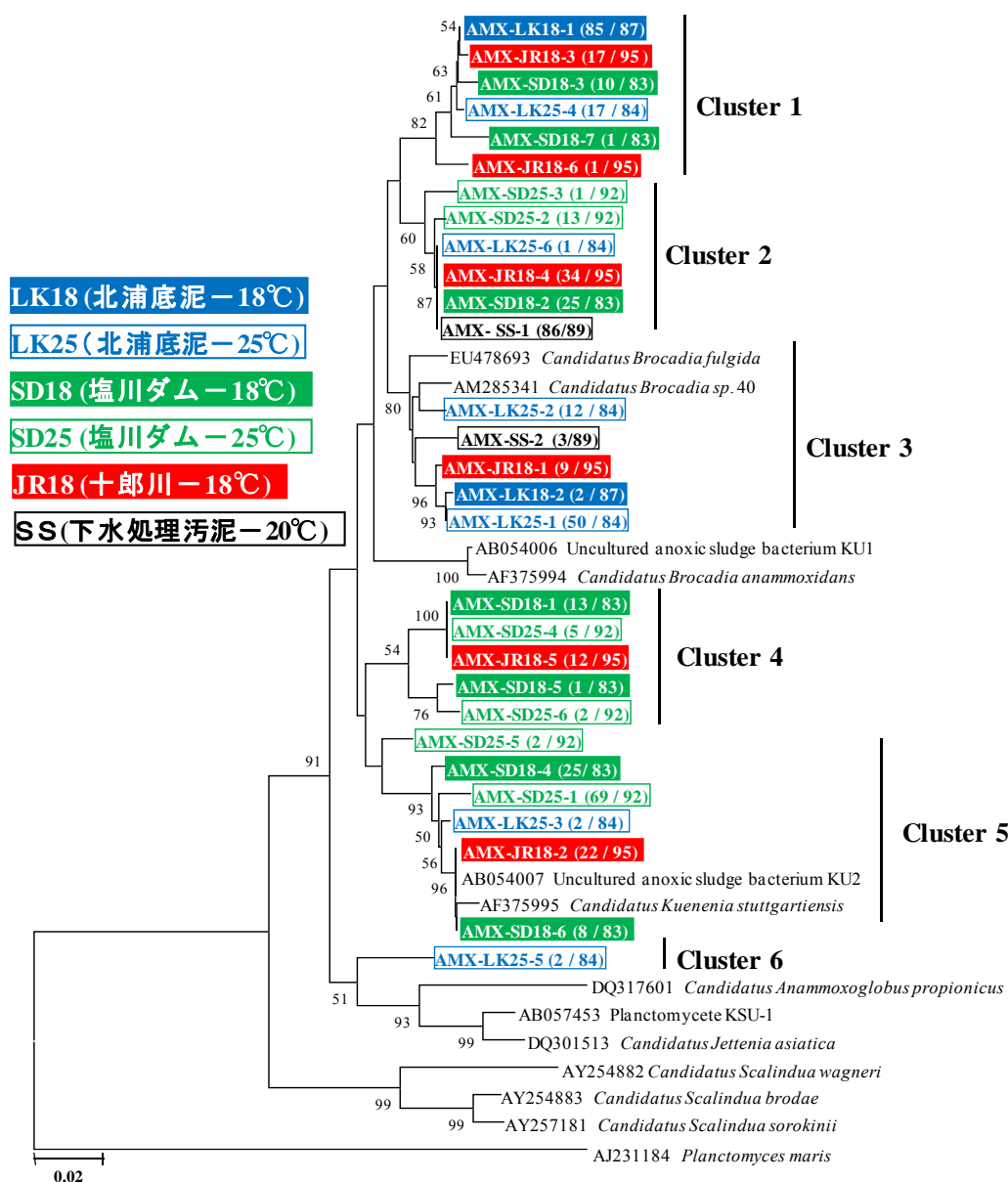
2) 方法

DNA 抽出キット ISOPLANT(Nippon Gene)とシリカゲルビーズによる破碎を用いた方法により、集積試料からトータル DNA を抽出した。本研究では、各集積体中のアナモックス細菌を同定するために、アナモックス細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的とする AMX368F-AMX820R(*Microbes Environ*、22、232-242) および Brod541F-Brod1260R(*Appl Environ Microbiol*、72、6829-6832)という2種類の PCR 用プライマーセットを用いてクローンライブラリーを構築した。PCR 条件は、AMX368F-AMX820R では、3 min at 94°C、30 cycles (30 s at 94°C、30 s at 56°C、60 s at 72°C)、7 min at 72°Cという条件で、Brod541F-Brod1260R に関しては、3 min at 94°C、40 cycles (30 s at 94°C、60 s at 60°C、60 s at 72°C)、and 7 min at 72°Cという条件で反応を行った。精製 PCR 産物を、pGEM-T Easy Vector System (Promega 社)を用いて TA クローニングを行った。獲得したクローンの塩基配列解読は、FASMAC 社の受託分析サービスを利用した。また、各クローンライブラリーにおけるクローンで、99%以上の相同性を示すクローンは同一の OTU(Operational taxonomic unit)とした。さらに、MEGA4.0 ソフトウェアを用いて近隣結合法で系統樹を作成した。

3) 結果

獲得した各クローンの系統学的位置を図III.2.8-38に示した。今回解析した試料から、大きく6つアナモックス細菌クラスター(Cluster 1-6)が検出された。30~37°Cで下水汚泥からアナモックス細菌を集積した時に出現する *Candidatus Brocadia* および *Kuenenia* に近縁なアナモックス細菌(Cluster 3、5)が検出されたが、*Cand. Brocadia anammoxidans*、熊本大学で集積が報告されてきたアナモックス細菌 KU-1 株や KSU-1 株に近縁なアナモックス細菌は検出されなかった。一方、集積培養に関して未報告である *Cand. Brocadia* に属する新しい種(Cluster 1、2)の存在が明らかとなった。とくに、北浦底泥由来の 18°C集積培養体中では Cluster 1 に属するアナモックス細菌(クローン AMX-LK18-1)が、また活性汚泥由来の集積体中では Cluster 2 に属するアナ

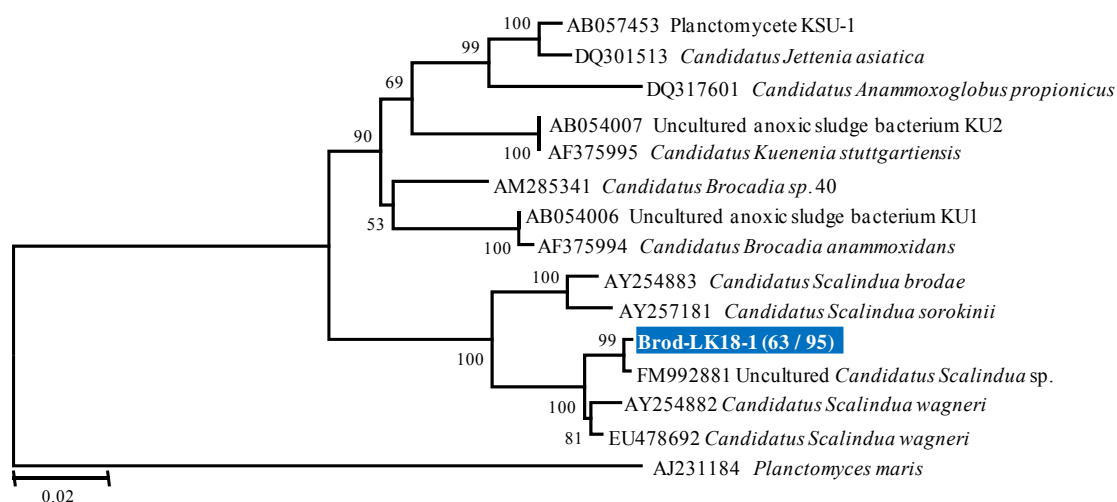
モックス細菌(クローン AMX-SS-1)が高度に集積されていることが示唆された。また、今回用いた全ての環境堆積物および下水汚泥から cluster 2 を構成するクローンが検出されていることから、Cluster 2 は接種源の起源(下水汚泥、環境試料)に依らず、常温化で活性を示すアナモックス細菌群である可能性が示唆される。一方、同一の接種源を用いた場合でも、集積温度が異なることで集積されるアナモックス細菌が大きく異なることも確認された。北浦底泥を 25°C集積した場合、Cluster 3 のアナモックス細菌(クローン AMX-LK25-1)が最優占種であったが、18°C集積時には Cluster 1 のアナモックス細菌(クローン AMX-LK18-1)へと最優占種が大きくシフトした。また、Cluster 1 を形成するクローンの多くは 18°C集積体から得られたものが多いことから、低温下を



図Ⅲ. 2. 8-38 アナモックス細菌群集 (AMX368F-AMX820R を用いた場合)

好むアナモックス細菌である可能性が考えられる。また、これまでに報告のない新しい属と考えられるアナモックス細菌 (Cluster 4) の存在も確認された。

上記解析に用いたプライマーセット AMX368F-AMX820R は、*Scanlidua* グループを検出できない。そこで、*Scanlidua* グループを検出できるプライマーセット Brod541F-Brod1260R(*Appl Environ Microbiol*, 72, 6829-6832)を用いた解析も試みている。現在までに、茨城県霞ヶ浦北浦の底泥および活性汚泥を起源とした集積体においてのみ、Brod541F-Brod1260Rを用いたPCRで陽性を示すことを確認した。そこで、クローンライブラリーを作成し、今回得られたアナモックス集積体中にAmx368F-Amx820R系で検出されないアナモックス細菌が存在しているのかどうかを検証した。その結果、北浦底泥を起源とした18°C集積体においてのみ、AMX368F-AMX820Rでは検出できないアナモックス細菌である *Candidatus Scalindua wagneri* に近縁なクローンが検出された(63 /95 clones) (図Ⅲ.2.8-39)。また、残りのクローンに関しては、*Chlorobi* および *Mycobacteria* というアナモックス細菌以外の細菌であることが明らかとなった。これと同様に、Brod541F-Brod1260RでPCR増幅が確認された2サンプル(北浦底泥-25°C集積体、活性汚泥)から構築したクローンライブラリーにも、アナモックス細菌由来の塩基配列が全く確認されなかった。以上の結果より、*Cand. Scalindua* グループのアナモックス細菌の集積は接種源の起源に大きく依存し、今回検出された *Cand. Scalindua wagneri* に近縁なアナモックス細菌が、低温環境をより好む特性を有することが示唆された。*Scalindua* グループのアナモックス細菌は海洋環境の至るところで検出されるグループである。このことから、北浦底泥由来の集積体だけで *Scalindua* グループのアナモックス細菌が検出された理由は、北浦が以前に汽水湖であったことが要因として考えられる。



図Ⅲ.2.8-39 アナモックス細菌群集 (Brod541F-Brod1260R を用いた場合)

4) 結論

16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性解析を行い、集積培養されたアナモックス汚泥中には新しい微生物群がいることが示された。新しいアナモックス菌群を世界で始めて集積培養に成功した。

(f)-1-2 アナモックス細菌叢の簡易モニタリング解析手法の確立

1) 概要

我々がこれまで取り扱ってきたアナモックス細菌は、アンモニアと亜硝酸を含む人工模擬廃水を用いて下水処理汚泥から集積したものである。今後、様々な実廃水に担体が曝された場合に、アナモックス細菌叢に影響が及ぶことも想定される。そこで、アナモックス細菌叢をモニタリングするうえで、簡易迅速な手法である T-RFLP(Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism)法を用いたアナモックス細菌のタイピング化手法を開発した。

2) 方法

下水・淡水域に棲息する広範囲のアナモックス細菌を検出するためのプライマーセットとして、AMX368F/AMX820R を選択した。多様なアナモックス細菌のタイピングを実現するために、*in silico* 解析によって、AMX820R プライマーの 5' 末端側に蛍光標識し、制限酵素として *Hae III* を選定した (表Ⅲ. 2. 8-6)

表Ⅲ. 2. 8-6 アナモックス細菌叢のタイピング化に最適な T-RFLP 解析の条件探索

<i>in silico</i> でのT-RF予測値	Calculated T-RF length [bp]					
	Alu I		Hae III		Msp I	
	368F	820R	368F	820R	368F	820R
Anammox bacteria						
DQ317601 Candidatus Anammoxoglobus propionicus	122	240	50	33	125	45
AB057453 Planctomycete KSU-1	122	73	50	100	11	45
DQ301513 Candidatus Jettenia asiatica	122	73	50	100	11	45
EU478693 Candidatus Brocadia fulgida	284	73	50	101	125	45
AB054006 Uncultured anoxic sludge bacterium KU1	404	73	50	207	125	45
AF375994 Candidatus Brocadia anammoxidans	402	73	49	207	124	45
AB054007 Uncultured anoxic sludge bacterium KU2	404	73	50	255	353	45
AF375995 Candidatus Kuenenia stuttgartiensis	403	73	49	255	352	45
AM285341 Candidatus Brocadia sp. 40	404	73	50	427	125	45

3) 結果

ベンチプラントのアナモックス担体内のアナモックス細菌叢に適用したところ、*Candidatus Kuenenia stuttgartiensis* に近縁なアナモックス細菌が占有種であり、共存するアナモックス細菌として KSU-1 タイプ(熊本大学集積株)が存在していることが明らか

となった。また、試験期間中、アナモックス担体内のアナモックス細菌叢は安定していることも示された (図Ⅲ. 2. 8-40)。



図Ⅲ. 2. 8-40 T-RFLPによるアナモックス細菌叢のモニタリング

4) 結論

アナモックス細菌叢を簡易に測定できる方法として、T-RFLP(Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism)法を用いたアナモックス細菌のタイピング化手法を確立し、実サンプルでの評価に成功した。

(f)-2 「FISH法に基づく微生物相の空間分布解析」

1) 概要

後述の研究開発項目(g)において、硝化菌とアナモックス菌という異なる微生物を同一の反応槽に維持するため、これらの菌がどのように生息しているか把握する必要がある。そこで、FISH法により、特定の微生物の遺伝子を染色することで、ことなる微生物群を染め分けることにより、可視化することにより、特定微生物相を可視化することに成功した。アナモックス担体表面に硝化細菌が付着し、安定化していることを確認した。

また、担体に存在する硝化細菌とアナモックス菌の量について、Real-time PCR解析によりそれぞれ定量することに成功した。

2) 方法

2)-1 FISH解析

FISH解析用のサンプルは、4%パラホルムアルデヒドで固定後、OCTコンパウンドを用いて凍結ブロック作製し、クライオスタット(CM1850、Leica)により厚さ30 μ mの薄層切片を作製し、スライドガラスに張り付けた。デシケーター内で、サンプルをスライドガラスに定着させた。超純水で、OCTコンパウンドを洗浄後、エタノール(50%→70%→100%)により脱水した。乾燥後、デシケーター内で保存した。FISH解析に用いたプローブを表Ⅲ.2.8-7に示した。

表Ⅲ.2.8-7 FISH解析に使用したプローブ

Probe	Target organisms	Sequence (5'-3')	FA conc. (%)	Reference
EUB338 I	Most bacteria	GCT GCC TCC CGT AGG AGT	-	Amann et al., 1990
EUB338 II	Planctomycetales	GCA GCC ACC CGT AGG TGT	-	Daims et al., 1999
EUB338 III	Verrucomicrobiales	GCT GCC ACC CGT AGG TGT	-	Daims et al., 1999
NSO190	Betaproteobacterial ammonia-oxidizing bacteria	CGA TCC CCT GCT TTT CTC C	35	Mobarry et al., 1996
Pla46	Planctomycetales	GAC TTG CAT GCC TAA TCC	30	Neef et al., 1998
Amx368	All anammox bacteria	CCT TTC GGG CAT TGC GAA	15	Schmid et al., 2003

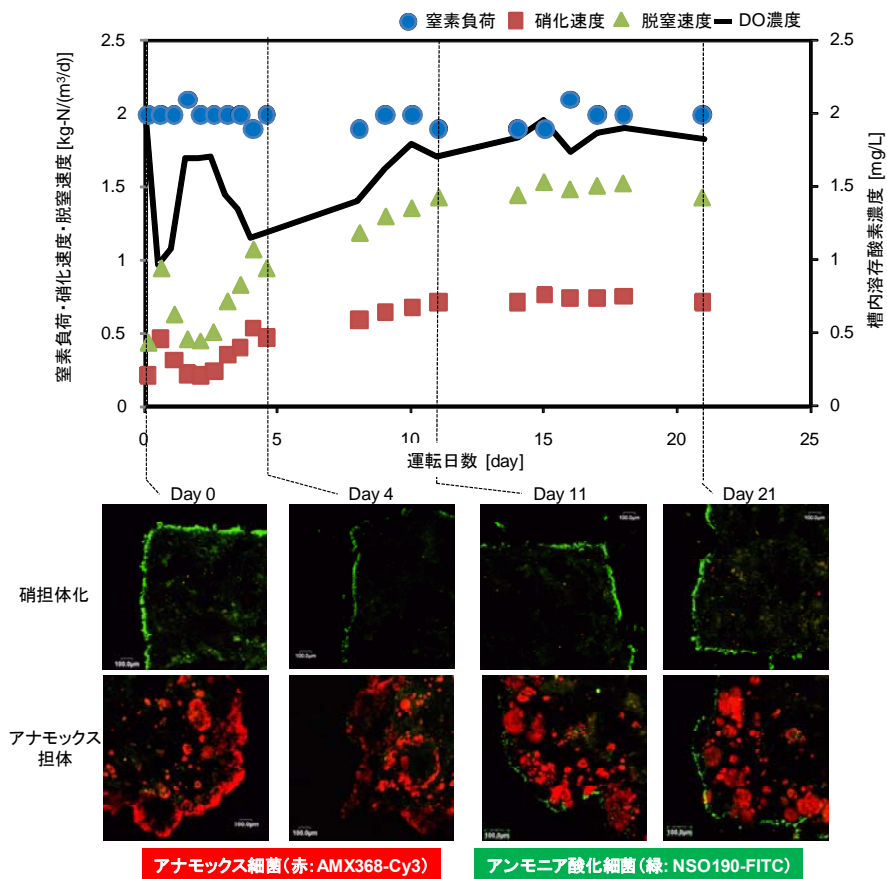
2)-2 Real-time PCR解析

凍結状態にある担体試料をペレットペッスルにより粉砕した後、DNA抽出キットISOPLANT(Nippon Gene)とシリカゲルビーズによる破碎を用いた方法により、担体からトータルDNAを抽出した。そして、供試DNA量(10 ng)に対して、amoA 1F- amoA 2Rプライマーセット(*Appl. Environ. Microbiol.*, 63, 4704-4712; *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 2958-2965)を用いて、Bio-Rad icycler iQにより定量PCR解析を行った。スタンダードとして、*Nitrosomonas europaea*由来のamoA遺伝子(10¹~10⁶ copies/ reaction)を用いた。

3) 結果

3)-1 担体利用型一槽型アナモックスシステム内の微生物生態構造

FISH 解析の結果、硝化担体の表層にアンモニア酸化細菌が局在し、さらにアンモニア酸化細菌で主に構成される表層下にアナモックス細菌が定着している様子が確認された(図Ⅲ. 2. 8-41)。以上の結果より、高い硝化およびアナモックス活性を有する硝化担体およびアナモックス担体の投入は、硝化・アナモックス担体混合型好気脱窒システムを早期からスタートアップする上で重要な意味を有するが、運転を維持する中で各担体は硝化細菌とアナモックス菌の共存により亜硝酸型硝化およびアナモックス活性を有する担体へと変化している可能性が示唆された。また、硝化担体およびアナモックス担体を混合し、DO:2mg/l で運転すると、1 槽型アナモックスシステムが実現できることが実証されているが、とくに重要なことは、1 週間程で十分な窒素除去性能が得られるということである。そこで、次に、この一槽型アナモックスシステムのスタートアップ期における各担体（硝化担体、アナモックス担体）内のアンモニア酸化細菌とアナモックス細菌の動態解析を行った。



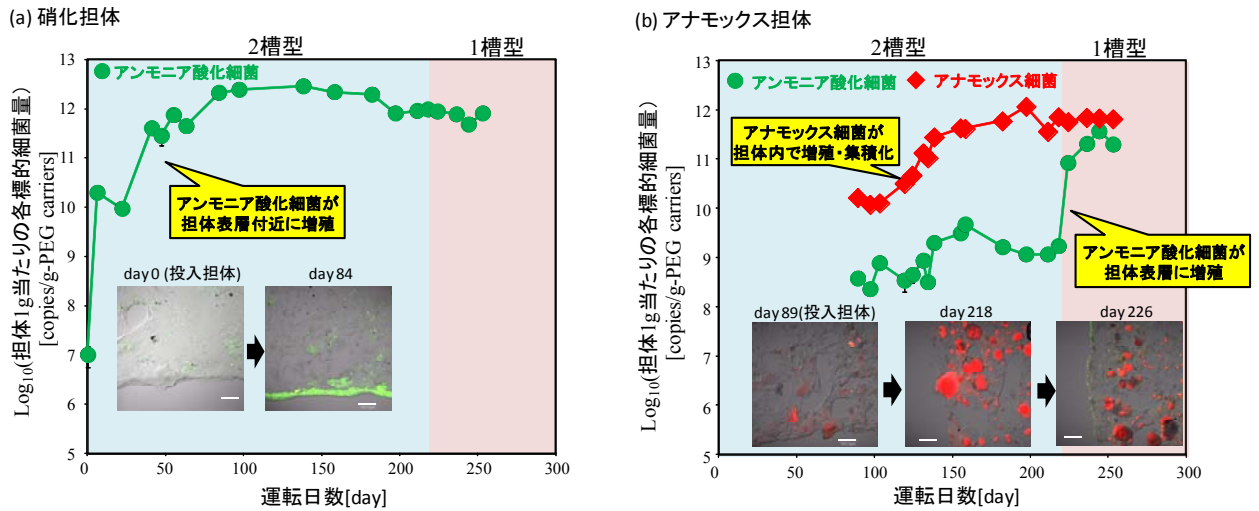
図Ⅲ. 2. 8-41 担体利用型一槽型アナモックスシステムのパフォーマンスと微生物生態構造

3)-2 担体利用型一槽型アナモックスシステムのスタートアップ期の微生物生態動態解析

高い硝化およびアナモックス活性を有する硝化担体およびアナモックス担体を用いた一槽型アナモックスシステムは、運転開始 4 日目には約 $1 \text{ kg-N/m}^3/\text{day}$ の脱窒速度を達成した。つまり、有機物添加を伴わずに排水中のアンモニアの脱窒処理を実現する CANON (Complete autotrophic nitrogen removal over nitrite) プロセスの速やかなスタートアップに成功した。この一槽型アナモックスシステムから経時的に採取した硝化担体およびアナモックス担体に対して、FISH 法によりアンモニア酸化細菌およびアナモックス細菌の局在性を評価した。FISH 解析の結果、一槽型アナモックスシステム移行から 11 日目および 21 日目のアナモックス担体の表層には、好気性細菌であるアンモニア酸化細菌が顕著に出現していることが確認された (図 III. 2. 8-41)。つまり、担体内の微生物生態系を変化させることで、無酸素条件下で馴養してきたアナモックス担体が、短期間のうちに溶存酸素が存在する環境に適応したことが示された。一方、アンモニア酸化細菌で主に構成される硝化担体内の微生物生態構造に大きな変化は見られなかった。以上の結果より、投入したアナモックス担体は CANON プロセスを可能とするアンモニア酸化細菌とアナモックス細菌が共存する担体へと変化していることが明らかとなった。

3)-3 実証試験サンプル

化学工場排水を対象としたアナモックスプロセスの実証装置における硝化担体およびアナモックス担体の微生物生態構造の解析を行った。下水汚泥を包括固定化した担体を好気環境下で試験水を通水した結果、約 1 週間程度で PEG 担体中にアンモニア酸化細菌の増殖について、定量的 Real-time PCR 法 (標的遺伝子、*amoA* gene ; プライマーセット、*amoA1F/amoA2R*) により確認することができた ((f)-2-3)。硝化槽のスタートアップから約 1 カ月後には、硝化担体 1g あたりのアンモニア酸化細菌の量は 10^{11} 以上となり、アンモニア酸化細菌を高度に集積した硝化担体の作製に成功したことが確認された。また、FISH 法 (プローブ、NSO190; FITC 標識) により、アンモニア酸化細菌は担体表層付近に高密度に集積していることが確認された。



図Ⅲ. 2. 8-42 実証装置における硝化担体およびアナモックス担体の微生物生態構造

3)-4 定量評価

Real-time PCR 解析により硝化担体およびアナモックス担体中のアンモニア酸化細菌を定量した結果、硝化担体では平均 1.0×10^7 [copies-*amoA* gene/mg-担体]、アナモックス担体では平均 3.5×10^6 [copies-*amoA* gene/mg-担体]であった。すなわち、硝化担体だけでなく、アナモックス担体にも多くのアンモニア酸化細菌が存在していることが明らかとなった。運転を維持する中で各担体は、硝化細菌とアナモックス菌の共存により亜硝酸型硝化およびアナモックス活性を有する担体へと変化している可能性が示唆された。

4) 結論

FISH 法により硝化細菌とアナモックス菌の可視化に成功し、空間分布を把握することができ、安定か要因に関する重要な知見を得た。アナモックス担体の表層に硝化菌が付着することが確認され、内部の嫌気条件となり、アナモックス菌の安定化に寄与していることが示唆された。

また、担体に存在する硝化細菌とアナモックス菌の量について、Real-time PCR 解析によりそれぞれ定量することに成功した。

(g)-1 「担体利用型1槽型アナモックスシステムの検討」

(g)-1-1 ラボスケール試験

1) 概要

従来のアナモックス菌を利用した処理システムでは、亜硝酸型硝化反応とアナモックス反応を行う2つの反応槽が必要であった。特に、産業排水の処理においては、よりシンプルで、扱いやすい装置が望まれる。そこで、硝化担体とアナモックス担体を1槽で活用する担体利用型1槽型アナモックスシステムを考案した。連続通水試験を行い、その基本性能を明らかにした。

なお、 $1.4\text{kg-N/m}^3/\text{d}$ 以上の高い処理性能を得ることができ、研究開発項目(g)-2で設定している1槽型アナモックスシステムの目標値($1.25\text{kg-N/m}^3/\text{d}$)を満足する結果をえている。

本成果は、硝化担体とアナモックス担体を混合利用した世界で初めてのシステム提案である。

2) 方法

2)-1 供試汚泥

①硝化汚泥

硝化菌を含む種汚泥として、下水処理場から採取した活性汚泥を用いた。

②アナモックス汚泥

アナモックス菌を含む種汚泥として、アナモックス菌が集積された汚泥(アナモックス汚泥)を用いた。アナモックス汚泥は、独自の培養方法により、下水汚泥から連続通水培養により得たものであり、研究開発項目(a)-1にて培養したものである。

2)-2 供試担体

①硝化担体

硝化汚泥を、ポリエチレングリコール(PEG)のゲルで包括固定化し、3mm角の立方体に成型した。PEGゲル濃度は10%とし、固定化した活性汚泥濃度は2.0%とした。本担体は、研究開発項目(c)に基づいた担体である。

②アナモックス担体

アナモックス汚泥と活性汚泥をポリエチレングリコール(PEG)のゲルで包括固定化し3mm角の立方体に成型した。本担体は、研究開発項目(b)に基づいた担体である。

2)-3 供試廃水

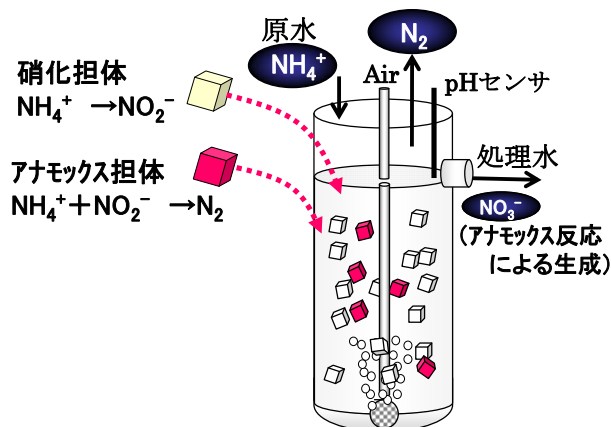
連続通水試験には、硫酸アンモニウムを窒素源とする無機合成廃水を用いた。廃水の組成を表Ⅲ.2.8-8に示す。

表Ⅲ. 2. 8-8 1槽型好気脱窒試験用の無機合成廃水

項目	濃度 (mg/L)
(NH ₄) ₂ SO ₄	700 (asN)
NaHCO ₃	4、670
Na ₂ HPO ₄ ・12H ₂ O	348
NaCl	153
KCl	72
CaCl ₂ ・2H ₂ O	72
MgSO ₄ ・7H ₂ O	252

2)-4 試験装置

実験装置図を図Ⅲ. 2. 8-43 に示す。反応容積は 2.0L であり、硝化担体およびアナモックス担体をそれぞれ 10%ずつ合計 20%充填した。装置は 30℃の恒温室内に設置し、槽内の pH は 7.6 となるよう、炭酸水素ナトリウム溶液を用いて調整した。また、槽内の DO 濃度を確認し適時曝気量を調整した。



図Ⅲ. 2. 8-43 担体利用型 1槽型アナモックスシステム

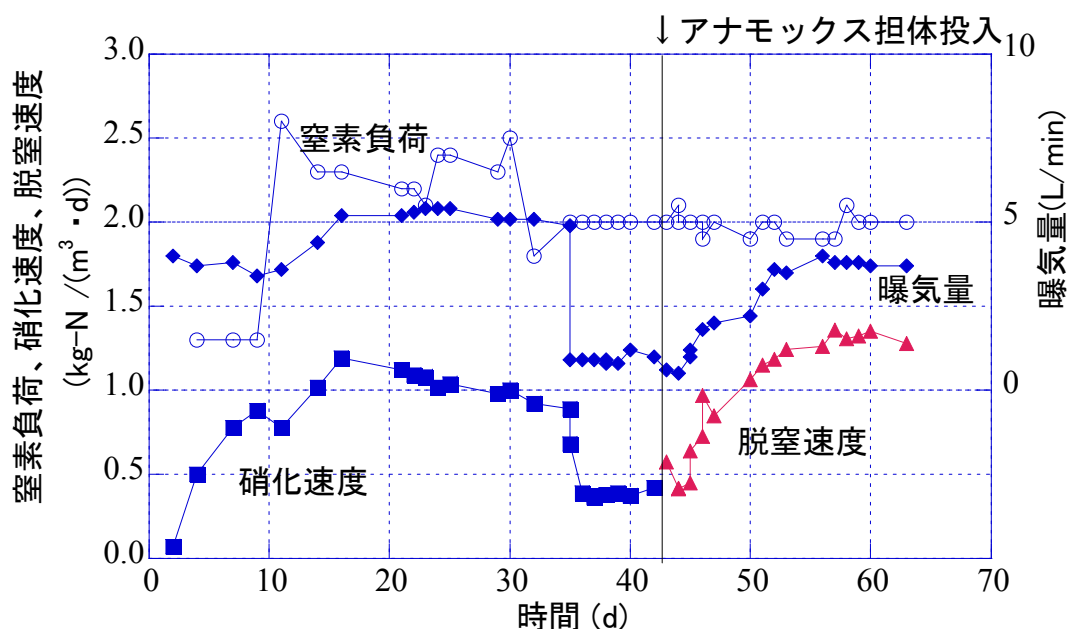
3) 結果

3)-1 立上げ試験

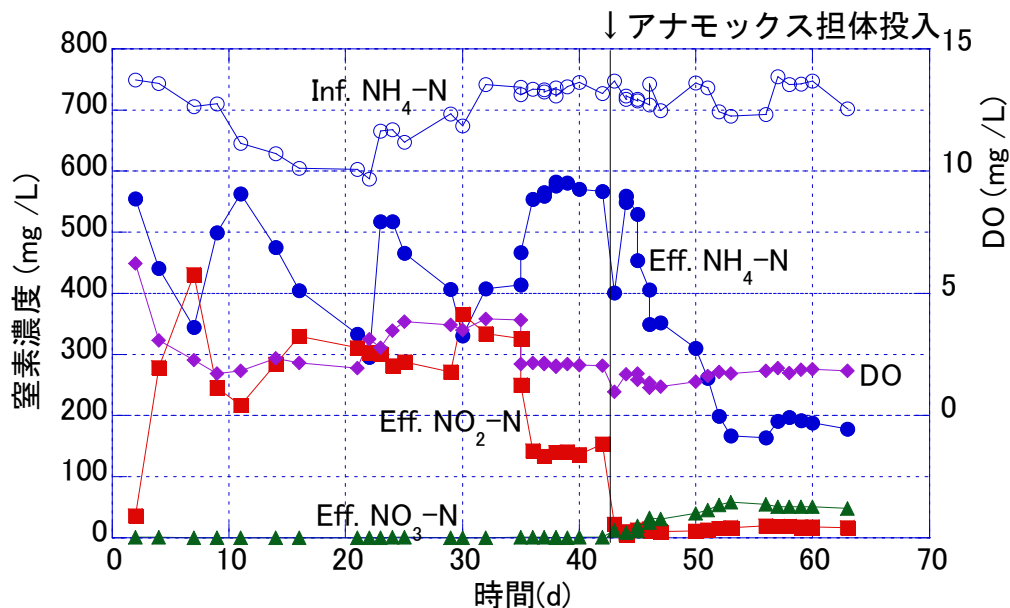
担体利用型 1槽型アナモックスシステムでは、硝化リアクタの立上げを行った後、アナモックス担体を投入する手法で立上げ試験を行った。窒素負荷、硝化速度および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-44 に示す。硝化速度は速やかに上昇し、運転開始 16 日目に 1.2 kg-N/m³/d を確認した。この間、DO 濃度が 3mg/L 以上の高い条件であったため、35 日目に槽内の DO が 2.0~2.5 mg/L となるよう調整し、42 日目にアナモックス担体

を投入した。その結果、すぐに $0.5 \text{ kg-N/m}^3\text{/d}$ 程度の脱窒性能を確認でき、アナモックス担体が好気槽内で活用できることを確認した。流入および処理水中窒素濃度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-45 に示す。アナモックス担体を投入した直後である 42 日目以降、槽内にアンモニア ($\text{NH}_4\text{-N}$) が残留し、亜硝酸 ($\text{NO}_2\text{-N}$) はほとんど残留していない傾向が確認された。硝化反応がアナモックス反応を律速していると考えられたため、DO 濃度が 2.5mg/L を超えないよう、曝気量を増加させた。その結果、脱窒性能は上昇しアナモックス担体を投入して 2 週間後 (57 日目) には、脱窒速度 $1.4 \text{ kg-N/m}^3\text{/d}$ を得た。これらの結果から、硝化により生成した亜硝酸は、原水中のアンモニアと同時にアナモックス反応により速やかに消費されるため、硝化率制御を必要とせず、好気槽にて脱窒処理が行えることが示された。

なお、アナモックス担体を投入した後、脱窒性能の上昇に伴い、少量の硝酸 ($\text{NO}_3\text{-N}$) が生成する傾向が確認された。この $\text{NO}_3\text{-N}$ は、アナモックス反応により生成したものであると推察され、窒素除去量 ($\text{NH}_4\text{-N}$ 除去量から $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成量を引いた値) に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成量の比は 0.092 (53~63 日目の平均値) であった。アナモックス反応の実験式から得ら²⁾、窒素除去量に対する硝酸の生成比は 0.11 と報告されており、文献値より若干低い傾向であった。従属栄養型の通常の脱窒反応により、アナモックス反応のより生成した硝酸が消費されている可能性が示唆されており、今後、実廃水を用いた試験を繰り返し行い、硝酸の生成比についてさらに検証を行う。



図Ⅲ. 2. 8-44 脱窒性能の経日変化



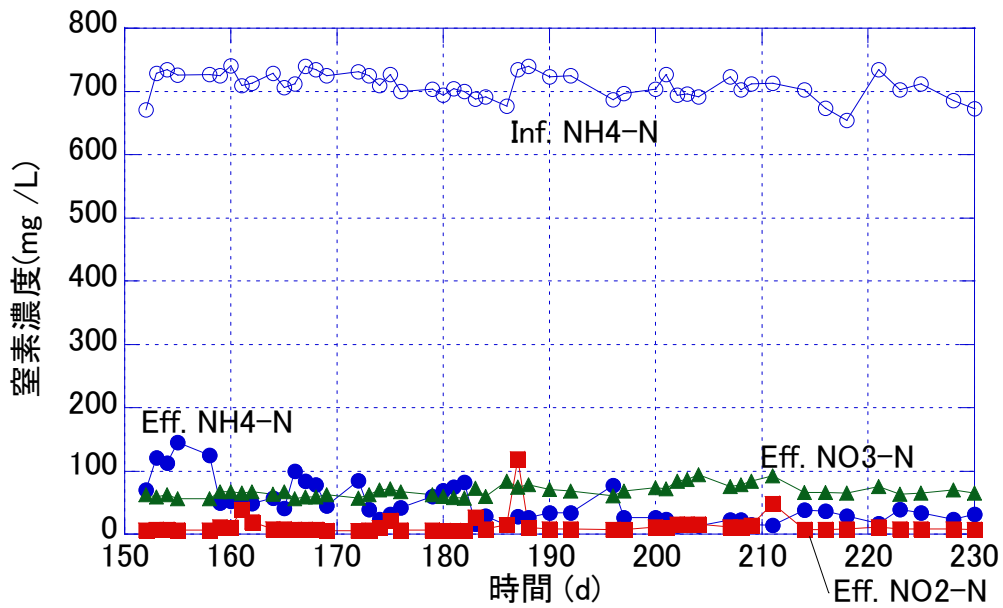
図Ⅲ. 2. 8-45 処理水質の経日変化

3)-2 長期安定性試験

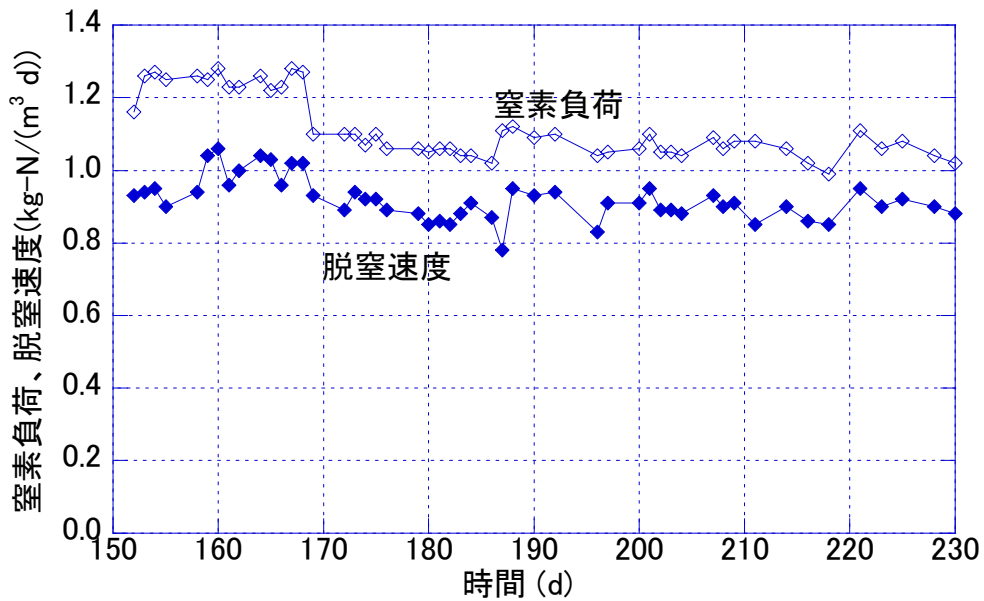
無機合成廃水を用いた長期連続試験を行い、好気条件下での脱窒活性（アナモックス反応）の安定性について検証した。流入および処理水質の変化を図Ⅲ. 2. 8-46 示す。運転開始 200 日以上経過しても安定した処理性能が継続して得られており、半年以上処理性能の維持が可能であることを確認した。また、流入水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど除去されており、処理水中には少量の $\text{NH}_4\text{-N}$ とアナモックス反応により生成した $\text{NO}_3\text{-N}$ が残留する傾向を確認した。平均水質としては、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ が 709mg/L であったものが、処理水質では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 47.7 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 13.6 および $\text{NO}_3\text{-N}$ 68.2 mg/L となった。なお、このときの窒素除去率は平均で 82% であった。

窒素負荷および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-47 に示す。窒素負荷の平均値は $1.12\text{ kg-N/m}^3\text{/d}$ であり、脱窒速度は $0.92\text{ kg-N/m}^3\text{/d}$ であった。通常の脱窒槽では $0.5\text{kg-N/m}^3\text{/d}$ 程度の処理速度であり、1 槽型好気脱窒方法ではその約 2 倍の処理速度が安定して得られることが示された。また、アナモックス反応を利用しているため、脱窒反応時にメタノールの添加が不要であり、ランニングコストを削減した省スペース型の窒素処理方法が提案できる基本性能を提示できた。

なお、本検討では、高い処理速度が得られたものの窒素除去率は 82% 程度であった。処理水の放流条件によっては、さらに高い窒素除去率が必要となることが想定される。アナモックス反応に伴い生成する硝酸は抑制することができないため、本システムのみでは完全脱窒は困難である。さらに窒素除去率を上げる場合には、硝酸を処理する必要があり、メタノールを添加する後脱窒処理を付加する対応が必要である。



図Ⅲ. 2. 8-46 脱窒性能の経日変化



図Ⅲ. 2. 8-47 脱窒性能の経日変化

4) 結論

硝化担体とアナモックス担体を同一好気槽内で活用する「担体利用型1槽型アナモックスシステム」の基本性能を明らかとし、最大脱窒速度 $1.4\text{kg-N}/\text{m}^3/\text{d}$ を満足する結果を得た。2種類の担体を混合するシステムは、世界で初めての試みであり、極めて重要な知見を得ることができた。

(g)-1-2 ベンチスケール試験

1) 概要

担体利用型1槽型アナモックスシステムにおいて、ラボスケールにて基本性能を明らかにした。そこでスケールアップ化での性能を示すことを目的に、30Lのベンチスケール装置にて連続通水試験を実施した。

2) 方法

2)-1 供試汚泥

①硝化汚泥

硝化菌を含む種汚泥として、下水処理場から採取した活性汚泥を用いた。

②アナモックス汚泥

アナモックス菌を含む種汚泥として、アナモックス菌が集積された汚泥（アナモックス汚泥）を用いた。アナモックス汚泥は、独自の培養方法により、下水汚泥から連続通水培養により得たものであり、研究開発項目(a)-1にて培養したものである。

2)-2 供試担体

①硝化担体

硝化汚泥を、ポリエチレングリコール（PEG）のゲルで包括固定化し、3mm角の立方体に成型した。PEGゲル濃度は10%とし、固定化した活性汚泥濃度は2.0%とした。本担体は、研究開発項目(c)に基づいた担体である。

②アナモックス担体

アナモックス汚泥と活性汚泥をポリエチレングリコール（PEG）のゲルで包括固定化し3mm角の立方体に成型した。本担体は、研究開発項目(b)に基づいた担体である。この担体をあらかじめ馴養し、脱窒性能を得たものを試験に使用した。

2)-3 供試廃水

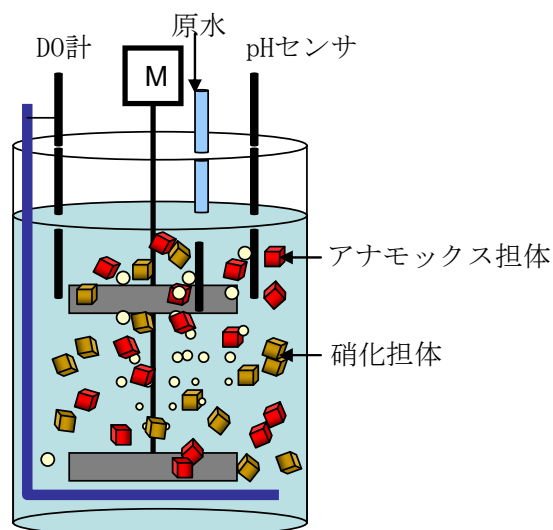
連続通水試験には、硫酸アンモニウムを窒素源とする無機合成廃水を用いた。廃水の組成を表Ⅲ.2.8-9に示す。

表Ⅲ.2.8-9 1槽型好気脱窒試験用の無機合成廃水

試薬	高濃度系原水	中濃度系原水
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,300 mg/L (700 mg-N/L)	470 mg/L (100 mg-N/L)
NaHCO_3	4,670 mg/L	667 mg/L
$\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	348 mg/L	50 mg/L
NaCl	153 mg/L	22 mg/L
KCl	72 mg/L	10 mg/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	252 mg/L	36 mg/L
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72 mg/L	10 mg/L

2)-4 試験装置

実験装置図を図Ⅲ. 2. 8-48 に示す。反応容積は 30L であり、硝化担体およびアナモックス担体をそれぞれ 10% ずつ合計 20% 充填した。装置はウォータージャケットにより 20 または 30°C に設定した。槽内の pH は 7.5 となるよう、塩酸もしくは炭酸水素ナトリウム溶液を用いて調整した。また、槽内の DO 濃度を適時設定し、その設定濃度にあわせ曝気をした。



図Ⅲ. 2. 8-48 担体利用型 1 槽型アナモックスシステムベンチスケール装置

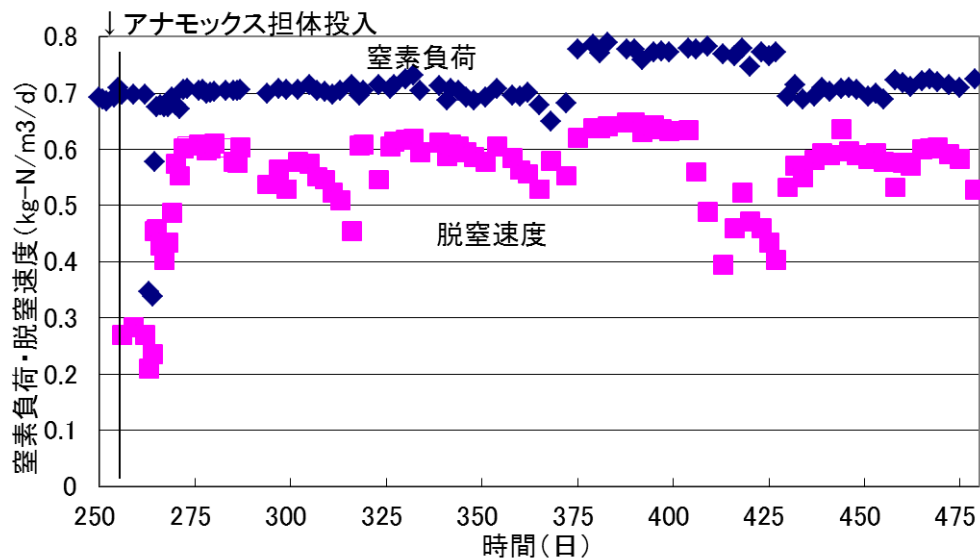
3) 結果

3)-1 20°C 条件試験

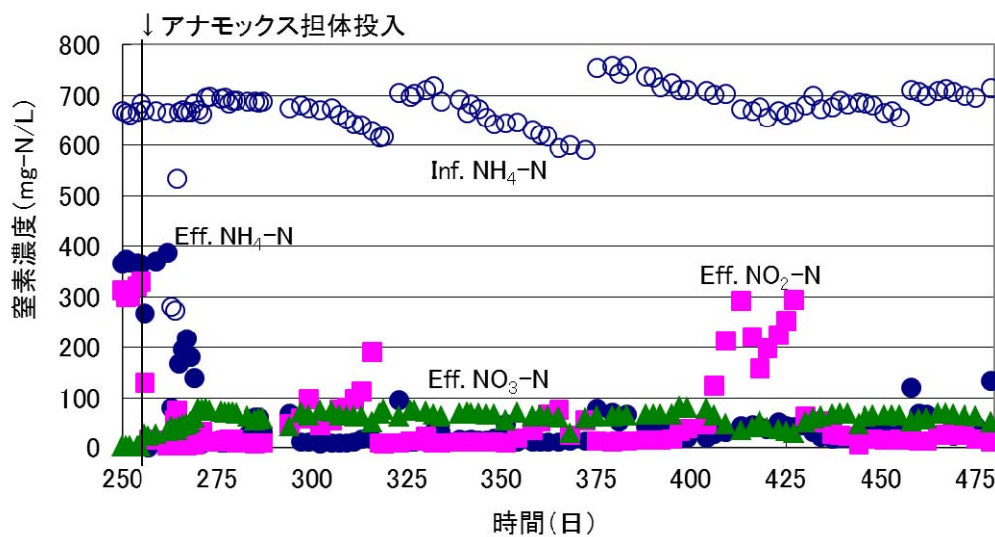
ベンチスケール装置のリアクタ内に硝化担体を 10% 充填し、アンモニア濃度約 700mg-N/L の高濃度系原水を用いて、水温 20°C、好気条件で、事前に硝化反応を硝化速度約 0.3 kg-N/m³/d まで立ち上げた。そこにあらかじめ馴養しておいたアナモックス担体を 10% 投入し、水温 20°C 条件での脱窒性能を評価した。なお、脱窒速度の目標値は水温 30°C 条件で 1.0 kg-N/m³/d であることから、温度依存性を考慮し、水温 20°C 条件での立上げ条件は 0.4 kg-N/m³/d とした。

窒素負荷および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-49 に、窒素濃度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-50 に示す。硝化处理により約半分の亜硝酸が生成したリアクタにアナモックス担体を投入した (255 日目)。このとき DO 濃度を一時的に下げる運転とした。その結果、処理水の亜硝酸濃度は速やかに減少し、アンモニアが残留した。徐々に DO 濃度を上昇させ DO を 1~2mg/L に制御することで、処理水のアンモニア濃度は低下した。273 日目には窒素負荷 0.7 kg-N/m³/d に対して、目標値を満足する脱窒速度 0.6 kg-N/m³/d まで上昇し、30L のベンチスケール装置を用い 20°C と低水温の条件で 1 槽型の立上げに成功

した。その後 200 日以上運転しても、大きな性能の低下は認められず、脱窒速度 0.4 kg-N/m³/d 以上の安定した脱窒性能を得ることができた。



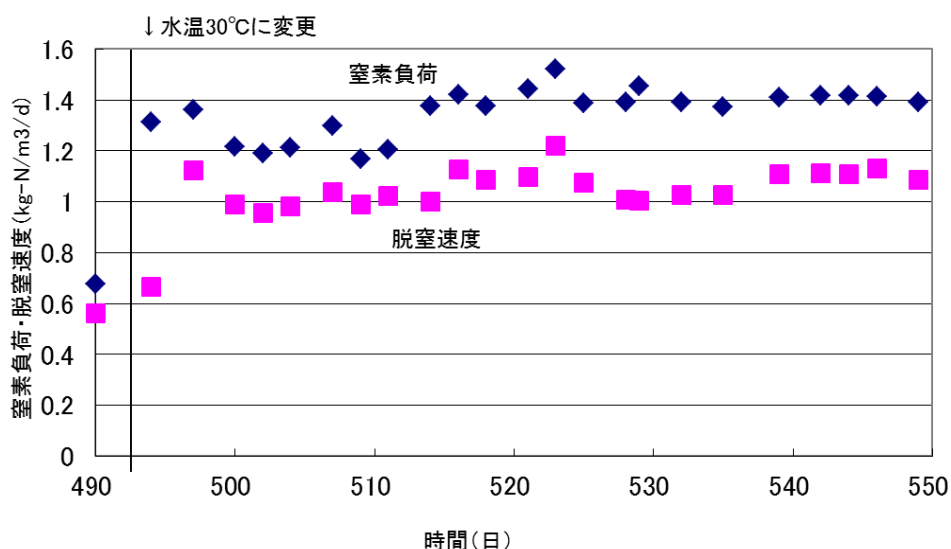
図Ⅲ. 2. 8-49 脱窒性能の経日変化



図Ⅲ. 2. 8-50 窒素濃度の経日変化

3)-2 30℃条件試験

3)-1 の 20℃条件試験で立上げと安定性能を確認したため、次に水温を 30℃の条件に変更して同様に 1 槽型ベンチスケール装置の運転を行った。窒素負荷および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-51 に示す。このとき原水は高濃度系原水を継続して用い、HRT を短縮することにより、窒素負荷を 0.7 kg-N/m³/d から 1.4 kg-N/m³/d 程度に変更した。その結果、DO を 1.5~2mg/L に設定し、脱窒速度は速やかに上昇し、目標脱窒速度 1.0 kg-N/m³/d を達成した。その後、約 2 ヶ月の平均脱窒速度 1.0 kg-N/m³/d であり、30L のベンチスケール装置を用いた場合でも、安定した高い窒素処理性能を確認した。



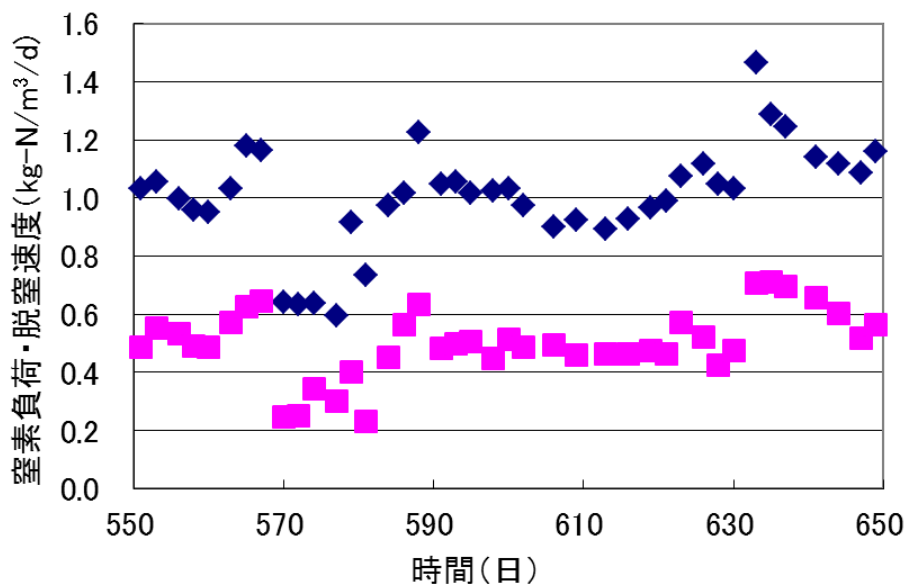
図Ⅲ. 2. 8-51 脱窒性能の経日変化

3)-3 中濃度系原水を用いた 1 槽型試験

アンモニア濃度約 700mg-N/L の高濃度系原水を用いて 1 槽型システムを運転している原水を約 100mg-N/L の中濃度系原水に変更し、アンモニア濃度が低い条件での 1 槽型システムの処理性能を水温 20℃条件で評価した。窒素負荷および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-52 に示す。窒素負荷 1.0 kg-N/m³/d に対して、脱窒速度 0.5 kg-N/m³/d 程度を得、20℃条件の目標脱窒速度 0.4 kg-N/m³/d 以上を確認した。また窒素負荷を 1.2 kg-N/m³/d まで上昇させると脱窒速度も 0.6 kg-N/m³/d 程度まで上昇したが、窒素負荷を 0.6 kg-N/m³/d まで下げると脱窒速度も 0.3 kg-N/m³/d 程度まで低下し、窒素除去率は変化なく 50%程度であった。その後、窒素負荷 1.0 kg-N/m³/d とし運転し、安定的に脱窒速度 0.5 kg-N/m³/d を示した。なお、窒素負荷 1.3 kg-N/m³/d とした場合、最大脱窒速度 0.7 kg-N/m³/d を得た。

以上の結果より、水温 20℃条件でアンモニア濃度約 100mg-N/L の中濃度系原水を用いた場合、アンモニア濃度約 700mg-N/L の高濃度系原水と同等である 0.4 kg-N/m³/d 以

上の脱窒速度を安定的に得ることができ、アンモニア濃度が低い条件でも1槽型システムの処理性能を十分得ることができる。一方で、窒素除去率は50%程度を見込めた。



図Ⅲ. 2. 8-52 脱窒性能の経日変化

4) 結論

硝化担体とアナモックス担体を同一好気槽内で活用する「担体利用型1槽型アナモックスシステム」において、スケールアップ化として30Lのベンチスケール試験装置を用いた1槽型システムの運転を行った。アンモニア濃度約700mg-N/Lの高濃度系原水を用いた場合、水温20℃条件で脱窒速度0.6 kg-N/m³/d、30℃条件で1.0 kg-N/m³/dを安定して得ることができた。またアンモニア濃度約100mg-N/Lの中濃度系原水を用いて水温20℃条件で運転し、0.3~0.7kg-N/m³/dの脱窒速度を確認し、2種類の担体を混合するスケールアップした1槽型システムにおいて、原水のアンモニア濃度や水温が異なる条件でも安定的に窒素除去に対応できることを示した。

(g)-1-3 実証試験

1) 概要

担体利用型1槽型アナモックスシステムにおいて、ラボスケール、30Lのベンチスケール装置にて基本性能を明らかにした。そこでスケールアップ化での性能を示すことを目的に、10m³の実証試験装置を用いて、実排水の連続通水処理試験を実施した。

2) 方法

2)-1 供試汚泥

①硝化汚泥

硝化菌を含む種汚泥として、下水処理場から採取した活性汚泥を用いた。

②アナモックス汚泥

アナモックス菌を含む種汚泥として、アナモックス菌が集積された汚泥（アナモックス汚泥）を用いた。アナモックス汚泥は、独自の培養方法により、下水汚泥から連続通水培養により得たものであり、研究開発項目(a)-1にて培養したものである。

2)-2 供試担体

①硝化担体

硝化汚泥を、ポリエチレングリコール（PEG）のゲルで包括固定化し、3mm 角の立方体に成型した。PEG ゲル濃度は 10%とし、固定化した活性汚泥濃度は 2.0%とした。本担体は、研究開発項目(c)に基づいた担体である。

②アナモックス担体

アナモックス汚泥と活性汚泥をポリエチレングリコール（PEG）のゲルで包括固定化し 3mm 角の立方体に成型した。本担体は、研究開発項目(b)に基づいた担体である。この担体をあらかじめ馴養し、脱窒性能を得たものを試験に使用した。

2)-3 供試廃水

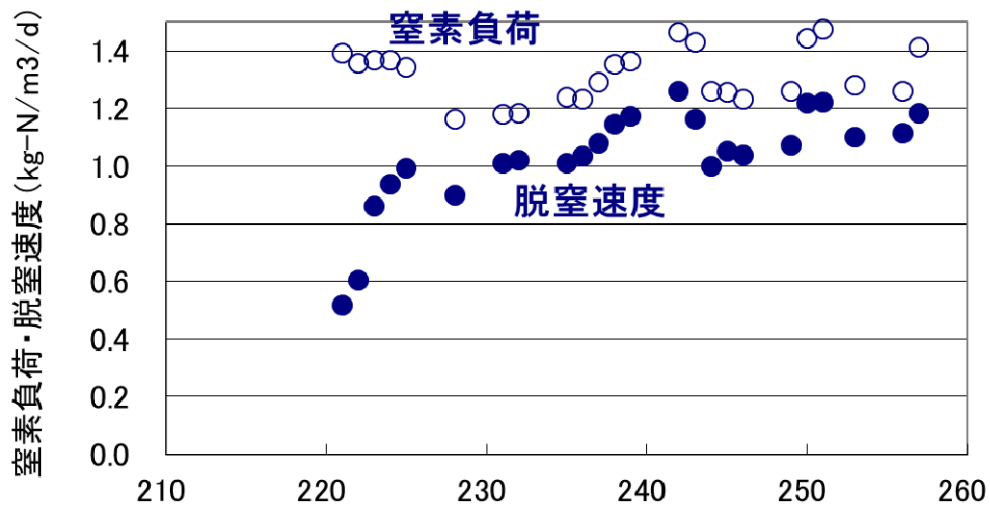
連続通水試験には、化学工場系のアンモニアを主成分とする排水を用いた。

2)-4 試験装置

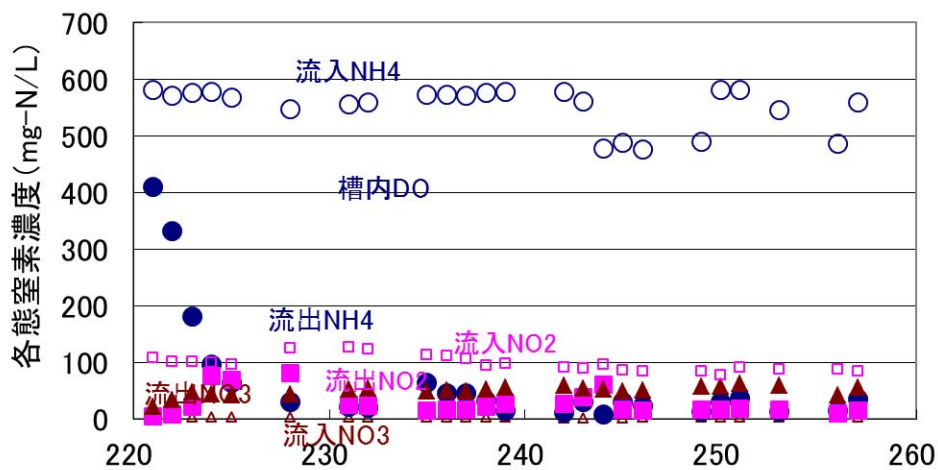
反応容積は 10m³ であり、硝化担体およびアナモックス担体をそれぞれ 10%ずつ合計 20%充填した。装置はヒーターにより約 30℃に設定した。槽内の pH は 7.5 となるよう、苛性ソーダもしくは炭酸水素ナトリウム溶液を用いて調整した。また、槽内の DO 濃度を適時設定し、その設定濃度にあわせ曝気をした。

3) 結果

実証試験装置のリアクタ内に硝化担体を 10%充填し、そこにあらかじめ脱窒活性を持つアナモックス担体を 10%投入し、水温 30℃条件で運転した（218 日目）。窒素負荷および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-52 に、窒素濃度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-53 に示す。槽内 DO 濃度を徐々に上げることで、アンモニア濃度は減少し、1 槽で同時に亜硝酸型硝化反応とアナモックス反応を行う処理を確認した。その後安定的に窒素除去性能を示し、約 1 ヶ月間の平均窒素除去率 84%、平均脱窒速度 1.1 kg-N/m³/d を示した。



図Ⅲ. 2. 8-53 脱窒性能の経日変化



図Ⅲ. 2. 8-54 窒素濃度の経日変化

4) 結論

硝化担体とアナモックス担体を同一好気槽内で活用する「担体利用型1槽型アナモックスシステム」において、スケールアップ化として10m³の実証試験装置を用いた1槽型システムを実排水処理の実証試験を行った結果、水温30℃条件で脱窒速度1.0 kg-N/m³/d以上の脱窒性能を安定して得ることができ、実用性の見通しを得た。

(g)-2「生物膜型1槽型アナモックスシステムの検討」

1) 概要

産業排水処理に向けた、よりシンプルで、扱いやすい装置開発として、アナモックス

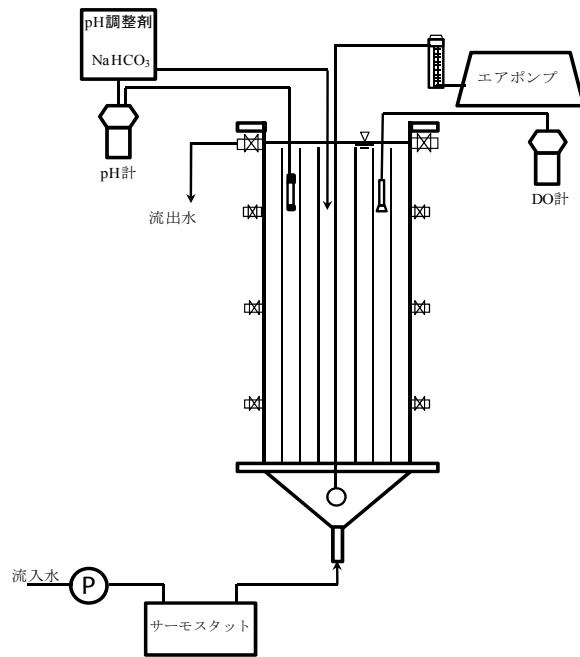
菌と硝化菌を同一槽内で維持し、1槽で処理を行う1槽型アナモックスシステムを開発する。さらに、より簡易にシステム開発ができるように、担体などを利用せず生物膜を利用したシステム開発を行った。容積80Lのベンチプラント試験装置を用いて処理性能を確認した結果、その基本性能の明確化することができた。最大の脱窒速度は $1.27\text{kg-N/m}^3/\text{d}$ を確認し、目標値($1.25\text{ kg-N/m}^3/\text{d}$)を達成した。

2)方法

2)-1 実験装置

図Ⅲ.2.8-55に本実験に用いたリアクタの概略図を示す。リアクタ底部より流入水を供給した。リアクタ下部は円錐型で、剥離した汚泥を収集しやすい構造となっている。高さ約1000 mm、水面高さ870 mm、内径360 mm、有効容積80 Lである。リアクタ内部には微生物担体として、高い微生物付着固定能力をもつ、立体的網目状構造のアクリル繊維製Biofix (NET(株))をステンレス製のフレームを用いて2層構造にして充填した。Biofixは、微生物を強固に保持することが可能なため、リアクタの早期立ち上げが期待できること、汚泥流出を防ぐことができるため、沈殿槽を設ける必要がないといった利点を有している。

リアクタ内の水温は、サーモスタットに接続した投げ込み式ヒーターによる制御と、ヒーターにより温められた恒温水槽内に流入チューブを浸漬することにより $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ に維持した。槽内のpHは 80 g/L の濃度の NaHCO_3 溶液を用いて $\text{pH}7.7\pm 0.1$ となるように制御した。本研究の運転条件は、本研究室で部分亜硝酸化処理の最適条件を検討した際に得られた条件を基に設定した。また、槽内へのDOの供給と槽内での循環流の創出を目的としてブロワー((株)アンレット製 BSS 20)を用いて空気曝気を行い、送気チューブの途中で流量計(コフロック(株)製 PK-1650)を設置することで通気量を計測し、NLRの上昇とともに通気量を調整し、段階的に曝気量を上昇させた。これは、NLRの上昇とともにアンモニア酸化細菌(Ammonium Oxidizing Bacteria :AOB)の働きによるDOの消費量が増加し槽内のDO濃度不足を防ぐためである。



図Ⅲ. 2. 8-55 リアクタ概略図

2)-2 供試汚泥及び供試排水

SNAPリアクタの立ち上げには、本研究室で人工無機排水を基質として長期培養しているanammox汚泥を800 mg-MLSS/Lとなるよう投入し、N₂ガスを吹き込むことで槽内を24時間攪拌し、微生物担体にanammox汚泥を付着固定化した。その後、熊本市東部浄化センターから採集した硝化活性汚泥を500 mg-MLSS/Lとなるよう投入し空気曝気により、槽内を攪拌し、anammox汚泥を付着固定化した微生物担体の上に付着固定化した。

供試排水として (NH₄)₂SO₄をNH₄-N源とする人工無機排水を用いた。

表Ⅲ. 2. 8-10に人工無機排水の組成を示す。

表Ⅲ. 2. 8-10 人工無機排水組成

成分	濃度	単位
(NH ₄) ₂ SO ₄	100-500	mg-N/L
KH ₂ PO ₄	136.1	mg/L
NaCl	1.0	mg/L
KCl	1.4	mg/L
MgSO ₄ ・7H ₂ O	1.0	mg/L
CaCl ₂ ・2H ₂ O	1.4	mg/L
FeSO ₄ ・7H ₂ O	9	mg/L
EDTA・2Na	5	mg/L
NaHCO ₃	84	mg/L

2)-3 測定方法

表Ⅲ. 2. 8-11 に各項目の測定方法及び測定機械を示した。

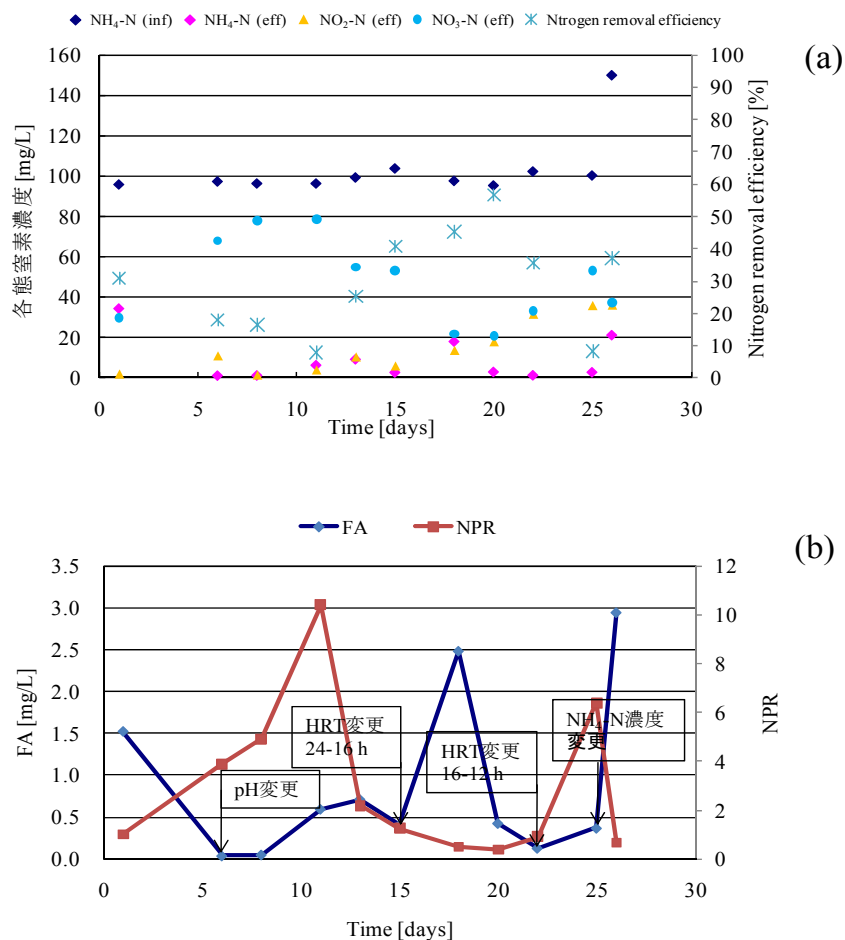
表Ⅲ. 2. 8-11 測定方法

測定項目	測定方法	測定機械
pH	ガラス電極法	HORIBA F-55
DO	電極法	HORIBA MO-51
NH ₄ -N	OPPを用いたインドフェノール法 ²⁾	HITACHI U-2010
NO ₂ -N	Colorimetric Method ³⁾	HITACHI U-2011
NO ₃ -N	サリチル硫酸ナトリウム法 ⁴⁾	HITACHI U-2012
Alkalinity	総アルカリ度	---

3) 結果

3)-1 スケールアップ型SNAPリアクタによる窒素除去性能の検討

運転開始から26日目までの各態窒素濃度を図Ⅲ. 2. 8-56 (a)に、FA濃度及びNH₄-N除去量に対するNO₃-N生成比 (Nitrate Production Ratio: NPR)の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-56 (b)に示す。



図Ⅲ. 2. 8-56 各態窒素濃度の経日変化 (a)、FA濃度及びNPRの経日変化 (b)

リアクタの立ち上げはNLR 0.1 kg-N/m³/day (NH₄-N 100mg/L、HRT 24 時間)で行った。FA濃度は下記に示す式を用いて算出した⁹⁾。

$$FA \text{ as } NH_3 \text{ (mg/L)} = \frac{17}{14} \times \frac{NH_4 - N \text{ (mg/L)} \times 10^{pH}}{K_b/K_w + 10^{pH}}$$

$$K_b/K_w = 5^{(9244/273+T)} \quad , T: \text{温度} (^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

部分亜硝酸化反応とanammox反応が同一槽内で生じることにより、窒素除去が達成されるSNAPプロセスにおいて、安定した窒素除去を行うには、部分亜硝酸化反応が適切に機能することが必須である。それには、NH₄-Nの酸化を司るアンモニア酸化細菌 (AOB) 及び亜硝酸酸化細菌 (Nitrite Oxidizing Bacteria :NOB) の間の生理的特性の違いを利用し、NOBの活性を阻害しAOBを優先的に機能させることが重要である。AOBとNOBにおける生理的特性の違いとしては、AOBがNOBより水温25℃以上において増殖速度が速いこと、酸素親和性が高いことや、FA濃度0.1-10 mg/Lにおいて選択的にNOBの活性が阻害されることなどが挙げられる。しかし、AOBによるNH₄-NからNO₂-Nへの酸化速度と比べ、NOBによるNO₂-NからNO₃-Nへの酸化速度の方が速いため、自然界ではNO₂-Nが蓄積することはほとんどない。

図Ⅲ. 2. 8-56 (a) より、本研究において、運転開始直後は硝化反応の進行により高濃度のNO₃-Nの蓄積が見られた。このことからリアクタ内でのNOBの活性が高いことと推察されたため、FA濃度の調整によるNOBの活性の阻害を試みた。式(1)より、FA濃度は槽内のNH₄-N濃度、pH及び水温に影響を受けるが、特に槽内のNH₄-N濃度とpHの変化による影響が大きいため、pHの調整によるFA濃度の上昇を試みた。運転開始から6日目にpHを7.5から7.7まで上昇させたが、FA濃度の上昇は見られず、NO₃-Nの生成を抑制することができなかった。

そこで、HRTを24-16-12時間と段階的に短くし、槽内のNH₄-N濃度を上昇させることで、FA濃度の上昇を試みた。運転開始から18日目、HRTを16時間に減少させたことで一時的にFA濃度が2.5 mg/Lまで上昇した。FA濃度が上昇した期間においてはNPRは低下し、流出水中のNO₃-N濃度が低下し、NO₂-N濃度が上昇した。しかし、再びFA濃度が0.5 mg/L以下となり、NO₃-Nの生成量を継続的に抑制することができなかった。運転開始から25日目までの、pH、HRTを変化させた期間においてNPRは0.4-10の間を推移しており、SNAP反応式における化学量論的なNPRである0.11と比較し、非常に高かった。これはリアクタ内において、NOBが優先的に働き、硝化反応が進行したためであると考えられる。

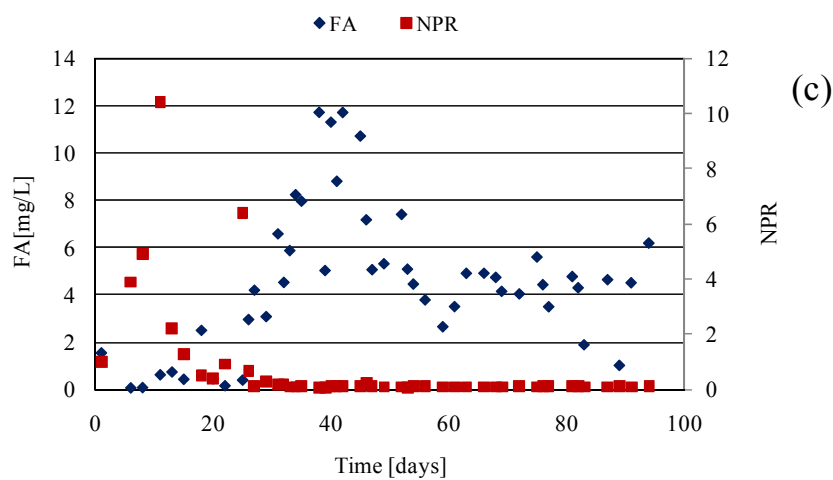
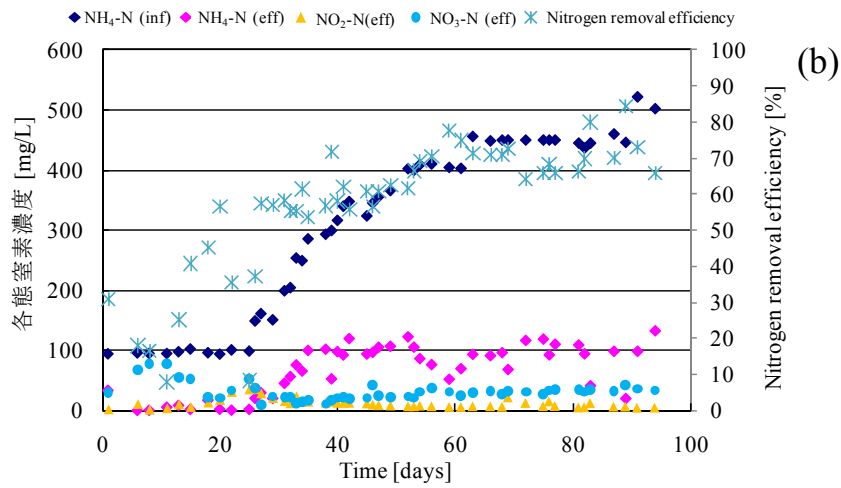
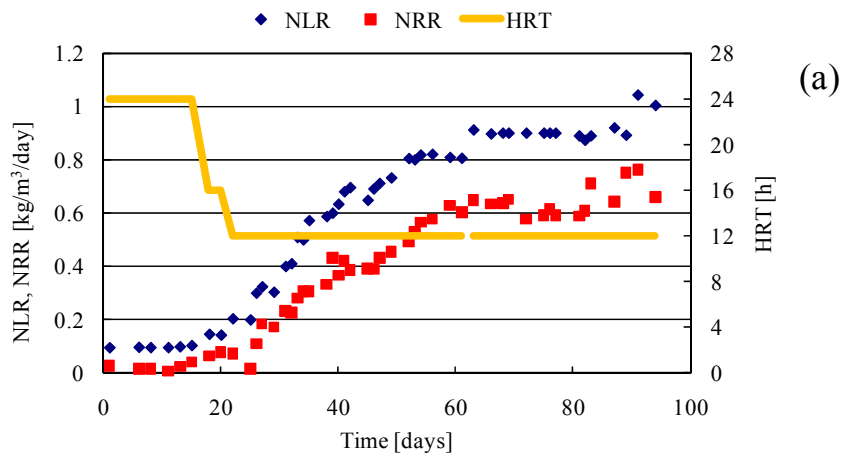
運転開始から22日目、HRTを12時間に減少させたことで、リアクタ内にNO₂-Nの蓄積がみられるようになった。一方で、NH₄-N濃度は極めて低く、anammox反応に必要なNH₄-Nが槽内に十分に残留していないと考えられたため、運転開始から25日目に流入水中のNH₄-N

濃度を50 mg/L上昇させた。すると、27日目にFA濃度は4.1 mg/Lとなり、流出水中のNO₃-Nは10 mg/Lとなり、NPRは0.11となった。その後、FA濃度は3.0-12 mg/Lの間を推移しており、運転開始から27日目以降において平均NPRは0.12であった。これは、SNAP反応式における化学量論的なNPRである0.11と近く、SNAPプロセスによる適切な脱窒反応が進行していると考えられる。FA濃度3.0 mg/L以上の範囲において、NOBの活性が抑制され、AOBの活性が優勢になったため、適切な部分亜硝酸化反応が進行したことで、NH₄-N及びNO₂-Nが、生物膜内部のanammox細菌に適切供給され、SNAPプロセスによる脱窒反応が進行した。この結果は、過去、本研究室で行われたラボスケールリアクタでのSNAPプロセスの窒素除去検討の結果と同様であり、SNAPリアクタの運転開始時には槽内のFA濃度を常に3.0 mg/L以上に維持することで、迅速なSNAPプロセスの立ち上げが可能であることが示唆された。

次に、図Ⅲ.2.8-57(a)にNLR、NRR、HRTの経日変化を、(b)に各態窒素濃度の経日変化を、(c)にFA濃度及びNPRの経日変化を示した。流入水中のNH₄-N濃度を上昇させることでSNAP反応の進行がみられ始めた27日目以降について考察を行った。

SNAP反応の進行がみられた27日目以降、FA濃度は2.0 mg/L以上を維持しており、NO₃-N生成は抑制され、NPRは低かった。運転開始から30日目に流入水中のNH₄-N濃度をさらに50 mg/L上昇させ、200 mg/Lとした。流入NH₄-N濃度を上昇させたことにより流出水にNH₄-Nが検出されるようになったため、好気性であるAOBの活性を上げ、NH₄-NのNO₂-Nへの酸化を促進させるために曝気量を段階的に高めた。

流入水中のNH₄-N濃度及び曝気量の上昇に伴い高濃度のNO₂-Nが槽内に蓄積することが懸念されたが、anammox活性に影響を及ぼすようなNO₂-Nの蓄積はみられなかった。そのため、さらに、流入水中のNH₄-N濃度を50 mg/Lずつ段階的に上昇させ、運転開始から50日目から62日目までは、流入NH₄-N濃度を400 mg/Lに高めた。

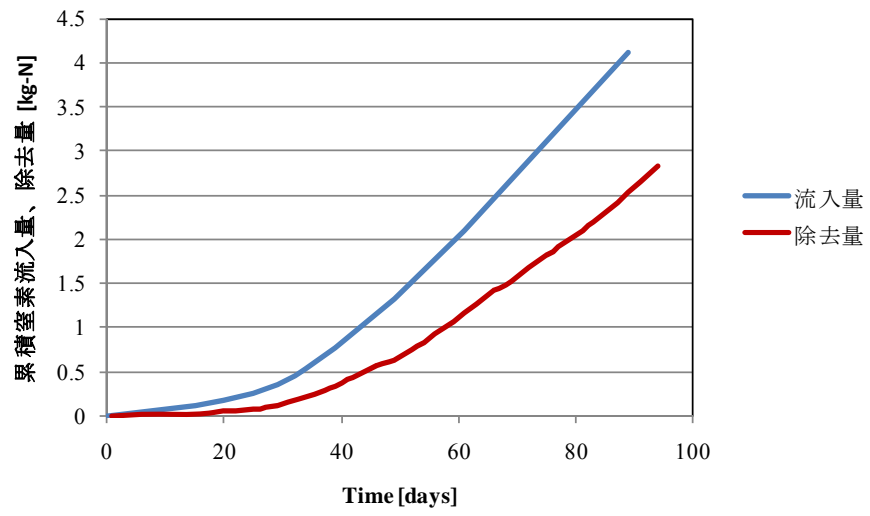


図Ⅲ. 2. 8-57 NLR、NR、HRT経日化 (a)、各態窒素及び除去率の経日変化 (b)、FA濃度及びNPRの経日変化 (c)

図Ⅲ. 2. 8-58に累積窒素流入量及び除去量の経日変化を示す。運転開始から63日目、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度を450 mg/Lまで高め、累積窒素除去量が1.3 kg-Nに達したあたりからグラニューク化した汚泥によりリアクタの壁面と微生物担体との間に目詰まりが生じた。その写真を図Ⅲ. 2. 8-59に示す。目詰まりの発生により、NLRにともない上昇してきたNRRの上昇が停滞した。NRRの停滞は、目詰まりによる旋回流の流路が確保されていなかったことにより実質的なHRTが減少したこと、基質と微生物の接触効率が低下したためであると考えられる。この目詰まりを解消するために、外側の微生物担体固定フレームを上方に10 cm引き上げ、そこから自由落下させる操作を3回繰り返して、目詰まりを解消した。その際に剥離した汚泥を基質とともに3.0 L引き抜いた。このとき、引き抜いた汚泥量は14.3 g-SS、11.5 g-VSSであった。回収できなかった残りの剥離汚泥は、微生物担体に再付着させが、微生物担体に付着せず、流出口から流出した浮遊汚泥は余剰汚泥として回収した。回収された汚泥量は34.7g-SS、27.1g-VSSであった。この汚泥引き抜き後、窒素除去率は80%を超え、NRRも0.75 kg/m³/dayと高くなり除去効率が向上した。これは、目詰まりが解消されたことにより、実質的なHRTが解消前より解消後の方が長くなったことや、リアクタ内の旋回流の流路が確保され、基質と微生物の接触効率が増えたことによるものであると考えられる。

汚泥の引き抜き後、窒素除去率及びNRRが上昇したため、流入水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度を500 mg/Lとし、NLRを1.0 kg/m³/dayに設定し、運転を行った。NLRを上昇させた直後は、窒素除去率が70%を超え、実験期間中での最大NRR0.76 kg-N/m³/dayを達成した。しかし、その後、窒素除去率は60%まで低下した。これは、目詰まりを解消させた際に剥離した汚泥が微生物担体に固定化せず、汚泥が多く流出したためであると考えられる。このことから、リアクタ内における最適な汚泥保持量が存在し、その汚泥量を維持していくことが高効率のSNAPプロセスによる窒素除去につながると考えられる。

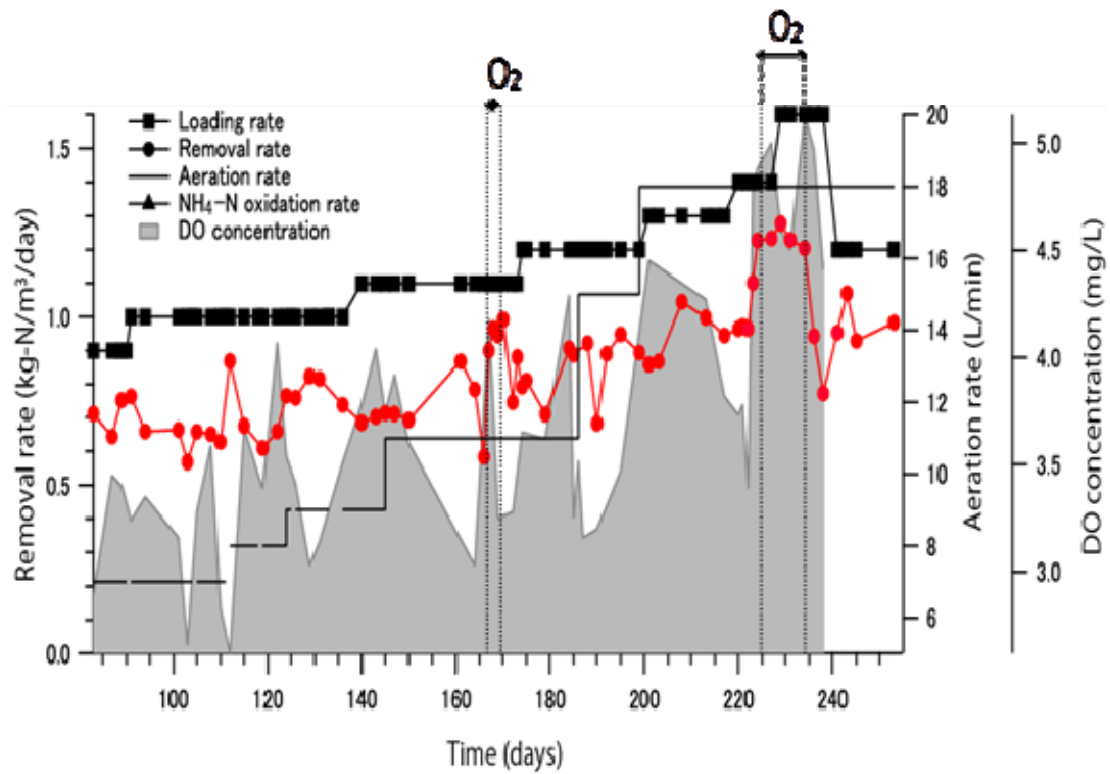
次に、曝気に加えて純酸素によるバブリングを行うことでDO濃度を短時間で大きく上昇させその影響を検討した。その結果、純酸素によるバブリングを加えた167日から170日目までと223日目から234日目までにかけては、DO濃度と共にNRRも大きく上昇した。特に、223日目からの純酸素によるバブリング時には、前日のNRRが上昇し純酸素供給の影響が顕著に現れた。最大の脱窒速度は1.27kg-N/m³/dを確認し、目標値(1.25 kg-N/m³/d)を満足する結果を得た(図Ⅲ. 2. 8-60)。



図Ⅲ. 2. 8-58 累積窒素流入量及び除去量の経日変化



図Ⅲ. 2. 8-59 目詰まり時の様子



図Ⅲ. 2. 8-60 窒素負荷および脱窒速度の経日変化

4) 結論

アナモックス菌と硝化菌を同一槽内で維持し、かつ、より簡易なシステムとして生物膜を利用した1槽型アナモックスシステムを開発した。有効性を確認するため、容積80Lのベンチプラント試験装置を用いて処理性能を確認した結果、その基本性能の明確化することができた。最大の脱窒速度は $1.27\text{kg-N/m}^3/\text{d}$ を確認し、目標値 ($1.25\text{ kg-N/m}^3/\text{d}$) を達成した。

2.8.2 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

最終目標『従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、排水に含まれる窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として 50%以上削減する』を達成するため、研究開発項目(a)～(g)の7つの詳細項目を挙げ、各項目について自主目標を制定している。各研究項目およびその成果について表Ⅲ.2.8-11 に示す。各項目の目標については全て達成している。これらの結果から、低水温で処理できるアナモックス菌の利用が可能になり、かつ産業排水で活用できる見通しを得た。本システムを適用することで、窒素除去に係わるエネルギーを 56%削減できることから、その適用拡大が十分に期待できる。

なお、弊社では、産業排水処理に向けたアナモックスシステムの適用を行い、1号機の納入に至っている。

表Ⅲ.2.8-11 自主目標と研究成果の達成度

目 標	研究開発成果	達成度
(4) 高効率難分解性物質分解技術の開発 従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、排水に含まれる窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として 50%以上削減する（出典：基本計画最終目標）	窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として 56%削減できる見通しを得た。	達成
(a)-1 「新機能微生物の培養・維持」 培養量として、1日 1g 以上	新機能微生物であるアナモックス菌を連続的に培養できることを確認し、目標とする 1.0g/d 以上のアナモックス菌が培養できることを立証。	達成
(a)-1b 「中温型アナモックス菌の超大量培養」 1m ³ 以上の規模での大量培養	2.5m ³ 規模のアナモックス菌培養装置を用いて、大量培養に成功し、再現性も確認した。	達成
(a)-2 「低温型アナモックス菌の集積培養」 新種アナモックス菌の集積培養	至適水温が 30℃以下の低水温で活性を有する新種アナモックス菌の集積培養に成功	達成
(b) 「アナモックス菌の固定化技術の開発」 中温アナモックス菌の固定化技術の明確化	ポリエチレングリコール系のゲルにアナモックス菌を固定化し、担体を得ることができた。	達成
(b)-2 「低温菌の固定化担体の開発」 低温アナモックス菌の固定化技術の明確化	低水温型アナモックス菌の固定化担体の製作に成功し、基本性能を確認。	達成
(c) 「亜硝酸型硝化技術」 亜硝酸型硝化性能の安定維持。	アンモニアを亜硝酸に酸化する亜硝酸型硝化性能を 160 日以上安定維持できることを確認。	達成

<p>(d) 「反応阻害要因の解明 不安定化要因の明確化</p>	<p>ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、アルミニウムの許容範囲は 2mg/L 程度。適正濃度範囲を明確化。</p>	<p>達成</p>
<p>(e) 「低水温対応型アノモックスシステムの開発」 低水温（15～20℃）での安定処理 処理速度が従来法の 10 倍以上 除去速度 1.2 kg-N/m³/d 以上（20℃）</p>	<p>①ラボ：水温 20℃で 1.0kg-N/m³/d 以上、水温 15℃で 0.7 kg-N/m³/d 以上の従来法の 10 倍以上の処理速度を安定して得た。 ②実証：実排水を用いた実証試験に成功。立上げ、低水温試験、温度変動試験のいずれの条件においても安定運転を確認し、目標値を達成。</p>	<p>達成 達成</p>
<p>(e)-2 エネルギー評価 プロセス全体として 50%以上削減</p>	<p>窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として 56%削減できる試算を得た。</p>	<p>達成</p>
<p>(f)-1 「16S rRNA 遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析」 遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析</p>	<p>(a)-2 にて培養したアノモックス菌には、新しい微生物群であることを解明。硝化細菌とアノモックス菌を特性遺伝子量から定量することに成功。</p>	<p>達成</p>
<p>(f)-2 「FISH法に基づく微生物相の空間分布解析」 微生物の可視化</p>	<p>特性遺伝子を染色することで、硝化菌とアノモックス菌を別々に染色し、可視化することに成功した。</p>	<p>達成</p>
<p>(g) -1 「担体利用型 1 槽型アノモックスシステムの検討」 基本性能の明確化</p>	<p>①ラボ：硝化担体とアノモックス担体を同一好気槽内で活用し、その基本性能を明らかにした。<u>最大脱窒速度 1.4kg-N/m³/d を確認した。</u> ②ベンチ：30L 規模の装置で低水温試験を実施。<u>脱窒速度 0.4 kg-N/m³/d 以上の安定性能を確認。</u> ③実証：10m³ の実証試験装置を用いて、<u>実排水の連続通水処理試験を実施。平均脱窒速度 1.1 kg-N/m³/d を得た。</u></p>	<p>達成 達成 達成</p>
<p>(g) -2 「生物膜型 1 槽型アノモックスシステムの検討」 基本性能の明確化 脱窒速度 1.25kg/m³/d 以上</p>	<p><u>生物膜を利用した 1 槽型アノモックスシステムを開発し、基本性能を明らかにした。容積 80L のベンチプラント試験装置にて脱窒速度 1.27kg/m³/d を達成。</u></p>	<p>達成</p>

(2) 成果の意義

排水処理における省エネルギー化が主な観点であるが、新機能微生物を利用することは世界でも例が少ないものであり、学術的な観点からも重要な知見を得ている。排水処理の観点からは、曝気エネルギーが半減できる画期的な方法を示すことができるばかりでなく、高速処理により省スペース化が図れる見通しを得た。また、従来よりも低水温条件での処理が可能であることを示し、様々な産業排水に適用できる可能性を示した。これらの成果は、市場のニーズである省エネルギー化、省スペース化、低水温化を満た

すものであり、成果の意義は大きいと考える。

また、学術的観点から本研究の成果を考えると、わが国の環境中から未利用の有用微生物が存在していること、そして、その利用の可能性を示すことができた。さらに、その手法を学会発表等を通して普及活動を行っており、今後、さらなる生物資源の利用が進むと考えられる。生物の多様性および生物資源の利用という観点からも貴重なデータを提示することができたと考える。さらに、本事業成果により、アナモックス細菌を用いた窒素除去システムが、民間工場排水へ適用できることが実証された。これらの成果を基に、弊社では拡販を行い、25年度に包括固定化技術を用いたアナモックスシステムとしては、世界初となる窒素除去システムの実機を納入した。

(3) 知的財産権等の取得

今まで検討されていなかった、新機能微生物に対する重金属類の影響評価を行い、新しい知見を得ている。この適正濃度範囲について特許出願を行っている。

また、窒素処理方法に関する特許出願も行っている。従来法では、硝化反応と脱窒反応とは別槽で行うものであったが、これらを同一槽で行う新システムを研究開発項目(g)で行っており、運転方法に関する出願を終えている。(表Ⅲ.2.8-7 参照) 海外進出を視野に入れ、海外出願も3件おこなっている。

(4) 成果の普及

得られた研究成果の普及活動については、積極的に行っている。迅速に普及する観点から、学会発表(口頭発表)を33件と多くの件数を行った。また、国際学会にも参加し、国内外への普及を行っている。(表Ⅲ.2.8-12 参照)

なお、知的財産権を取得する項目は、適切にその手続きを行った後、成果の普及を行っている。

さらに、論文投稿も積極的に行っており、国内のみならず国際学会誌への投稿を進めている。

表Ⅲ.2.8-12 特許、論文、外部発表等の件数(内訳)

区分 年度	特許出願			論文		その他外部発表 (プレス発表等)
	国内	外国	PCT※出願	査読付き	その他	
2009年度	0件	0件	0件	0件	0件	5件
2010年度	1件	0件	0件	0件	0件	9件
2011年度	1件	0件	0件	1件	1件	7件
2012年度	1件	2件	0件	1件	1件	3件
2013年度	1件	1件	0件	3件	0件	9件

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

IV. 実用化、事業化に向けての見通し及び取り組みについて

1. 実用化、事業化に向けての見通し及び取り組みについて

1) 革新的膜分離技術の開発

1.1 RO 膜の開発

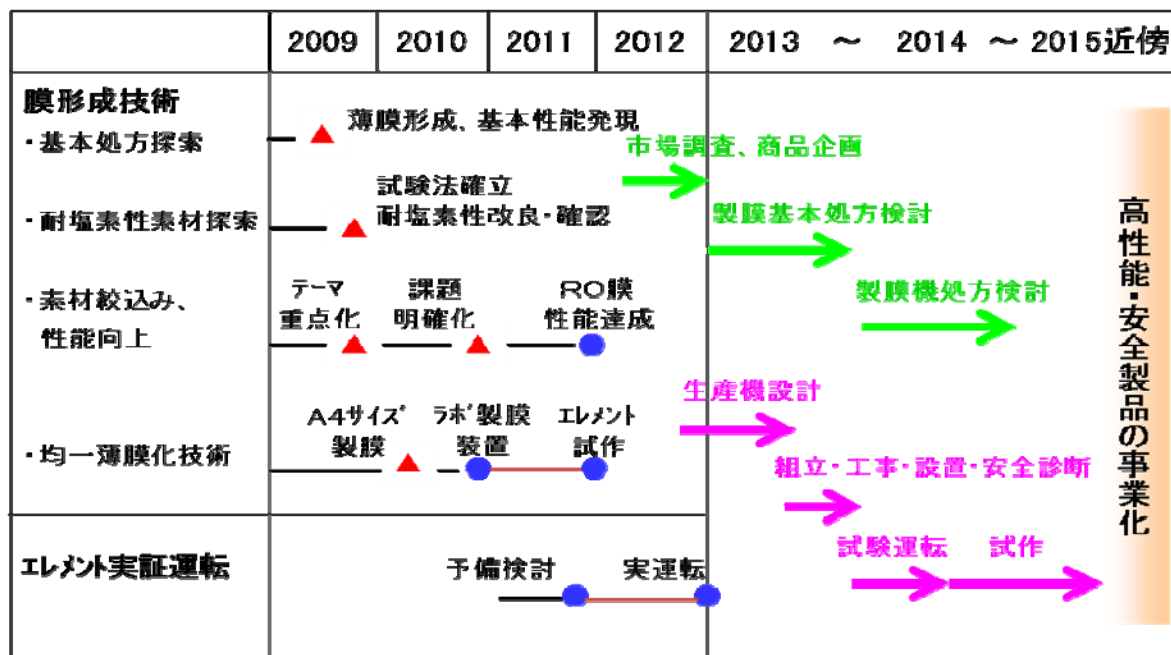
今後、最終目標である、従来法に比べ、処理性能を維持・向上し、膜透過加圧エネルギー等をプロセス全体として 50%以上削減することを達成し、実用化を進めていくには、表IV. 1. 1-1 に掲げるような課題がある。すなわち、さらに膜性能を高め幅広いニーズに対応可能とすること（課題 1）、生産技術を確立していくこと（課題 2）、運転実績を蓄積していくこと（課題 3）、である。

表IV. 1. 1-1 目標を達成するための課題と解決の道筋

	課題	解決の道筋
1	さらに膜性能を高め、幅広いニーズに対応可能とする	1) 重合系、分子設計の精査により、さらに精密に孔径制御していく。 2) 薄膜化技術を深化し、さらに透水性を高めていく
2	生産技術の確立	社内外の協力の下、製膜工程の大型製膜機への適応を進め、低コストの生産プロセスを確立していく。
3	運転実績の蓄積	1) お客様のニーズにもとづいて、広く本技術の試験運転による求評を進めていく。 2) 評価のフィードバックをもとにさらに改良を進め、信頼性を高めていく。

課題 1 については、重合系、分子設計の精査による精密孔径制御と薄膜化の深化により除去性能および透水性能をさらに高めて実現していく。課題 2 については、社内関係部署や外部業者に広く協力を求め、製膜工程を大型製膜機へ適応可能としていくとともに、さらに高速、省エネルギーのプロセスとすることで低コスト化していく。課題 3 については、お客様のニーズにもとづいてパイロット試験を進め、得られた評価のフィードバックによりさらに膜、運転プロセスを改良し、信頼の蓄積に努めていく。

以上の課題を踏まえたものづくりに対し、図IV. 1. 1-1 に示すスケジュールで進めていく。すなわち、i) 市場性調査により、市場ニーズに沿った商品企画を実施、ii) 商品企画を満たす製膜基本処方を社内技術部署の協力の下確立、iii) 並行して、生産機の設計・製作・設置を進め、得られた製膜基本処方による試作により製膜機処方を確立する。さらに、社内外でのパイロット試験を通じてプロセス技術の確立を進めていく。



図IV. 1. 1-1 実用化へ向けたスケジュール

現在の耐塩素性膜の市場性につき、例えば、中国では近年の急激な工業化、排水基準の厳格化、第12次5ヶ年計画における下水再利用率の増大等に伴って下水処理量が急拡大しており、特に北部の工業地域における需要が高まっている。下水処理排水には比較的高濃度の塩素が含まれるケースが多く、耐塩素性に大きなニーズがある。一方、家庭用上水市場として、人口の多い南部、沿岸部で大きな需要があり、さらなる省エネルギー化、低コスト化を進めることで、市場における優位性を高めることができる。

米国でも同様に下水再利用用途で大きな市場が見込まれる。とくにカリフォルニア州のように慢性的な水不足の問題を抱える地域では下水再利用率増大への動きが活発であり、大きな伸びが予測される。家庭用上水においても北米を中心に非常に大きな市場がある。この市場では、99.99% (log 4) の高ウイルス除去性が求められる傾向にある。log 4のウイルス除去性の達成には欠点発生率を極めて低くすることが必要である。

さらに期待できる市場として、主に雨水によって最終処分場等から浸出する汚水の処理が挙げられる。これらの汚水処理はまだ市場としては潜在的だが、高濃度の塩や有機成分、有害成分が含まれることが多いため、今後膜による処理の需要が高まる可能性がある。この処理にはとくに有機成分等の除去のため、従来法では多くの工程を経る必要があったが、耐塩素性RO膜によって塩素添加による運転が可能となれば大幅に工程が短縮され、結果として大きな省エネ化が期待できる。

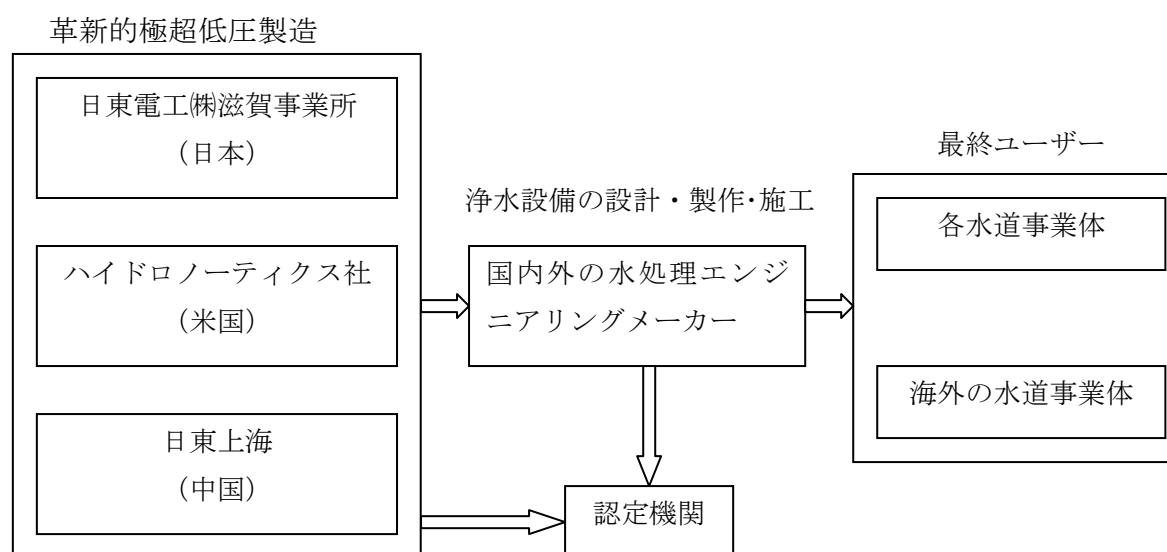
1.2 NF膜の開発

(1) 研究開発成果の実用化の見込み

革新的極超低圧NF膜の主な市場としては浄水用途である。我が国の水道の普及率は97%を越えている。しかし、水源の水質の悪化は進行している。たとえば、水源の富栄養化に伴うかび臭の発生、塩素消毒による消毒副生成物の生成、微量のマイクロポリユータントである農薬や薬理活性物質、環境ホルモンなどがあり、近い将来現行の施設では継続的に安全な水を供給できない状況になると考える。NF膜はこのような溶解性物質を除去できる性能を有しているため高度浄水技術として利用されることが見込まれる。

(2) 実用化のための取り組み

日東電工では水処理設備の製作・販売を行っていないために、本研究開発される革新的極超低圧NF膜は当社から国内外の水処理エンジニアリングメーカーを経由で最終ユーザー(各水道事業体等)に納入される。また、国内の水道に使用されるために認定を取得する必要がある。



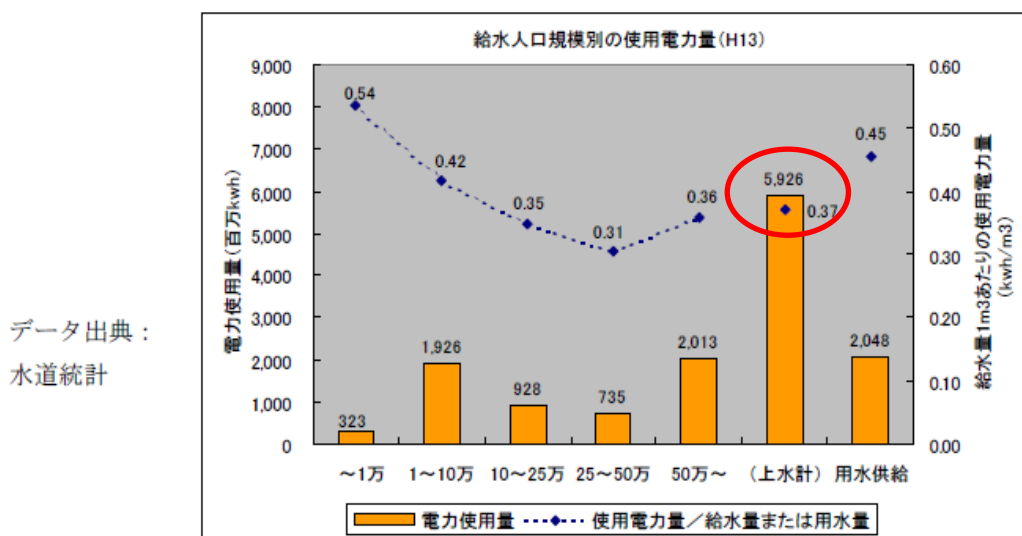
図IV. 1. 2-1 実用化へのスキーム図

革新的極超低圧NF膜の製造は最終的には日東電工(株)滋賀事業所、ハイドロノーティクス社(米国)と日東上海(中国)の3ヶ所の生産拠点で製造を行なう予定である。

販売については国内外合せて20ヶ所の販売拠点から水処理エンジニアリングメーカーを通して最終ユーザーに納入される。(図IV. 1. 2-1)

(3)我が国の経済再生への貢献

現在の水道全体（1956 事業体）における給水量 1 m³ 当りの使用電力量は、図 IV.1.2-2 に示すように上水全体で 0.37kWh/m³ である。NF 膜がいかに高性能であっても造水のために使用する電力が現行設備よりも高いと、ランニングコスト（水道料金）に影響するだけでなく CO₂ の排出量も増加する。革新的極超低圧NF 膜の造水の電力使用量を現行のNF 膜よりも半減することは、高度処理技術であるNF 膜法の導入を円滑にし、老朽化している設備の更新への活性化が期待できる。



図IV.1.2-2 給水量当りの使用電力量

実際に現在の一般的なNF 膜の造水量に対しての使用電力量のシミュレーションを行い最終目標としての操作圧力が半減できる革新的極超低圧NF 膜との比較を、表 IV.1.2-1 に行なった。ただし、取水と配水のための使用電力量は含んでいない。

表IV.1.2-1 NF 膜による造水量に対しての使用電力量のシミュレーション

	m ³ 当りの使用電力量 (kWh/m ³)
前処理(砂濾過)+現行NF 膜	0.46*
前処理(砂濾過)+革新的極超低圧	0.23

* (シミュレーション条件) 造水量：3456m³/日，回収率：75%，砂濾過の 1m³ 当りの消費電力：0.13kWh/m³

以上の結果から革新的極超低圧NF 膜が実用化できれば、既設の浄水設備に対して大幅な使用電力量の低減が可能になり、老朽化した施設の更新や新規設備導入時にNF 膜が導入しやすくなり、安全な水の確保と経済の再生につながると予想される。

(4)実用化するための課題

表IV. 1. 2-2 各グループの連携

項目	現状		中間期到達レベル		最終目標	
	エネルギー消費量	ベース	エネルギー消費量	ベース	エネルギー消費量	ベース
平膜	0. 2Kwh/m3	現行NTR-729HF (1.7? /m ³ /d at 1MPa)	0. 15Kwh/m3 (-25%)	開発膜 (2.3 ? /m ³ /d at 1MPa)	0. 1Kwh/m3 (-50%)	開発膜 (3.4m ³ /d at 1MPa)
エレメント	0. 33Kwh/m3	NTR-729HF-S2 (2.0? /d at 1Ele)	0. 26Kwh/m3 (-48%)	開発膜 S2 (3.8m ³ /d at 1Ele)	0. 17Kwh/m3 (-50%)	開発膜 S2 (4m ³ /d at 1Ele)
備考	Total 0. 46 K wh/m3 造水量3456m ³ /dプラ ント想定		Total 0. 37Kwh /m ³ (-20%)		Total 0. 23Kwh /m ³ (-50%)	

* 操作圧力での換算数字です。

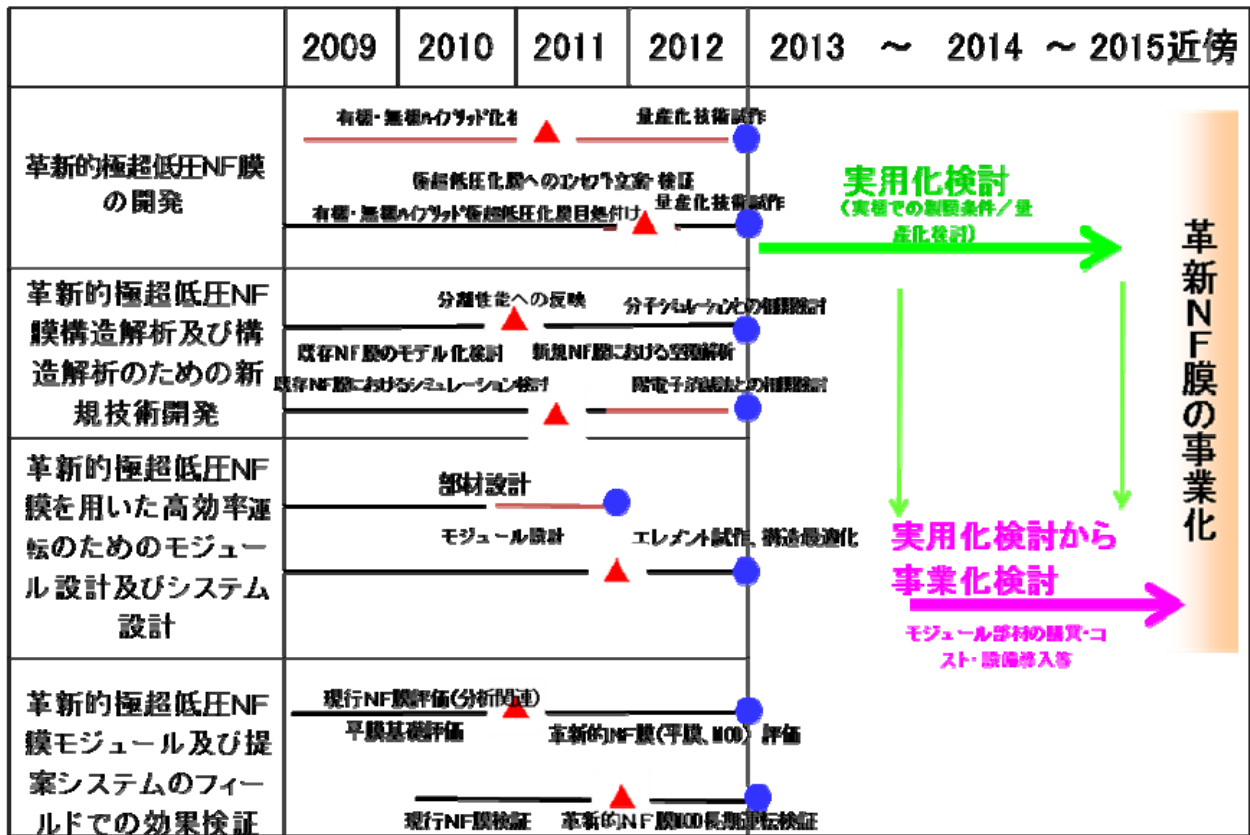
青字: 進捗状況

赤字: 今後の検討目標

今回現行NFに対し、新規極超低压NF膜はモジュールレベルで50%以上の省電力化を達成したが、これにより施設の大幅な使用電力量の低減が可能となり、将来的な水道事業のみならず家庭用浄水器用やその他の水処理分野への省エネ化推進に貢献できると期待される。

(5) 事業化までのシナリオ

事業化までの全体計画を図IV.1.2-3に示す。



図IV.1.2-3 事業化までの全体計画

1.3 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発

陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発においては最終目標である、陽電子消滅法によるナノ細孔の高信頼性計測の技術開発を達成すると共に、0.5 nmから10 nmのナノ細孔評価のための低速陽電子消滅法の校正技術基準を確立した。今後はISOやJISなどを視野に入れた規格化のための技術開発を推進する。また、RO膜及び、NF膜の分離性能の測定方法を統一することによって、RO膜、NF膜の膜性能評価方法の基準化を目指す。なお、市販されているRO膜、NF膜の測定だけでなく、本プロジェクトで開発されたRO膜、NF膜についても、評価を行う予定である。このことにより、本プロジェクトで開発された革新的な分離膜を評価し、他の分離膜と比較することにより、日本企業の技術的な優位性が明らかになると考えられる。

以下にサブテーマ毎の実用化までの見通しについて記述する。

(1)陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発

本サブテーマでは、低速陽電子寿命測定のためのバックグラウンド補正用基準試料の開発を行うとともに、分離活性層中の細孔解析のための測定条件を最適化することにより、世界で初めて陽電子寿命の相対値で10%以下、かつ、照射エネルギーで0.2 keV以下の精度での、信頼性の高い、高分子系分離膜中の10 nmよりも小さい細孔計測技術を確立した。陽電子消滅法によるRO膜およびNF膜といった高分子系分離膜の細孔評価方法の校正技術基準はこれまでにない細孔評価手法の標準技術基盤を提供することができ、分離膜の研究開発分野での細孔評価技術の活用が可能となる。従来は分離膜中の細孔評価のための陽電子寿命測定のISO規格などの標準は存在せず、膜開発技術者にとって初めて同測定方法を利用する際の大きなハードルとなっていた。本プロジェクトで確立する校正技術基準に基づいた標準規格の制定により、専門外技術者への陽電子寿命測定法の普及促進が期待できる。今後は、国際標準へと実用展開するために必要な要素技術開発を継続すると共に、実際の測定規格として広く普及させるための標準化作業を開始する。

本プロジェクトでは、水処理用分離膜の機能発現の解析および高機能化の実証を行うため、陽電子消滅寿命測定法による細孔の計測技術を開発するとともに、標準化に向けてRO膜及びNF膜の性能評価手法を検討することを目的としており、本サブテーマではそのために以下の数値目標を設定した。

- ・分離膜中の0.5 nmから10 nmのナノ細孔への陽電子消滅法の適用

本数値目標を達成するための技術開発および関連の標準化作業において想定される課題および対応策を以下に述べる。

●技術開発に関する課題及びその解決状況

平成22年度までにRO膜中の1.0 nmよりも小さい細孔の計測方法に関する校正技術基準を確立した。しかし、同校正基準が適用可能な陽電子寿命よりも領域の広い測定を必要とする、細孔径がRO膜などに比べて大きい(1.0 nm以上)分離膜中の細孔構

造解析には、本校正基準はそのままでは応用できない。そのため、陽電子消滅寿命時間分布データの測定時間軸を 200 ns 以上の帯域まで拡張した寿命計測技術を平成 23 年度末までに開発した。その結果、分離活性層の、より大きい細孔を評価するための校正技術基準を確立し、平成 24 年度末までに最終目標である、10 nm までのナノ細孔評価への適用を実現した。

●標準化に関する課題及びその解決状況

国際標準化をめざすためには、本プロジェクトで作成した測定規格について、広く関連産業サイドのコンセンサスを得ていることが前提となる。そのために、有識者、開発関係者による標準化諮問委員会等を設置の上、本プロジェクトで作成した標準規格としての校正技術基準書について、適用範囲や技術内容の妥当性を検討し、課題を明らかにする。そして、妥当性評価の結果を受け、平成 24 年度において、付加的な技術開発を行うとともに、ユーザーのための実証試験研究を本プロジェクトで主体的に実施した。そのために、専門外研究者でも利用可能な、高度な技術を必要としない、かつ、信頼性の高い、分離膜の細孔計測に適した Na-22 放射性同位元素を陽電子源とした小型陽電子ビーム細孔測定装置を整備することにより各種分離膜の細孔評価に対する実証試験を実施し、校正技術基準の妥当性を確保した上で、最終年度までに標準化に資する同装置のための膜評価用マニュアルを整備した。

(2)分離膜における細孔と分離性能との相関

現時点では、本サブテーマ単独のアウトプットに基づく標準化に向けた実用化作業についての計画は想定していない。

しかし、「(1) 陽電子消滅法による分離膜中の細孔計測技術の開発」において、分離膜性能を制御する細孔構造の評価方法について標準化を目指す上では、信頼性の高い分離膜評価指標に基づいた脱塩率などの膜性能データによる裏付けが必要であるため、以下の最終目標を設定した。

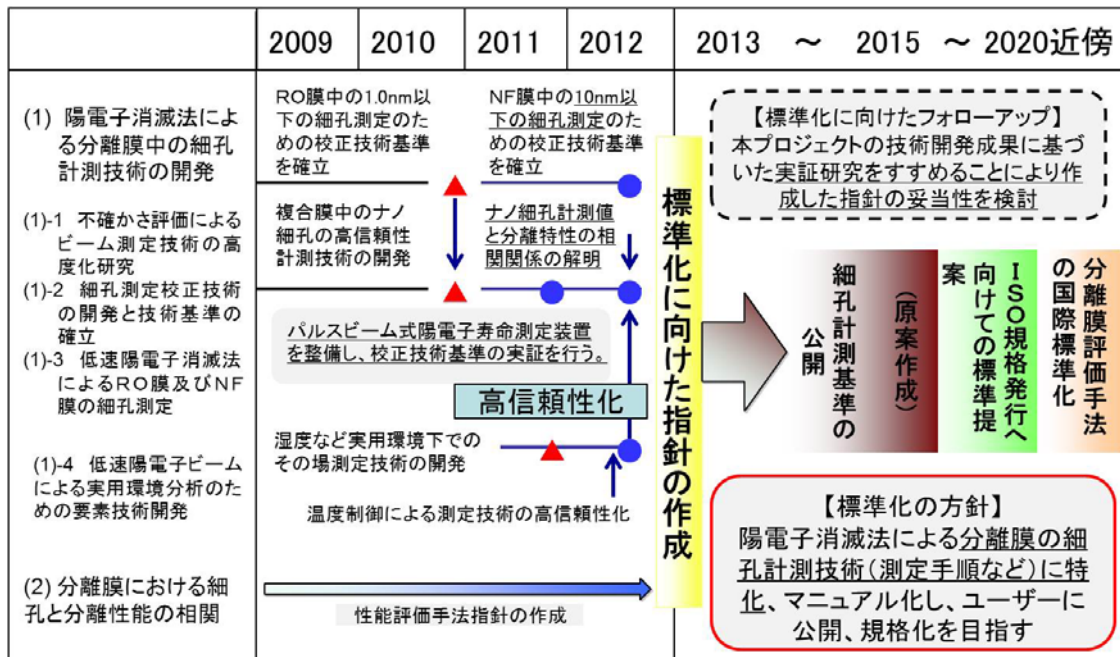
- ・陽電子消滅法によるナノ細孔計測値と分離特性の相関関係の解明

本目標を達成するために統一的な RO 膜及び NF 膜の性能試験手順の確立し、さらに、基準分離膜試料を利用した陽電子消滅法による細孔測定と、確立した手順による分離性能の評価測定を行うことにより、相関関係を明らかにした。

(3)RO膜及びNF膜の性能試験方法に関する標準化に向けての試験研究

最終目標である「陽電子消滅法によるナノ細孔計測値と分離特性の相関関係の解明」を達成するために、分離膜性能の高信頼性測定が必要不可欠である。しかし、現状では、分離性能を決定するための詳細な測定手法（例えば、溶質と濃度等）は確立していない。本サブテーマでは、分離膜性能測定の諸条件を検討し、統一的かつ信頼性の高い分離膜の性能評価指標を明らかにし、企業などからの標準化ニーズにも対応可能な、RO 膜及び NF 膜の性能試験方法に関する指針を作成した。

事業化までの全体計画を図IV. 1. 3-1 に示す。



図IV. 1. 3-1 事業化までの全体計画

2) 省エネ型膜分離活性汚泥法技術の開発

1.4 担体添加型MBRシステムの開発

(1) 成果の実用化可能性

今後、最終目標である、「従来法に比べ、処理性能を維持・向上し、膜洗浄の散気動力等の低減によりシステム全体の動力を30%以上削減する」ことを達成し、実用化を進めていくには、表IV.1.4-1に掲げる課題がある。すなわち、担体添加型MBRシステムの開発と設計基準理論構築（課題1）、処理水安全性の検討（課題2）、パイロットプラントによる担体添加型MBRシステムの実証（課題3）、低ファウリング膜の耐久性・汚泥ろ過性の長期評価を実施すること（課題4）、低ファウリング膜の大量生産技術・生産条件を確立すること（課題5）である。

表IV.1.4-1 課題と解決の道筋

	課題	解決の道筋
1	担体添加型MBRシステムの開発と設計基準理論構築	a) 小型ろ過実験装置とベンチスケール装置(処理規模 3m ³ /日)による基礎検討 b) 処理水の安全性検討 c) 流体シミュレーション等による解析も活用した膜ユニットの開発 a)b)c)により当該技術課題の解決をはかり、システムと設計基準理論の構築を行った。
2	処理水安全性の検討	処理システム全体としてのウイルス阻止性能を評価のベンチスケール装置とパイロット装置を用いた試験運転による評価を行った。
3	パイロットプラントによる担体添加型MBRシステムの実証	パイロットプラント(処理規模 30m ³ /日)による実下水処理実証試験を実施した。
4	低ファウリング膜の耐久性・汚泥ろ過性の長期評価	パイロットプラント(処理規模 30m ³ /日)において実施する担体添加MBRシステムの実証試験の一環として進めた。
5	低ファウリング膜の大量生産技術・生産条件の確立	a) ベンチ製膜機を用いた生産技術検討/試作、 b) 生産機を用いた長尺検討/試作 a)、b)によって、現行MBR用膜と高耐久性 PVDF 平膜との大量生産技術の相違を明確化した。

課題1については、小型ろ過実験装置とベンチスケール装置（処理規模 3m³/日）による基礎検討、及び流体シミュレーション等による解析も活用した膜ユニットの開発により当該課題の解決を実施した。課題2については、平成23年度にベンチスケール装置

を用いて当初の工程を完了した。課題3については、パイロットプラント（処理規模 30 m³/日）による実下水処理実証試験を実施した。課題3に対しては、平成23年度から平成24年度にかけて、処理規模 30 m³/日のパイロットプラントにおいて実施する担体添加MBRシステムの実証試験の一環として進めた。課題5に対しては、ベンチ製膜機を用いた生産技術検討／試作、さらには生産機を用いた長尺検討／試作を実施することにより、現行MBR用膜と高耐久性PVDF平膜との大量生産技術の相違を明確化し、生産条件を確立した。

平成25年2月の本プロジェクト終了時点では、当該プロジェクトで開発した新型の膜面洗浄散気管、膜面洗浄散気制御方法、担体の添加等により、処理水 1 m³ あたりのシステム動力を 0.3~0.33 kWh に大幅に低減できる評価結果を得、目標値を大きく上回る結果を得た。また、本プロジェクトでは、前記膜面洗浄散気管に加え、膜モジュール構造や反応槽の構造に関する実験とCFDによる解析から、実機設計に必用な基準、設計式を得ており、これらのツールを活用することも含めて、本担体添加型MBRシステムの実用化の目処は概ね得られたと考える。事業レベルでの実用化検証にあたっては、本システム提案の受入顧客先（大規模下水処理場）での共同実証等が必要と考えられ、プロジェクト終了後から現時点に至るまで顧客調査と提案活動継続している。

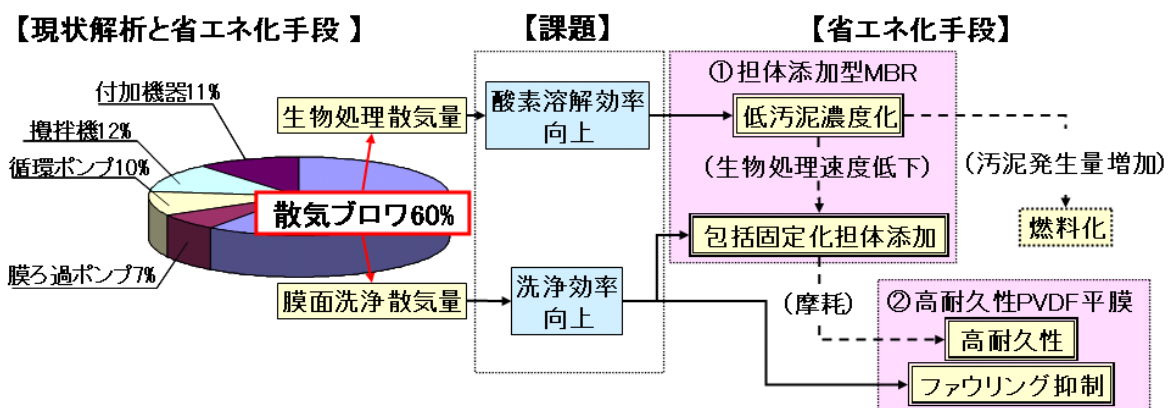
(2) 事業化までのシナリオ

図IV.1.4-1に、処理規模が日量 20,000m³/日程度のMBRを採用している海外某下水処理場をモデルとした場合のMBRシステム処理動力の現状解析結果を示す。この図に示されているように、MBRシステム全体の動力の内、膜面洗浄と生物処理用の散気に係わる動力が60%を占めている。従って、MBRを用いて、中大規模の下水・産業排水処理をするためには、散気ブロウ（散気）量を低減し、システム全体の省エネ化を達成しなければならないことは自明であり、ユーザーのニーズが高い。よって、本研究開発が提案するMBRシステムが実現する場合、当該動力を50%削減、即ちシステム全体動力の30%を削減できることから、当該動力削減を最大のセールスポイントに据えることで該システムの中大規模処理場での優位性は高くなる。

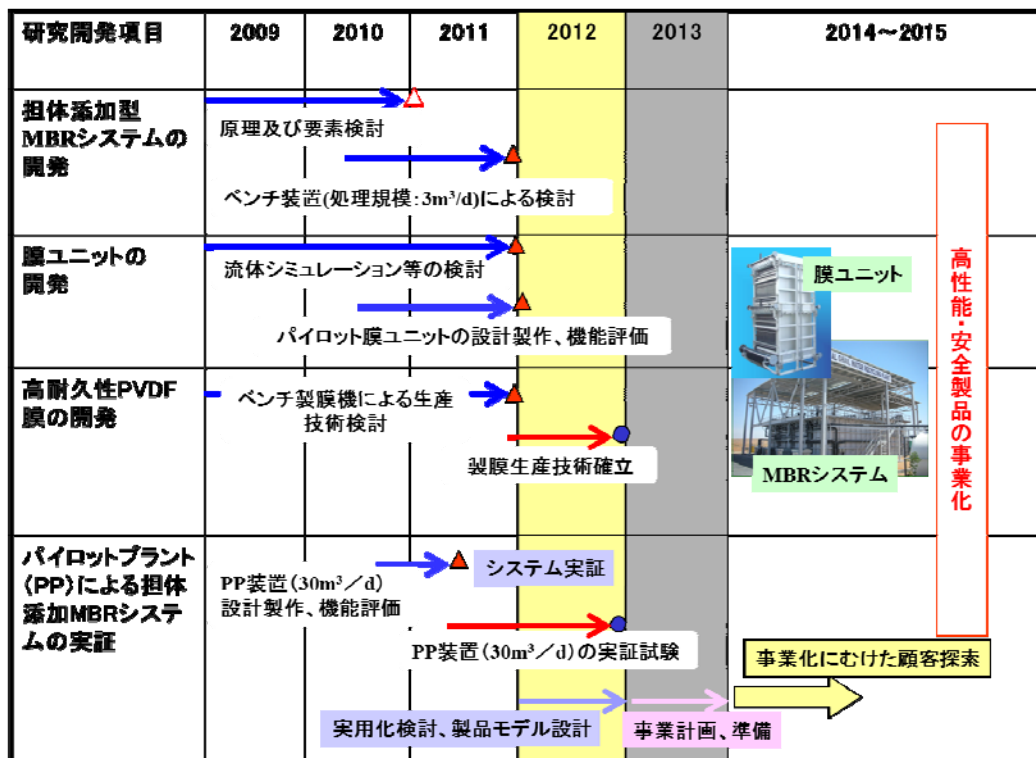
そこで、本開発提案型のMBRシステムについて、1.4(1)で述べた実用化を進めていく上での課題ならびにMBRに対するユーザーのニーズを踏まえ、図IV.1.4-2に示すスケジュールを進める。

前記の通り、本システム受け入れ先の顧客を様々な提案を通じて探索すると同時に、本プロジェクトで得られた、個別の要素技術（散気管、散気運転制御手法、反応槽構造等）についても外部に提案をしており、事業化につなげる予定である。尚、現在弊社が委託されている、JST（(独)科学技術振興機構）のCREST研究タイプの内、

研究領域「持続可能な水利用を実現する革新的な技術とシステム」の研究題目「地域水資源利用システムを構築するための Integrated Intelligent Satellite System (I I S S) の適用」において開発中の、高MLSS濃度型MBR（但し、担体は添加しないタイプの MBR）の海外実証に、本プロジェクトで開発構築した新型膜面洗浄用散気管と、膜面洗浄運転制御手法を適用している。当該 J S T プロジェクトは小規模分散型の MBR を対象にしているが、該実証が出来た場合、本 N E D O プロジェクトがスコープとした中・大規模下水処理場向けの MBR だけでなく、本 N E D O プロジェクトで得られた個別要素技術に関しても、広く事業展開を図ることが出来る。



図IV. 1. 4-1 MBRシステムの動力分析



図IV.1.4-2 本MBRシステムの事業化工程

(3)波及効果

省エネMBRの開発により、中大規模の下水処理や産業排水の処理に必要な電力を低減することにより、①地球温暖化防止に貢献するとともに低減したエネルギーを他の産業に転用できる。②下水処理場の維持管理コストが低減でき、公共事業費の抑制効果が期待できる。

また、省エネMBRの普及が進み、適正な水再利用が推進されることにより水環境の健全性が回復し、災害発生時などのライフライン確保に役立つ。これにともない、水逼迫地域における農業用水や工業用水の確保に向けて制限が緩和され、地場産業の発展に大きく寄与する。

また、革新的な低ファウリング膜を開発することで、国内のみならず海外への展開が推進される。このため、MBR用膜や装置などの生産が拡大し、雇用や輸出の増加に大きく貢献することができる。

また、本研究開発では、システム動力の目標値を達成することができた一方で、散気の構造、制御方法、反応槽の構造最適化等の要素検討に関して多くの知見と成果を得ることができた。これらの成果の多くは、本担体添加型MBRシステム以外の、平膜型MBRシステムに適用が可能であり、波及効果は大きいと考えられる。また、C

F D (Computational Fluid Dynamics (数値流体シミュレーション)) を活用した、生物処理反応槽も含む反応槽設計や運転手法の検討により、多くの試作を減らして開発を効果的に行い、かつ本研究課題の解決に適用した。本C F Dの適用に関しては、従来のC F Dと流体力学的手法を用いるだけでなく、粘性液中の気泡の抗力係数モデル、担体の抗力係数モデルの構築等、本研究開発で幾つかの重要なC F D技術の構築を行うことができた。今後、これらの手法、技術成果を用いることによって、問題の解決や現象の解明だけでなく、効率的な設計が行えるようになる可能性が高い。また、広く水処理機器への幅広い適用と展開が期待される。

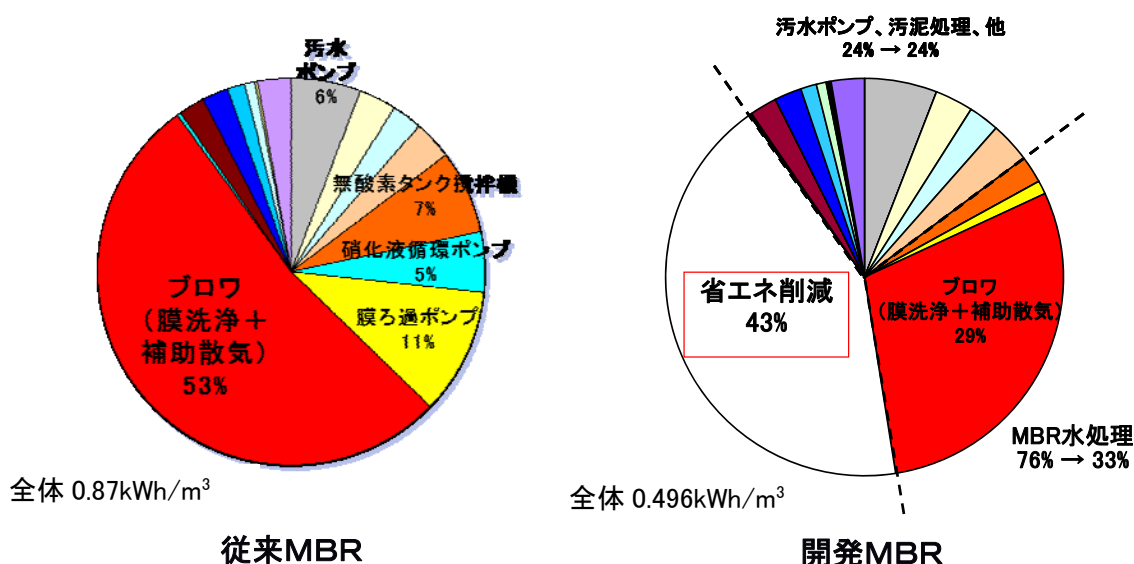
1.5 省エネ型MBR技術の開発

ここでは本研究開発項目における成果の実用化可能性、事業化までのシナリオ、波及効果について述べる。

(1) 成果の実用化可能性

本研究開発項目についてMBRシステムの消費エネルギー削減結果を図IV.1.5-1に示す。下水実証試験装置における試験結果に基づき、MBRシステム全体の消費電力量を試算した結果、従来比43%削減できることを確認した。今後は本事業において開発したMBR膜ユニット及びMBRシステムを速やかに市場導入していく予定である。

また、MBR技術の国際標準化についてはISO/TC282（水の再利用）に関する規格策定活動が本格化している。弊社では今後も国内MBR産業界と協調して企画案作成等の活動に積極的に参画していく予定である。



図IV.1.5-1 MBRシステム全体の消費電力量の削減効果

(2) 事業化までのシナリオ

開発したMBR膜ユニット及びMBRシステムの対象市場を図IV.1.5-2に示す。水需要の逼迫している中国等アジア・中東地域、水質規制強化や既設更新の需要が高い北米・欧州等地域に対して、本研究開発において開発した膜ユニット製品及び省エネ型MBRシステムを販売していく。

実用化に向けた具体的な取り組みとして、平成23年度に中国において膜ユニット製造及び下水EPC事業を行う合弁会社、及び下水、産廃向け膜ユニット販売事業を行う独資会社をそれぞれ設立し営業体制の構築、強化を図った。また平成24年度にはアジ

ア地域向けに新たに水処理エンジニアリング会社を設立し、アジア地域でのエンジニアリング事業展開を加速させるとともに、今後は北米でもエンジニアリング事業を開始する予定である。

また本事業の成果の一部として、平成 25 年 10 月に米国 Ohio 州において処理規模 15.9 万 m³/d 案件を膜ユニット販売として受注した。本案件は、完成すれば北米最大となる大型案件であり、コンパクト性を向上した開発膜ユニットが採用された。

弊社では今後、本事業における取り組み、成果をPRするとともに、開発した膜ユニット及び省エネ型MBRシステムの販売をより一層強化し、MBR市場シェアを30%以上に高めることを目指していく。

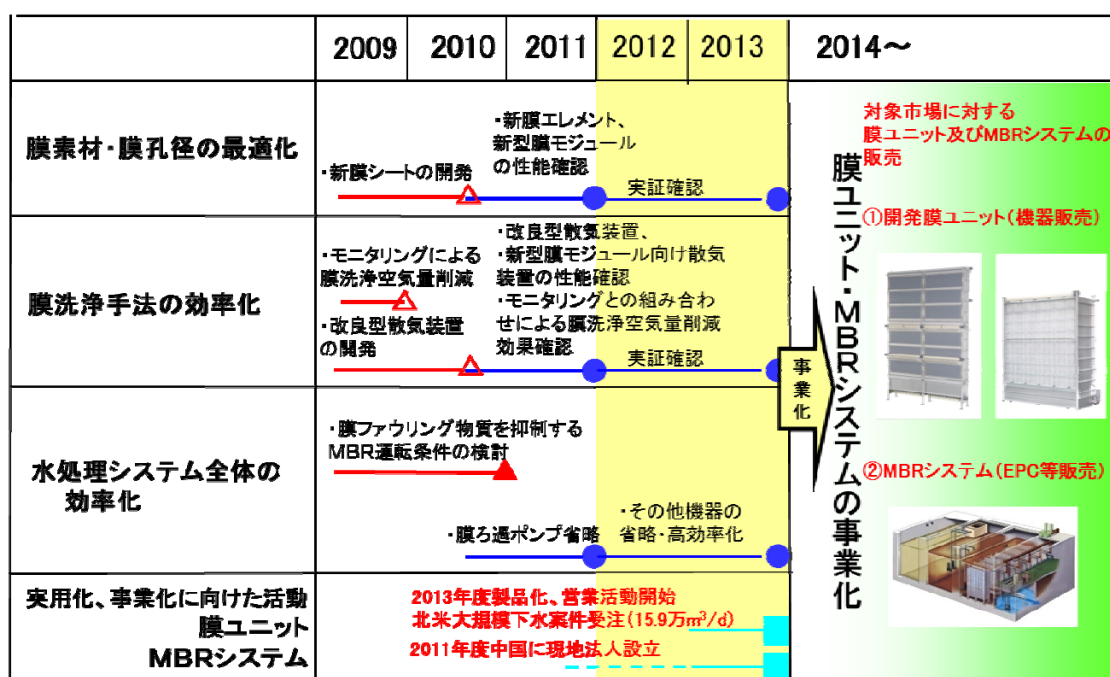


図 IV.1.5-2 開発したMBR膜ユニットおよびMBRシステムの事業化スケジュール

3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

1.6 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

1.6.1 抽出法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

1.6.1.1 含浸抽出法によるめっき液長寿命化技術

(1) 成果の実用化可能性

我が国の産業を支えている自動車部品や電気電子部品は、鋼よりも軽量で加工性が良くリサイクルし易いアルミニウムに代替されてきている。これらの無電解ニッケルめっき市場は、およそ 600-1200 億円と予測されている。

しかし、アルミニウムに施す無電解ニッケルめっきは、前処理に亜鉛置換処理を含み、亜鉛イオンがめっき液中に蓄積することで、通常めっき液に比べて著しく短命である。ミキサーセトラ装置を用いれば、亜鉛の選択的な除去により 5 倍の長寿命化を達成できるが、①大量の有機溶媒を使用すること、②溶媒とめっき液間の分離性が悪くめっき液に溶媒が混入すること、③装置が大型でありイニシャルコストが高いなどの課題があり、広く普及するには至っていない。

含浸樹脂はミキサーセトラ法の抱える課題を解決できうる技術であり、すでに、亜鉛吸着平衡に関わる基本パラメータを取得し、多量に共存するニッケルから亜鉛のみを選択的にかつ pH 調節を行うことなく除去できること、カラムを使用した吸着・溶離操作も容易であること、めっきの付き回りにも問題がないこと、亜鉛除去を行わない場合に比べて経済的優位性があることを明らかにしている。一方、実用化に向けた課題として、めっき液を含浸樹脂に送液すると含浸樹脂から亜鉛抽出剤が微量溶出することが挙げられる。これについては、ポストカラム法やコーティングなどの対策が考えられる。また、より実操業に近い条件で実験を行えば、熱力学的な観点から微量の溶出が抑制できることも期待できる。それゆえ、23年度はそのような検討を集中的に行っていく。含浸樹脂からの抽出剤の溶出をさらに抑制できれば、現状のミキサーセトラ法よりもさらに高い経済的優位性を獲得することとなり、実用化の可能性は高いと考える。

その後、23年度に含浸樹脂からの抽出剤の溶出を抑制する方法を開発した。従って、現状のミキサーセトラ法よりも含浸樹脂法は優位であったが、共同研究中のエマルションフロー法は、更に優位であることがわかった。そこで、エマルションフロー法を用いて、実用化を目指す。

(2) 事業化までのシナリオ

平成23年度までの委託事業により、含浸抽出法がミキサーセトラを用いた溶媒抽出法の課題を解決し、導入による経済的優位性が十分である試算が得られれば、24年度から2年間の共同研究事業によりプラント実証試験を行う計画である(図IV.1.6-1)。具体的にはプラント実証試験では委託研究で共同研究を行った産業技術総合研究所を指

導者・協力者とし、日本カニゼンのめっき加工工場に含浸樹脂を用いた亜鉛除去装置を導入する。実際アルミニウム加工製品に無電解ニッケルめっき処理を行っているめっき槽に装置を導入することでめっき液の長寿命化と、品質管理上の不良率を検討する。共同研究事業の成果として、めっき液が長寿命であり、めっきの品質に問題がなく、経済的にも優位であることが認められれば、めっき液の販売部門を通じてめっき顧客に含浸樹脂の提案・拡販を行う。ミキサーセトラーと比較して、含浸樹脂装置は小型でインシヤルコストが安価であることから特に零細企業も含めて拡販が見込める。

エマルションフロー法において実証試験が成功したので、本装置をめっき加工会社に販売する予定である。

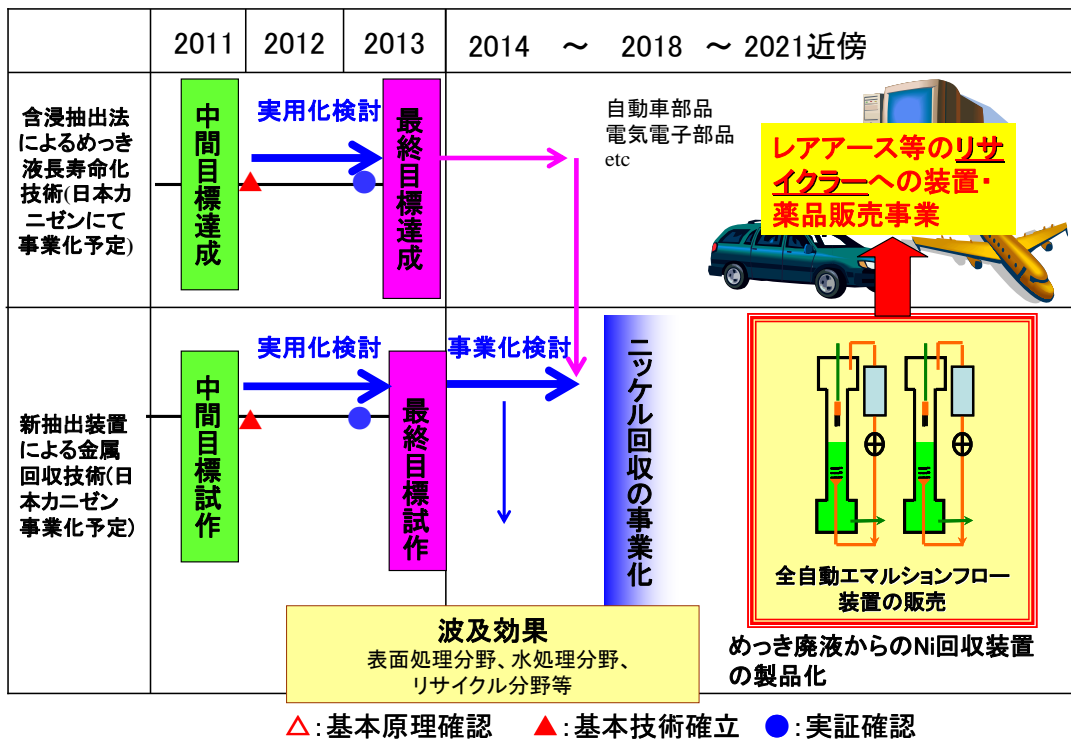
(3)波及効果

本含浸樹脂は無電解ニッケルめっき液中の亜鉛吸着方法としての適用にとどまらず、広く有価金属の吸着剤として利用可能な技術である。

表面処理で行われる湿式加工法では液中の不要金属が寿命を縮めるケースは他にも知られており、例えばクロメート処理でも数十 mg/L の亜鉛イオンや鉄イオンの蓄積によってクロメート処理液を廃棄せざるを得ない。これらの微量な不要金属を選択的に吸着除去することで無電解ニッケルめっき以外の表面処理工程液に対して長寿命化が期待できる。

さらに、レアアースを始めとするレアメタル類の分離にも応用が期待できる。たとえばレアアースにおいて、隣接する元素間の相互分離はきわめて難しく、既存の溶媒抽出法では、100 段以上の段数が必要な場合もあるが、含浸樹脂を詰めたカラムを用いることにより、より簡単に相互分離が達成できる可能性がある。

同様の効果を新抽出法（エマルションフロー法）で実施できることが確認できた。そこで、表面処理業者に留まらず、レアアース等のリサイクラーへ装置販売の展開が可能である。



図IV. 1. 6. 1-1 抽出法に関する事業化スケジュール

1.6.1.2 新抽出装置による金属回収技術

(1) 成果の実用化可能性

無電解ニッケルめっき工程においては、年間 30,000-60,000 m³ の老化めっき廃液が発生している。このめっき廃液は、凝集沈殿法等により処理され大量の汚泥として廃棄されており、廃液中のニッケルは、めっき建浴時とほぼ同量含まれているにもかかわらずほとんど回収されていない。

すでに日本カニゼンと産総研では、抽出剤に加える添加剤を独自に発見することにより、ミキサーセトラ装置を用いた溶媒抽出法による無電解ニッケルめっき廃液中のニッケル回収技術を工業化した。しかし、ミキサーセトラ法は装置が大型で高価になるため、イニシャルコストが高くなること、多量の有機溶媒が必要であること、装置の設置面積が大きくなること、排水に有機溶媒が混入してしまうこと、といった問題点がある。本プロジェクトで研究しているエマルションフロー法は、効率的にエマルションを生成することでミキサーセトラ法と比較して抽出効率を大きく向上でき、したがって装置を小型化することができる。また、エマルションフロー法では送液のみで水相と有機相をエマルション化できるため、ミキサーセトラ法で用いる攪拌機のような、2

液相を混合するための機械的な外力を発生させる駆動部品を必要としない。よって、従来のミキサーセトラ装置と同等の処理能力を持つエマルションフロー装置はイニシャルコストを 1/5 程度まで削減できる。また、エマルションフロー装置では、水相と有機相をエマルション化した後は、迅速かつ効率的に両相を分離（相分離）でき、排水への有機溶媒の混入がほとんどない。これまで、ラボスケール装置での実績をふまえ、研究計画どおりにベンチスケールへとスケールアップしたエマルションフロー装置を試作した（平成 22 年度末）。今後は、このベンチスケール装置での性能評価試験とスケールアップ時の問題点の把握を行い、最終的な実規模装置の製作と製品化へとつなげる予定である。また、ニッケル抽出の機構についても本プロジェクトにて解明が進んでおり、その知見を実規模装置の操作条件の設定に反映できることが期待できる。これらのことより、本技術を実用化できる可能性が非常に高い。

その後、スケールアップと自動化に成功し、工業レベルで新抽出装置の有用性を立証した。更に、日本カニゼン群馬工場においてエマルションフロー抽出装置をもちいてニッケルのリサイクルを実施しており、実用化に成功した。

一方、無電解ニッケルめっき液の種類は多岐にわたり、ニッケル抽出率が低い液種もあることが明らかとなった。即ち、本技術を汎用化するには、抽出剤の研究が必要である。幸いにも、基礎研究の過程で偶然に新抽出剤の系が発見され、今後、継続研究において確立し、実証する予定である。

(2) 事業化までのシナリオ

平成 23 年度までの委託事業の研究結果を基に、平成 24 年度から 2 年間の共同研究事業を行う計画である。共同研究事業では、委託事業を行った日本原子力開発機構と産業技術総合研究所を指導者・協力者とし、日本カニゼンのめっき加工工場にエマルションフロー装置を導入してニッケル回収の実証試験を行う。回収したニッケルを原料にした無電解ニッケルめっき加工製品の不良率を検証し、装置導入による経済的優位性を検討する。共同研究事業の結果を基にめっき液種、廃液量によるニッケル回収益を見積もることで、平成 26 年度を目途に無電解めっき処理業者や廃液処理業者に拡販を開始する（前記図 IV. 1. 6. 1-1）。

(3) 波及効果

めっき廃液中のニッケルを低コストで回収・リサイクルすることができるようになれば、ニッケルに限らず、レアメタル等の有価物の回収・リサイクル、有害物質の回収・除去へと応用が可能である。また、効率的で迅速な回収と経済性を両立できることに加えて、液液抽出で問題とされる排水への有機成分の混入を防止できることから、革新的な水処理技術、リサイクル技術として、様々な産業分野での注目が期待できる。

1.6.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

1.6.2.1 COD 成分の分解と促進酸化物沈殿複合処理

(1) 成果の実用化可能性

平成 23 年度時点では、無電解銅めっき廃液中の COD 成分をフェントン酸化で分解後、処理液中の銅を酸化物や金属銅に変換し、資源価値が高い含水率 60%以下の汚泥が得られたことから、市場に普及する可能性は高いと考えられた。さらに、廃液だけでなく排水についても同様の処理が可能であり、廃液から排水にわたるトータルな処理システムが確立できたことから、実用化の可能性はさらに高まったと考えられた。

(2) 事業化までのシナリオ

平成 24 年度から無電解銅めっきを行っている一般企業が、自己資金で、処理プラントや廃液処理用薬剤を販売する会社と共同で、廃液処理と排水処理について実証試験を開始した。その時点では、これらの実証試験を基に、廃液処理、排水処理、ならびに廃液から排水にわたるトータル処理システムについての事業化を開始する（図 IV.1.6.2.1-1）計画であった。しかし、その企業を取り巻く環境の変化等により、実証試験での実証を中断せざるを得ず、現在、再開の機会を模索中。

(3) 波及効果

濃厚廃液の処理をこれまでに比べ低コストでできるようになったので、無電解銅めっき廃液を排出する事業所だけでなく、他の有害物質を含む濃厚廃液を排出する業種にも波及すると期待され実証試験を進めたが、実証するまでには至らなかったため波及効果は期待できない状況である。



図IV.1.6.2.1-1 沈殿法に関する事業化スケジュール

1.6.2.2 硫化物沈澱法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術開発

(1) 成果の実用化可能性

硫化物法の反応終点を発生する硫化水素ガスを検知し、硫化剤の添加を制御する技術（以下新硫化物法と呼ぶ）は、産業廃棄物処理会社、セメント会社、電子機器製造会社などで、工業規模で実施され、古いものは5年以上の実績がある。工業規模で銅とニッケルの混合液から、銅とニッケルの分離回収も行われており、手法としては概ね確立された技術といえる。

今回の研究の目的は、新硫化物法と広く行われている水酸化物法を組み合わせた技術を用いて、有用金属含有汚泥から金属を分離回収すること、ニッケルに関しては金属ニッケルとして取り出すことである。また、その結果として大幅に汚泥排出量を減らそうとするものである。これまでの研究によって、上記手法で有用金属が分離され、汚泥が大幅に削減できることや分離された金属汚泥の純度（汚泥中の含有金属量を100%として目的金属の含有率）が90%程度あり、それなりの値段で売却できることが成果として得られた。とりわけ今回の本プロジェクトでの大きな成果として、硫化ニッケル汚泥から極めて少ないエネルギーでニッケルを金属ニッケルとして回収できることを明らかにしたことが挙げられる。別な表現をすれば「省エネルギーな小規模ニッケル湿式精錬技術」が新たに誕生したともいえる。図IV.1.6.2.2-1は従来製錬と当該システムの比較を示したものである。後者の1kg金属ニッケル製造にかかるエネルギーは前者の1/4程度と推定する。廃棄物の発生量（リユックス効果 TMR 係数）は、後者は従来技術の1/20である。得られるニッケル金属の純度が前者はスリーナイン以上、後者は現時点ではツーナイン程度であるので、単純な比較はすべきでない。しかしながら、乾式製錬の浮遊選鉱後のニッケルリッチな汚泥から、当該システム使って金属ニッケル回収は可能と考える。将来の技術開発に期待したい。

これまで安価で性能の良い汚泥処理技術が確立されていなかったため、その多くは埋立地などに捨てられていた。当該技術は、金属資源が枯渇・高騰し、埋立地不足が叫ばれている状況下で、安価で性能が良く省エネルギーな汚泥処理技術であり、実用化は可能と考える。

事例4 NEDO方式と現行ニッケル製錬システムとの比較

施場所	現状製錬システム				NEDO研究開発システム			
	処理フロー	汚泥発生量 kg / Ni kg	エネルギー 原単位 MJ / Ni kg	CO2 発生量 kg / Ni kg	処理フロー	汚泥発生量 kg	エネルギー 原単位 MJ / Ni kg	CO2 発生量 kg / Ni kg
海外		258 汚泥は現地で廃棄	不明	不明				
	<p>運送 海運</p>	—	不明	不明	海外からの運送はない	0kg	0 MJ / ni kg	0 kg / Ni kg
日本国内		0.39 Ni以外の廃棄物は日本国内で廃棄	20.58	0.75		63.1 kg 金属汚泥量 ↓ 12.6 kg 廃棄汚泥	汚泥含有の水・塩は下水道などに流される	
	小計	2584	20.58	0.752		12.6	188	1.9
比較	Ni製造エネルギー原単位	20.577 MJ / Ni · kg 国内のみ海外分はデータない			Ni製造エネルギー原単位	18.8 MJ / Ni · kg 海外分はなし、国内のみで循環		
	Ni純度	99.9%			Ni純度	98%以上		

注：純度の違いがあるもののエネルギー原単位は従来法の数分の一、TMR係数（リックサック効果）は1/20程度、資源が国内で循環する。

図IV.1.6.2.2-1 従来製錬と当該システムの比較

(2) 事業化までのシナリオ

平成23年度までの委託研究の結果を基に、平成24年・25年度補助事業を行う予定である。工場現場に実証設備を設け、各種金属水酸化汚泥を集め実証試験を行い、一定量の金属ニッケルを得てその売却価格を調査する。ランニングコストについても明らかにする。実証試験の結果に基づいて実機製作設計諸元を得ると同時に生産技術上の問題点を抽出する。

実証試験と平行して、商社、産業廃棄物処理会社、水処理メーカーの協力を得て、市場調査する。対象金属に関してはニッケルを中心に始める。日本国内ではニッケル排出事業所および廃棄ニッケル量はPRTRで公表されているのでそれを利用し、このシステムの最適顧客先を絞り込む。また海外市場の調査及び海外展開についても動き出す。

PRTRによると表面処理事業上位27社のニッケル排出量は493ト/年、コバルト310ト/年、ステンレス産業上位25社で1,098ト/年、モリブデン173ト/年、廃触媒・発電所関係11社でニッケル402ト/年、コバルト15ト/年、モリブデン62ト/年である。分かっているだけでも約75億円/年、毎年捨てている勘定になる。図書

表 IV.1.6.2.2-1 海外からの金属輸入量（金属ベース）2005年 JOGMEC 資料より

金属名	金属輸入量 千トン／年	金属相場 円／kg	純品	金額 億円
ニッケル	150.8	2,200		3,318
銅	1,532.	760		11,643
錫	37.6	2,500		940
亜鉛	506	245		1,240
鉛	108	250		270
コバルト	13.1	5,500		720
モリブデン	23.2	5,500		1,276
合計				19,407

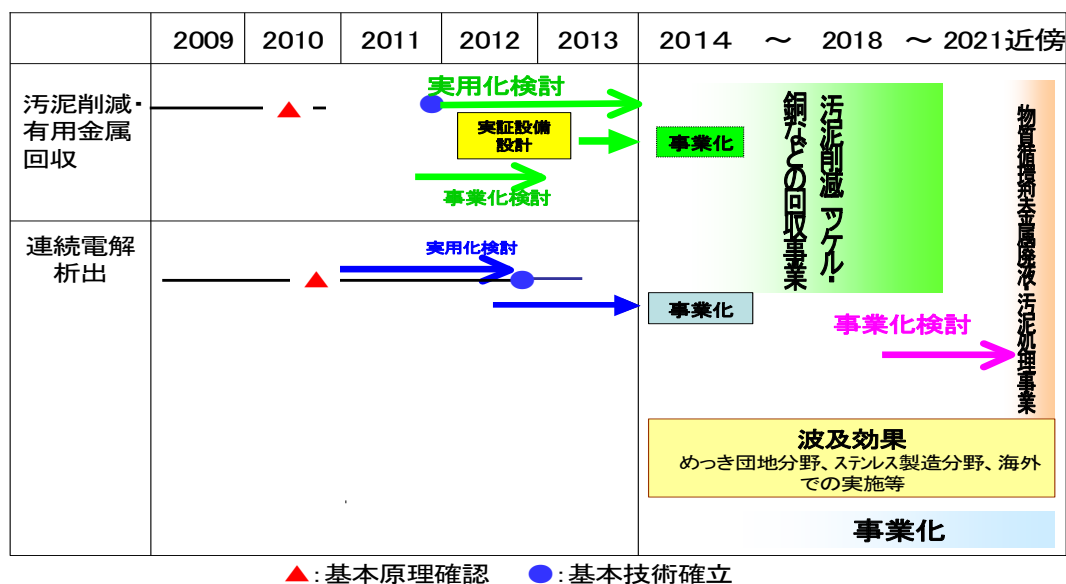
金属相場は変動するのでおよその金額を表示

「ニッケル p73」（丸善）に埋立地に廃棄されているニッケル量は 1.57 万トン（2002 年）と記されており、基本的に現在も状況は変わっておらず、ニッケル LME 相場を 2200 円/kg とすると、ニッケルだけでも毎年 352 億円捨てている。表 IV.1.6.2.2-1 に金属輸入量と純品になったときの金額を示す。輸入されたニッケル量の 10%以上が毎年投棄されている。これにコバルト、モリブデン、錫、銅を加えると莫大な金額の有用金属が捨てられており、金額は定かではないが、金属使用量の 5%、約 1000 億円近い金属が失われている。リサイクルするよりも捨てた方が安いからこの状態になっていると考える。当該研究はこの状態を打破するのが目的である。NEDO 研究に係る事業の現状と 2020 年の事業予測を表 IV.1.6.2.2-2 にまとめたが、2020 年時点での回収ニッケル量は投棄されている国内ニッケル量の 1.2%程度の回収にすぎず、金属資源の枯渇・高騰を考えたときに、当社のみでは対応できない。もっと大きな組織と公的支援が必要と考える。

表 IV.1.6.2.2-2 現状と将来の事業予測（年間売上）

	事業内容	現状 2014年 億円	将来 2020年 億円	備考
国内	1. 産業廃棄物事業	2.4	9.6	NS法・NEDO方式に係る国内売上
	2. 設備・メンテナンス・コンサルティング	0.5	6	設備は金属回収目的以外、Hg、As等
	3. 薬剤・消耗品	0.1	0.4	有害金属高度処理のためのものも含む
	4. 金属売却	0.8	5.8	
	国内 小計	3.8	21.8	
海外	1. 産業廃棄物事業	0	5	
	2. 設備・メンテナンス・コンサルティング	0	3.6	設備は金属回収目的以外、Hg、As等
	3. 薬剤・消耗品	0	0.2	有害金属高度処理のためのものも含む
	4. 金属売却	0	2.9	
	海外 小計		11.7	
	合計	3.8	33.5	

2020年の当該システムのニッケル回収量を廃棄物処理売上予測から 250 トン／年とし、その内訳ニッケル 192 トン、(コバルト+モリブデン) 58 トンあるとして、汚泥の平均 (ニッケル+コバルト+モリブデン) 含有率 3%とすると汚泥発生量は約 8300 トン／年その 80%が削減されるとすると約 6650 トン汚泥が削減される。



図IV.1.6.2.2-2 事業化スケジュール

図IV.1.6.2.2-2は、2年前に書いた事業化スケジュールであるが、現実はその以上に早く進んでいる。研究期間内に、広島市の産業廃棄物処理会社がリパルプ機能を持ったNS設備を採用（総額3億円）、横浜市のみっき会社が亜鉛排水の高度処理に15m³/Hrの従来設備改造を行う（1600万円）、イコールゼロ（株）にリパルプ設備採用（約500万円）、リパルプ洗浄によりニッケル汚泥の流通を邪魔していたリンなどが除去でき、当

該システムで製造された硫化ニッケル汚泥は市場に流通している。銅とニッケルの分離も行われており、硫化銅汚泥も流通している。

(3)波及効果

a) 地域での事業創出とニッケルなどの金属資源確保

今回の開発は省エネルギーで安価な小規模湿式ニッケル精錬方式が生まれたことを意味し、それゆえ、将来この方式が小規模ながら全国的に分散して広がると予想され、地域での新しい事業の創出と雇用が生まれると予想できる。

b) 廃液処理への適用

今回開発した技術は汚泥のみならず、有用金属含有廃水に対しても容易に適用できる。

c) 東南アジアを中心とした技術輸出

21世紀はアジアの時代であり、アジア諸国のGDPは北米、EU圏を凌駕し、アジアは今後ますます発展する地域である。その国々が発展すれば、当該技術のニーズは高まると考えられる。企業形態に拘わらず技術は輸出ができると考えられる。中国、米国、台湾、韓国、マレーシアなど案件も出始めている。

d) 環境・資源回収以外での利用

環境分野に限らず、当該技術を使って原料中から不純物を取り除こうと検討している金属製品製造会社もあり、そのような環境保全・資源回収以外の分野への応用も期待できる。レアアースリサイクル工程での亜鉛除去技術の検討依頼があった。

f) 水俣条約批准に向けての国際的な水銀対策

国際的に環境への水銀排出を防ごうとする動きが強まっている。日本の環境省は水銀処理には硫化水銀に固定化がするのがもっともよい方法として推奨している。水銀の硫化物添加は硫化剤を入れすぎると直ぐに多硫化水銀となり、水銀濃度が上がる。最適pHもアルカリ側である。硫化水素ガスセンサーを用いたNS法は水銀処理には非常に向いており、今回のNEDO研究「アルカリ性領域において硫化水素ガスセンサー制御硫化物沈殿法が適用できるシステム開発（先導研究の継続研究）」もそのまま利用できる。日本では水銀対策は進んでいるものの、アジア諸国はこれかである。この分野の市場規模は分からないが世界中に市場があると考えられる。

【参考文献】

- 1) 藤原 宣昭、松浪豊和、横山昌夫、大日方正憲； “悪臭のしない硫化物法”
環境管理 Vol. 41、No6(2005) p77～84
- 2) [特許] 大西彬聰、松浪豊和、“硫化剤を用いた重金属含有排水の処理方法及び装置”
PCT/JP02/08769（日本、中国、米国特許権取得済、国内特許審査請求済）
- 3) (株)富士経済：「レアメタル・貴金属関連市場の現状と将来展望」、p75(2008)

- 4) 大西彬聰： 「ガスセンサー制御硫化物法によるレアメタル回収」、
科学と工業、Vol. 84、p17 (2010)
- 5) 大西彬聰： ガスセンサーを用いた廃液処理－液中反応制御技術
表面技術 Vol.62 (2011) p14～16
- 6) 大西彬聰、佐藤みなみ： 特集 自動車リサイクル技術の最新動向－「ガスセンサー制御硫化物法によるレアメタルの回収」
自動車技術 Vol. 66 2012年11月号 p 80～86
- 7) 大西彬聰、宮澤憲一： 「ガスセンサー制御硫化物法による廃水・汚泥からのレアメタル回収」 日本水環境学会 Vol.137, (2014)
P47 ～51

1.6.3 有害元素吸着除去技術開発

1.6.3.1 新規ほう素吸着プロセスの開発

(1) 成果の実用化可能性

大規模めっき工場の場合は、ほう素の排水基準をクリアできる技術水準および資金を有しているとの調査結果から、問題は小規模工場と考えられる。ほう素の吸着には膜による濃縮を経た後の吸着剤による処理が非常に有効であると考えられるが、濃縮の工程を導入する場所および資金が限られることが問題である。従って実用化には、廃液タンクに吸着剤を入れるという、最もコストを掛けずに導入できる方法を採用し、吸着剤も現在より安価であることが、より望ましい。ほう素の吸着装置を商品化する際に競合が想定される他社の開発動向として、日本電工のレンタル方式の吸着塔があるが、この吸着容量が 5g/L 以下であり、平成 23 年度終了時点で最終目標である、従来材料の 3 倍以上の吸着量を有するほう素吸着剤を非常に安価に製造することができれば、充分優位性があり、実用化の可能性があると考えられる。平成 24 年度に本吸着剤を用いた吸着装置の設計・試験を行い、平成 25 年度末までに吸着装置の検証を行う予定であるが、それと同時に、例えば温泉からの排水にほう素が含まれる問題など、他の業種でほう素吸着のニーズがあるので、現在のめっき業界だけでなく、他の業種で本吸着装置の使用を促進するよう市場の開拓を合わせて行う。

平成 25 年度末の段階では吸着装置の検証までには至らなかったが、本委託事業で、膨潤率 1.8 倍まで抑制でき、ほう素吸着量も市販剤の 1.9 倍のほう素吸着剤の合成条件を確立したため、今後は、膨潤率のさらなる抑制、グルコース導入率向上、最適合成条件の模索などにより、ほう素吸着性能の最大化が達成できると考えている。現時点のほう素吸着剤でも、日本電工のほう素吸着塔を用いたほう素回収システムに置き換えられるほう素吸着性能であることから、今後は製造コストと吸着・回収コストの低減にも注力すれば、ほう素吸着・回収・再利用のより安価なシステムを提案できると考えている。

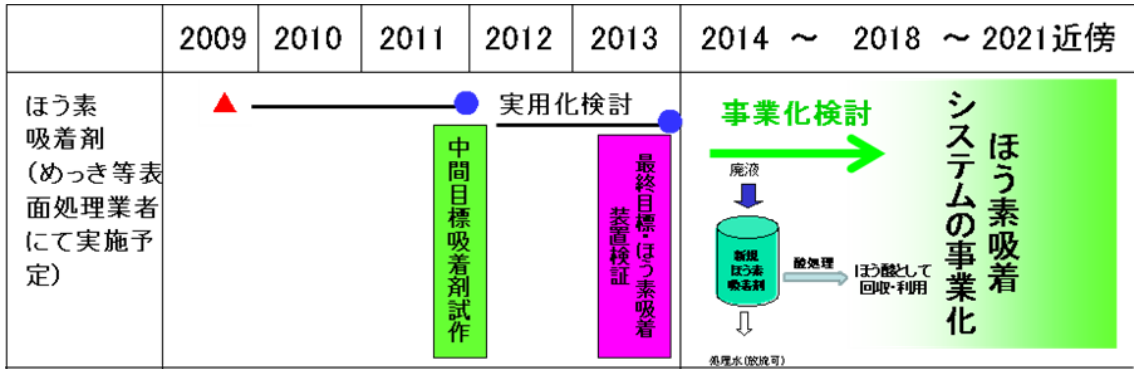
(2)事業化までのシナリオ

平成23年度終了時点で従来材料の3倍の吸着量を持つ新規吸着剤が合成できる計画であるので、委託事業終了後、実際の工場で新規吸着剤をテストし、実用化に適する材料であるか否かの判断をしたのち、大量生産を含めた事業化の検討に入る。国内で2000社以上ある表面処理加工業者のうち、新規ほう素吸着装置の導入が必要な企業の割合は多くないと思われるため10%と仮定し、設備投資にかけられる余裕を200万円と仮定すると、多く見積もって4億円の市場規模と考えられる。事業化のスケジュールを図IV.1.6.3.1-1に示す。平成25年度末時点で、新規ほう素吸着剤をテストできおらず、事業化には相当の時間を要する。

(3)波及効果

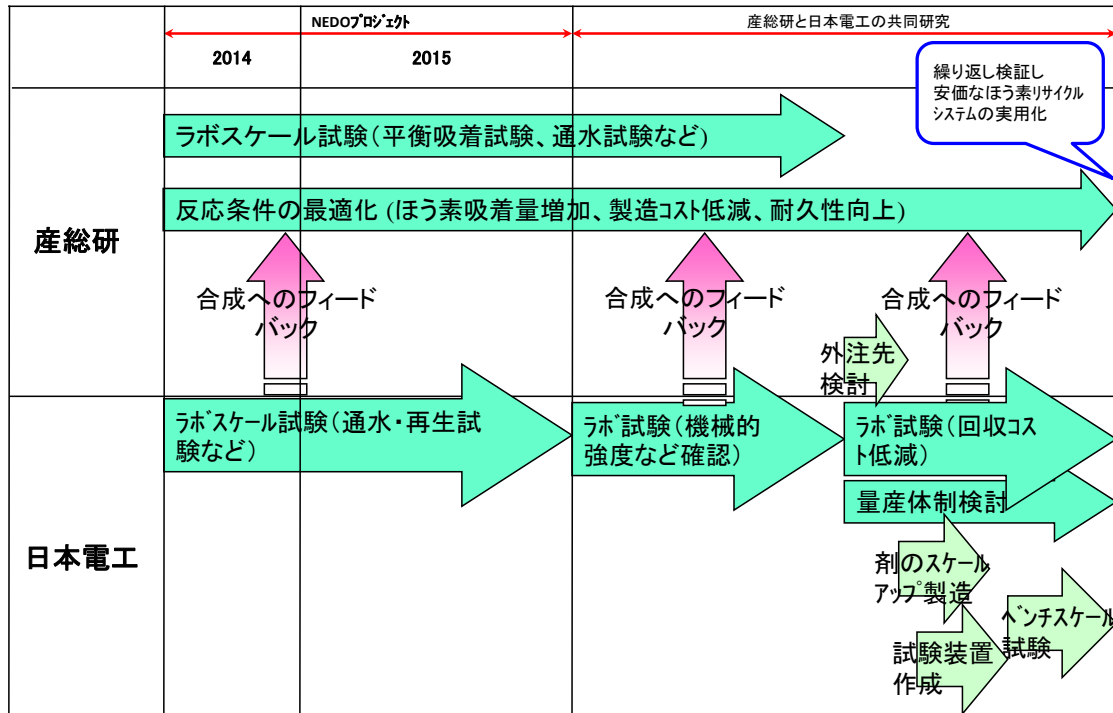
共同研究により安価な支出で排水中のほう素濃度が基準値以下まで下げられることが確認できれば、当該工場以外の工場へも波及し、めっき業界以外の例えば半導体製造工場などでも開発した新規ほう素吸着装置の利用が広がる可能性が考えられる。

【中間報告時点】



▲:基本原理確認 ●:基本技術確立

【現時点】



図IV.1.6.3.1-1 吸着法に関する事業化スケジュール

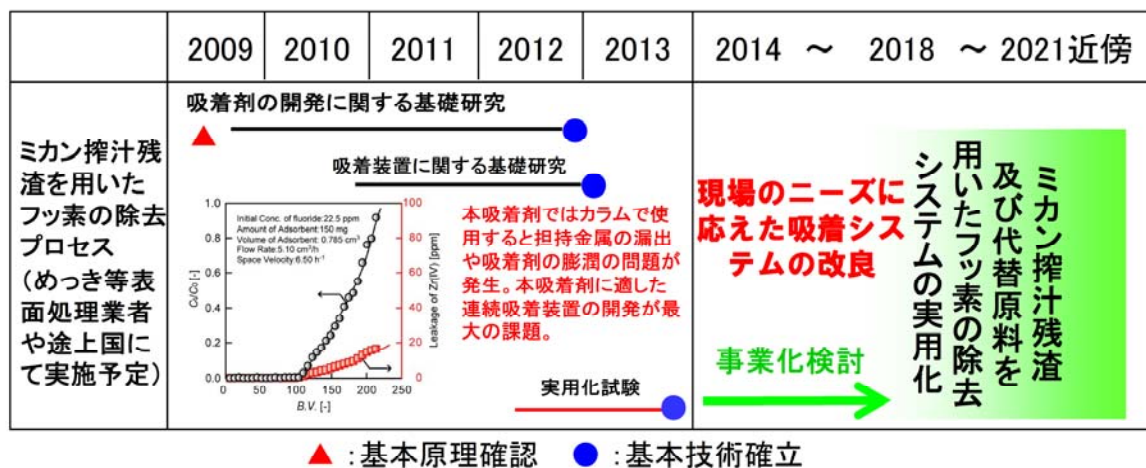
1.6.3.2 ミカン搾汁残渣を用いたフッ素の除去プロセスの研究開発

(1) 成果の実用化可能性

現在研究中の連続吸着装置、ならびに pH~7 程度の中性の水溶液からもフッ化物イオンの吸着・除去が可能な吸着剤の開発に成功すれば実用化の可能性は高い。

一方、吸着操作の多くは吸着剤をカラムに充てんし、ここに対象の液を通液するこ

とにより行われている。このために吸着剤には優れた吸着機能の他、強い機械的強度が要求される場合が多い。逆に優れた吸着機能を有するが、機械的強度に問題があるために吸着剤としての利用を断念せざるを得ない場合もある。バイオマスから調製される吸着剤の多くもそのようなものである。これに対して本研究で開発中の連続式吸着装置では、粉体の吸着剤を攪拌、懸濁させ、同時に濾過を行うものであり、機械的強度は要求しないため、システムとしても実用化の可能性が高いと考えられる。



図IV. 1. 6. 3. 2-1 吸着法に関する事業化スケジュール

(2) 事業化までのシナリオ

現在研究中の連続吸着装置の開発に成功すれば九州の中小のめっき業者を対象に本技術の啓蒙活動を行う。これらの業者を中心に、関心を寄せる業者が現れれば、そこでパイロットスケール規模の操業を試みる。発展途上国においては、フッ化物イオンに汚染された地下水を飲用としている地域がある。本技術はシンプルであり、低コストで実施できるため、そのような地域への普及も考える。

(3) 波及効果

環境適合型のエネルギーとしてバイオ燃料に対する期待は大きい。バイオ燃料、特に食料と競合しないバイオエタノールの製造に関しては様々な試みがなされているが、高い製造コストがネックとなっている。最近愛媛県においてミカン搾汁残渣からバイオエタノールを製造する研究開発が行われている。ミカン搾汁残渣を直接バイオエタノールにするのではなく、吸着剤等として利用した後にバイオエタノールにすれば製造コストも大幅に低減できると期待できる。このようにミカン搾汁残渣の様々な利用技術を開発することは安価なバイオ燃料の開発にも寄与する。

現状の技術で新排水基準に対応するには、アルミニウム共沈法あるいはキレートイオン交換樹脂吸着法で対応せざるを得ないが、前者は薬品添加量、汚泥発生量が極めて多

いという問題あるいは後段に SS 流出防止のためのろ過設備を設けるなどの欠点がある。また後者は樹脂系吸着剤の交換に要する費用、あるいは交換しない場合は再生処理装置のイニシャルコスト、ランニングコストに要する費用が極めて高い問題がある。そのためこれらの問題を解決できるシステムの開発により処理設備の普及を計ることができる。

又、安価で省エネルギーで設備面積を必要としない処理技術が開発されることで、既にアルミニウム共沈法、イオン交換樹脂吸着法を採用している事業所においても設備更新される可能性が大であり、排水処理の問題で海外に工場を移転している企業においても排水基準を満足し安価なシステムが可能なら国内生産を再開するものと考えられる。

いずれにしても本研究においては経済的で効率的で、汚泥処理コストが低減できるフッ素除去システムを開発することで社会的要望に応えるものである。

(4)事業化対応策

本研究によって確実に新フッ素排水基準 8mg/L を達せ出来る事、又、処理にとまなう汚泥発生量を 80%以上、エネルギー消費量を 80%以上低減することが可能であることが確認できた事で、国内の地方自治体、民間企業管理のごみ焼却場、I C 関連企業、電気メッキ業、レアメタル製錬業の各排水処理設備を有する企業を対象に本技術の啓もう活動を行う。関心を寄せる企業が現れれば、小型パイロットプラントの実証操業を試みる。外国営業活動においては“JICA” “新興国市場開拓業”等の国の事業を積極的に応募して事業活動を行う。

具体的には下記の事項が対応策として考えられる。

①中小の電気メッキ工場、ステンレス表面処理工場等の平均 50m³/日位の排水処理場向に 1 台あたりの販売価格を 10 百万円未満の価格設定を考慮して営業活動を実施する。但し H25 年 1 月に行われた“インターアクア”来場企業の意見として、フッ素イオン濃度 200mg/L (高濃度)に対応できないかという問合せが多く寄せられた関係上、前処理設備と一体の営業活動を行う事とする。

②電気メッキ業、レアメタル製錬業の排水処理設備で納入実績をつみながら、都市ごみ焼却場洗煙シャワー水処理設備に対しても営業活動を実施する。必要により、デモ機を持ち込んでデモ運転を行うことで平成 30 年度位からこの分野における受注、最低 1 件の獲得を目指したい。

③フッ素吸着剤の販売においては、フッ素排水処理に伴う吸着剤の注入量が 3PPm と少なく、薬品販売による利益確保が困難と思われる事から、フッ素除去システムプラント・フッ素吸着剤供給販売システムメンテナンス管理の一体営業を目指す。今回の実証試験において遠隔操作管理のソフトも確立しており、システムプラント全体の包括契約営業を目指す。

④薬品売価に関してはフッ素吸着剤 1000 円/kg 以下の売価で販売しても採算が取れるようにすれば、ある程度の利益が得られると考えられるが、薬品単品の販売は実施せず、システムプラント建設、メンテナンス業務、薬品納入の一体包括契約営業を目指す。

⑤国内において実績をある程度確立した段階で海外展開を考えているが、この場合国内商社と提携の上、海外営業を行う。

(5)今後の課題

- 1) 今回の研究開発目的は希薄フッ素排水 (20mg/L 以下) の処理を目的としているが、高濃度フッ素排水 (30mg/L 以上) においても研究開発フッ素吸着剤及プラントで継続的フッ素除去処理が可能か今後の課題となる。
- 2) 高濃度フッ素排水 (30mg/L 以上) にジルコニウム担持フッ素吸着剤を使用した場合、吸着剤からジルコニウムの溶離流出が大となる事で pH4~pH6 で処理すれば問題なしとビーカーテストで確認できているが、実証プラントにおいてフッ素濃度 200mg/L 以上でも継続的処理可能か今後の課題となる。

4) 高効率難分解性物質分解技術の開発

1.7 難分解性化学物質分解

1.7.1 研究開発を行う製品・サービス等の概要

(1)内容

本開発結果を基に、ジオキサン分解の為に促進酸化処理装置（オゾン発生機、過酸化水素注入装置、UVランプ、反応塔など）及び生物処理の仕様を決め、ジオキサンの濃度やCODなどの排水の条件に応じて処理システムを提供する。

(2)用途(販売予定先)

ジオキサンの含有する排水が多い業種である化学工業関係の日本化学工業協会、石油化学工業協会など(財)造水促進センターの会員に処理技術の成果や必要性を説明し、本システム普及を図る。

1.7.2 研究開発への取組み

既に、化学会社からジオキサンを含有する排水処理の相談があり、平成21年度～23年度に得られた、ジオキサンの分解特性を基に、化学工場にて実排水を対象とし連続処理試験を行い、その結果により処理システムの詳細な使用を決定し、実規模の提案を行う。

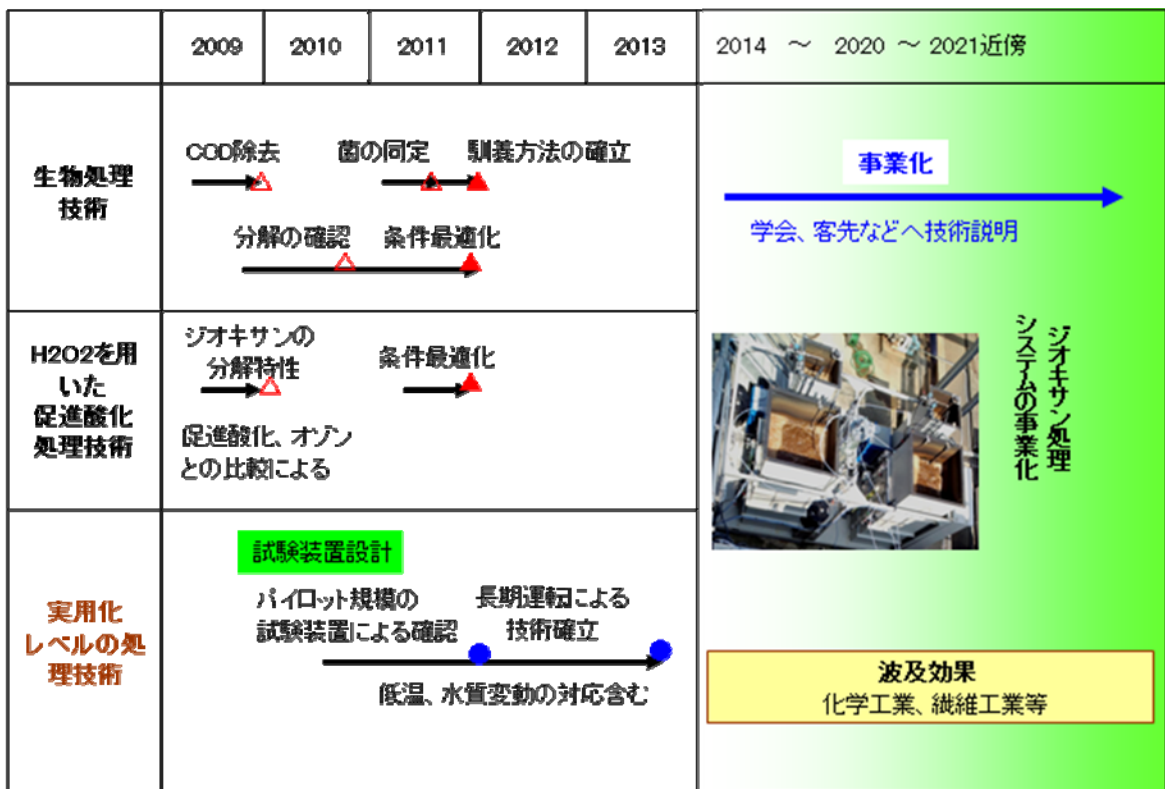
(1)研究開発を考えるに至った経緯(動機)

将来的にジオキサンが排水規制に制定される事が予想されることから、既に、化学会社から相談があり、ジオキサン処理技術の早期開発と実用化が必要であると判断した。

(2)事業として成功すると考えた理由

本開発で処理技術が確立できれば、対象となる工場は多いと考える。研究開発成果を、国内外の学会等において口頭および論文として報告し、ジオキサン含有排水の処理システムの周知を図る。ジオキサンの含有する排水が多い業種である化学工業関係の日本化学工業協会、石油化学工業協会など(財)造水促進センターの会員に処理技術の成果や必要性を説明し、本システム普及を図る。また、浄水場の取水源に放流している工場に本システムの必要性をPRし、システムの普及を図る。

事業化に至る研究開発のスケジュールを図IV. 1. 7-1に示す。



△:基本原理確認 ▲:基本技術確立 ●:実証確認

図IV. 1. 7-1 事業化までの全体計画

1.7.3 市場の動向・競争力

(1)市場規模(現状と将来見通し)／産業創出効果

化学工業における工程排水（製品処理・洗浄水）は 178 万 m³/日であり、1 工場平均では約 830m³/日になる。その半分の排水に難分解性物質が含まれていると仮定し、1 m³/日当たりの処理設備建設費を 20 万円とすると、1,780 億円の市場が生まれることになる。

$$178 \text{ 万 m}^3/\text{日} \times 1/2 \times 20 \text{ 万円/m}^3/\text{日} = 1,780 \text{ 億円}$$

一方、(社)日本産業機械工業会の統計によると、平成19年度の環境装置受注額は合計 7,450 億円であり、そのうち水質汚濁防止装置は 2,798 億円である。さらにその内訳は産業廃水処理装置が 509 億円、下水汚水処理装置が 1,400 億円である。産業のうち化学工業について環境装置受注額をみると 72 億円であり、これには大気汚染防止・ごみ処理装置等が含まれるので、化学工業の水質汚濁防止装置は年間 30 億円前後と推測される。

したがって化学工業の廃水処理・再生利用装置として本開発技術が 10 年間に徐々に普及するとすれば、年間約 178 億円で現在の 5.9 の市場になり、市場創出効果が大きい

といえる。

$$1,780 \text{ 億円} / 10 \text{ 年} / 30 \text{ 億円} = 5.9 \text{ 倍}$$

(2) 競合が想定される他社の開発動向とそれに対する優位性の根拠

現状、オゾン発生機メーカーとして、水処理全体を提案できるメーカーは住友精密工業のみであり、他社が直接水処理の提案をする事はほとんど無いと考えられる。他の処理方法として電解処理などが考えられるが、我々が先行して開発し経験も豊富であり、処理の信頼性が高い。また、電解処理は電極のメンテナンス作業が多いが、AOP 処理は日常の保守管理はほとんど無く維持管理性で優位である。

(3) 価格競争力

AOP処理と生物処理などを組み合わせた最適な処理システムを開発できれば、AOP処理のみや活性炭吸着処理のみで処理するよりも低コストで処理できると考えており、価格競争力は高いと考えられる。また、活性炭吸着処理や電解処理は、日常の維持管理作業が多く人件費が大きくなるのに対し、促進酸化処理は維持管理作業がほとんど無く、人件費の負担も少ないため、ランニングコスト面においても競争力があると考えられる。

非公開部分あり

1.8 新機能生物利用技術

1) 適用先

本研究開発により、省エネルギー・省スペース型の窒素処理システムが製品として開発を完了した。

- ①適用範囲：この廃水处理装置は、窒素廃水を排出する様々な産業界に適用できる可能性がある。表IV. 1. 8-1 に窒素廃水を排出する産業と、その事業所数を示す。窒素廃水は、化学肥料、鉄鋼、無機化学工業、医療品製造廃水、半導体廃水など様々な産業界から排出されている。開発した窒素廃水处理システムは、処理水量の比較的多い廃水に適していると考えられ、大きい省エネ効果が期待できる。
- ②暫定基準：有効な処理方法が適用できず暫定基準の適用を受けている業種についても、新機能微生物であるアナモックス菌を用いた排水処理技術が普及することで、暫定基準をから一律基準への移行を後押しするものと考えられる。
- ③波及効果：本システムは、産業排水のみならず、表IV. 1. 8-1 に記載されている事業所数が極めて多い畜産系の廃水への適用も可能である。また、ゴミ埋立地から排出されるゴミ浸出水や、下水処理場から排出される下水汚泥の脱水ろ液などへの高濃度窒素廃水への波及効果が十分期待される。

表IV. 1. 8-1 窒素廃水の排出業種と事業所数

業 種	事業所数**			最大窒素排出 濃度(mg/L)*
	総数	50m ³ /d以上	50m ³ /d以下	
合成樹脂製造	299	155	144	30
化学肥料	69	28	41	126
鉄鋼	296	136	160	260
紙・パルプ	812	440	372	60
紡績業又は繊維製品	2,691	575	2,116	105
酸・アルカリによる表面処理	6,035	1,461	4,574	1,393
金属製品・機械器具製造	2,512	571	1,941	264
医薬品製造	326	180	146	97
有機化学工業	424	218	206	101
電気めっき（暫定基準適用）	1,800	547	1,253	120
無機化学工業（一部暫定適用）	470	228	242	365
畜産（暫定基準適用）	30,380	403	29,977	810
総数	46,114	4,942	41,172	

出典：*平成20年度水質汚濁防止法の施行状況 環境省水・大気環境局水環境課

**平成21年度水質汚濁物質排出量総合調査環境省水・大気環境局水環境課

2) 開発コンセプトとニーズ

従来の廃水中の窒素除去方法としては、生物学的硝化・脱窒法が有効であるとされて

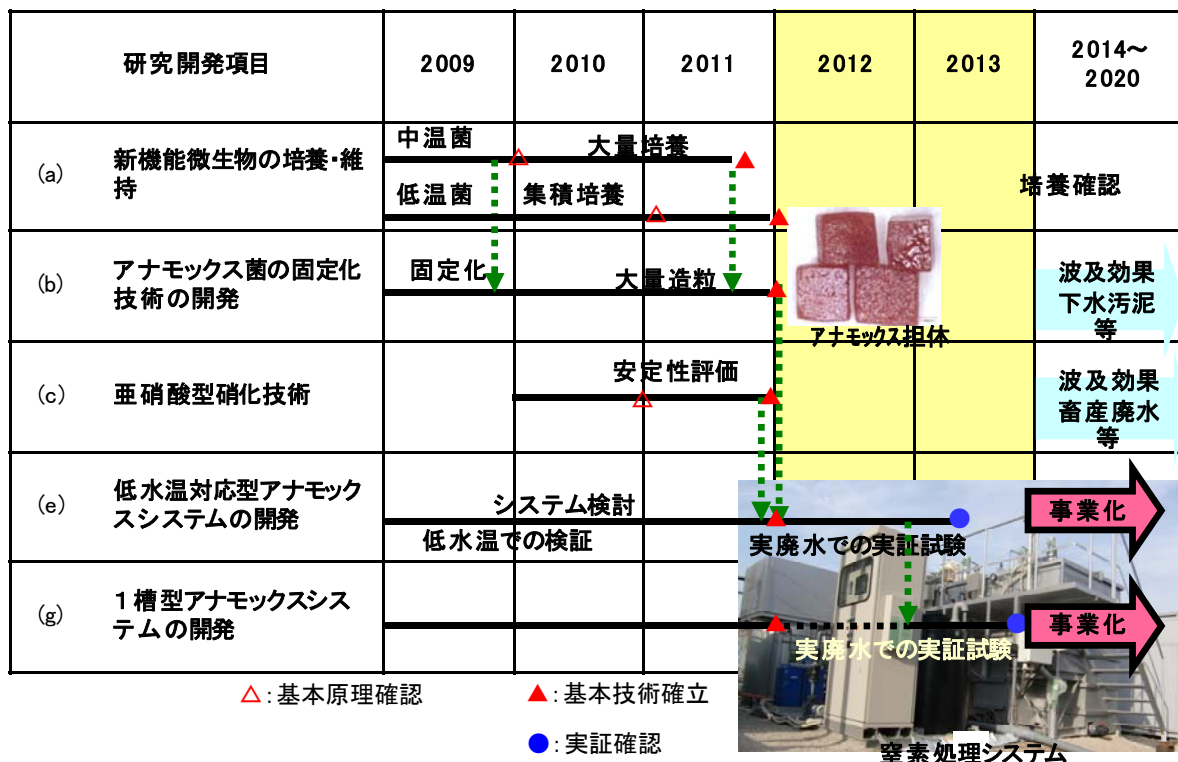
おり、各種工場廃水や下水の処理など、幅広く用いられている。この硝化・脱窒法は有用であると考えられるが、特に窒素濃度が高い廃水において、①硝化に多大な曝気動力を要することや、②脱窒に要するメタノール等の薬注費の増大、③メタノール添加に伴う余剰汚泥の処分費、④処理速度が遅いため、大きな設置スペースが必要などといった、多くの課題が残されている。

本研究では、新機能微生物であるアナモックス菌を利用した省スペース・省エネルギー型の廃水処理システムを開発した。大きな目標としては、「従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、窒素除去において曝気エネルギー等使用エネルギーを50%削減する」としている。新機能微生物のアナモックス菌を活用することで、この目標を達成することができた。また、新機能微生物であるアナモックス菌を利用することで、上記課題の②～④についても、同時に解決することができた。

3) 事業化までのシナリオ

非公開部分あり

事業化までの全体工程を図IV.1.8-3に示す。



図IV.1.8-3 事業化までの全体計画

4) 開発課題

① 実廃水への適用検討

アナモックス反応への安定化要因については、その知見が極めて少ない。本研究において、重金属類など阻害要因について検討を行い、基礎的な知見を得ることができた。しかしながら、産業排水中には様々な化学物質が混入することが想定されるため、実廃水での検証を重ねる必要がある。本事業において各種実排水でのラボ試験および実証試験を完了し、その有効性を確認することができた。

② アナモックス菌の大量培養

新機能微生物であるアナモックス菌の基礎的な培養技術については、既に確立しており、研究開発項目(a)-1にて確認している。しかしながら、大規模な廃水処理施設に適用する場合、大量のアナモックス菌をあらかじめ培養する必要がある。そこで、数 m³ 規模での培養試験が必要であった。2011年度から培養槽の検討を行い、2.5m³ 規模での大量培養技術を確立することができた。

③ 実証試験

今まで行ってきた研究内容は、主にラボ試験であり、数 L～数十 L 規模での検討であった。開発技術を確実に実用化につなげるためには、数 m³ 規模スケールアップ検討が必須な課題であった。

本事業では、硝化槽 10m³、アナモックス槽 5m³ 規模での実証試験装置を製作し、化学工場排水の実排水を用いて実証試験を行い、安定した窒素処理性能を得ることができた。こららのことから、主な開発課題を解決し、製品化に至り、包括固定化技術を用い、かつアナモックス菌を用いた排水処理システムとしては、世界初のシステム納入に成功した。

特許・論文・外部発表等リスト

1. RO 膜の開発

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	東レ(株) 神戸大学	特願 2009-163183	国内	2009/07/09	登録	複合半透膜	辺見昌弘他
2	東レ(株) 神戸大学	特願 2009-163194	国内	2009/07/09	未請求 取下	複合半透膜	辺見昌弘他
3	東レ(株)	特願 2010-512456	国内	2010/03/18	登録	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
4	東レ(株)	PCT/JP2010/054641	PCT	2010/03/18	各国移 行	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
5	東レ(株)	特願 2010-077003	国内	2010/03/30	擬制取 下	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
6	東レ(株) 神戸大学	特願 2010-103272	国内	2010/04/28	擬制取 下	複合半透膜	志村晴季他
7	東レ(株) 東京大学	特願 2010-129412	国内	2010/06/04	審査 請求中	複合半透膜	中辻宏治他
8	東レ(株)	特願 2010-272212	国内	2010/12/07	擬制取 下	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
9	東レ(株)	PCT/JP2011/057637	PCT	2011/03/28	各国移 行	複合半透膜	峰原宏樹他
10	東レ(株)	特願 2011-077677	国内	2011/03/31	審査 請求中	複合半透膜および その製造方法	志村晴季他
11	東レ(株) 神戸大学	PCT/JP2011/059236	PCT	2011/04/14	各国移 行	複合半透膜	志村晴季他
12	東レ(株)	特願 2011-157551	国内	2011/07/19	出願	複合半透膜の製造 方法	徳山尊大他
13	東レ(株)	PCT/JP2011/078037	PCT	2011/12/05	各国移 行	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
14	東レ(株)	特願 2012-146072	国内	2012/06/28	擬制取 下	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
15	東レ(株)	特願 2012- 282098	国内	2012/12/26	出願	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
16	東レ(株)	特願 2013-038292	国内	2013/02/28	出願	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他
17	東レ(株)	PCT/JP2013/062917	PCT	2013/05/08	公開	複合半透膜および その製造方法	峰原宏樹他

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	辺見昌弘他	東レ(株)、 東京大学	Self-Organized Liquid-Crystalline Nanostructured Membranes for Water Treatment: Selective Permeation of Ions	Adv. Mater. 2012, 24, 2238-2241	有	2012/05/02

【外部発表】

番号	年度	学会名／新聞・雑誌名	タイトル	著者
1	H21	化学工学会第41回秋季大会(広島) 2009年9月16日	Layer-by-layer法を用いた高分子電解質多層NF膜の作製とその透過性制御	今西真章、大向吉景、丸山達生、曾谷知弘、松山秀人(神戸大)
2	H21	The 5th conference of Aseanian Membrane Science(神戸) 2009年7月12日	Relation between membrane performance and preparation condition in cellulose acetate hollow fiber membrane via thermally induced phase separation method	平見啓祐、大向吉景、丸山達生、曾谷知弘、松山秀人(神戸大)
3	H21	イノベーションクーリエ誌(2010/2/15)	丈夫なRO膜を作る	辺見昌弘
4	H21	化学工学会第75年会(鹿児島) 2010年3月18日	Preparation and characterization of PVDF/PVP blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method	Rajabzadeh Saeid, Rikenya Ryo、大向吉景、丸山達生、松山秀人(神戸大)
5	H22	日本膜学会第32年会(東京) 2010年5月13日	Layer-by-layer法を用いたナノろ過膜の作製および架橋による安定性の検討	今西真章、大向吉景、丸山達生、松山秀人、富岡洋樹、辺見昌弘(神戸大、東レ)
6	H22	The 6th conference of Aseanian Membrane Science(シドニー) 2010年11月22日	Preparation of NF membrane by layer-by-layer assembly and its stabilization by crosslinking	大向吉景、丸山達生、松山秀人、富岡洋樹、辺見昌弘(神戸大、東レ)
7	H22	第19回ポリマー材料フォーラム(名古屋) 2010年12月2日	交互吸着法によるナノろ過膜の研究	志村晴季、今西真章、大向吉景、丸山達生、松山秀人、富岡洋樹、辺見昌弘(神戸大、東レ)

2. NF膜の開発

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	日東電工(株)	特願 2010-031648	国内	2010/2/16	出願	複合分離膜およびその製造方法	釜田卓、新谷卓司、都留稔了、吉岡朋久、孔春龍
2	日東電工(株) 広島大学	特願 2010-121026	国内	2010/05/26	出願	複合分離膜およびその製造方法	都留稔了、吉岡朋久、孔春龍、釜田卓、新谷卓司

3	日東電工(株)	特願※ JP2011-000858	国内	2011	出願	複合分離膜および その製造方法	釜田卓, 新谷卓司
4	日東電工(株)	特願 2011-031190	国内	2011	出願	複合分離膜および その製造方法	釜田卓, 新谷卓司

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	Yoshiaki Kiso ^a , Kentaro Muroshige ^a , Tatsuo Oguchi ^a , Toshiro Yamada ^b , Masahiko Hhirose ^c , Tomomi Ohara ^c , Takuji Shintani ^d	^a Toyohashi University of Technology ^b National Institute of Public Health ^c Nitto Denko Corporation ^d Nitto Denko Corporation	Effect of molecular shape on rejection of uncharged organic compounds by nanofiltration membranes and on calculated pore radii	J. Memb. Sci. 358 (2011) 101-113	有	2010
2	Chunlong Kong ^a , Masakoto Kanezashi ^a , Tetsuya Yamamoto ^a , Takuji shintani ^b , Toshinori Tsuru ^a	^a Hiroshima University ^b Nitto Denko Corporation	Co-solvent-mediated synthesis of thin polyamide membranes	J. Memb. Sci. 362 (2010) 76-80	有	2010
3	Chunlong Kong ^a , Takuji shintani ^b , Toshinori Tsuru ^a	^a Hiroshima University ^b Nitto Denko Corporation	“Pre-seeding”-assisted synthesis of a high performance polyamide-zeolite nanocomposite membrane for water purification	New J. Chem. 34 (2010) 2101- 2104	有	2010
4	Chunlong Kong , Akira koushima , Takashi Kamada, Takuji Shintani, Masakoto Kanezashi ,Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru	^a Hiroshima University ^b Nitto Denko Corporation	Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocompositemembranes prepared by metal-alkoxide -assisted interfacial polymerization	J. Memb. Sci. 368(2011) 382 -388	有	2011
5	Chunlong Kong, Takuji Shintani, Takashi Kamada, Viatcheslav Freger, Toshinori Tsuru	^a Hiroshima University ^b Nitto Denko Corporation	Co-solvent-mediated synthesis of thin polyamide membranes	J. Memb. Sci.368 (2011) 10 -16	有	2011
6	Chunlong Kong ^a , Akira koushima ^a , Takashi Kamada ^b , Takuji Shintani ^b , Masakoto Kanezashi ^a , Tomohisa Yoshioka ^a , Toshinori Tsuru ^a	^a Hiroshima University ^b Nitto Denko Corporation	Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide- assisted interfacial polymerization	J. Memb. Sci. 368 (2011) 382-388	有	2011

【外部発表】

番号	年度	学会名／新聞・雑誌名	タイトル	著者
1	H21	AMS in Kobe	Development of organic-inorganic hybrid NF/RO membranes by interfacial polymerization	Akira Koshima, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru
2	H21	イノベーションクーリエ誌 (2010/3/23)	NF 膜の消費エネルギーを削減	高梨考一
3	H22	The 6th Aseanian Membrane Socociety, November 2010, Sydney	New concept of polyamide-based RO/NF membranes for better performance (査読無)	Toshinori Tsuru, Chunlong Kong
4	H22	化学工学会第42回秋季大会, 同志社大学, 2010年9月	Design of high performance zeolite-polyamide nanocomposite membranes for reverse osmosis and nanofiltration (査読無)	Chunlong Kong, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru
5	H22	International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), July 2011, Amsterdam	Advanced RO/NF performance of TMC (trimesoly chloride)/MPD (metaphenylenediamine)-based polyamide membranes (査読有)	Toshinori Tsuru, Chunlong Kong, Akira Koshima, S. Sasaki, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Takashi Kamada, Takuji Shintani
6	H22	化学工学会 第76年会, 東京農工大学, 2011年3月	界面重合法による有機無機ハイブリッド RO/NF膜の開発 (査読無)	光嶋 章, 金指 正言, 吉岡 朋久, 都留稔了
7	H22	第13回化学工学会学生発表会 神戸大会(西日本地区), 2011/3/5, 神戸大学	界面重合法による高透水性ポリアミド系有機無機ハイブリッド膜の開発 (査読有)	佐々木翔一, 金指 正言, 吉岡朋久, 都留稔了
8	H22	International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), July 2011, Amsterdam	Advanced RO/NF performance of TMC (trimesoly chloride)/MPD (metaphenylenediamine)-based polyamide membranes (査読有)	Toshinori Tsuru, Chunlong Kong, Akira Koshima, S. Sasaki, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Takashi Kamada, Takuji Shintani

9	H22	分離技術会年会2011, 2011/6/3~4, 明治大学	2step界面重合法によるポリアミド系有機無機ハイブリッド膜の開発(査読有)	佐々木翔一, 金指正言, 吉岡朋久, 都留稔了
10	H23	第49回環境工学研究フォーラム	NF膜による微量有機成分の除去機構(査読有)	MidoriYoshimoto, Katsuki kimura, Shaik Khaja Lateef, Yoshimasa Watanabe
11	H24	日本膜学会第34年会, 2012年5月8-9日, 早稲田大学	ナノろ過膜の分離活性層構造制御による高透水化検討(査読有)	釜田 卓, 小原知海, 新谷卓司, 都留稔了
12	H24	the 7th conference of Aseanian Membrane Society(AMS7), 2012/7/4~6, Korea	Development of polyamide organic-inorganic hybrid membranes by 2-step interfacial polymerization(査読有)	Shoichi Sasaki, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru
13	H24	公益社団法人化学工学会 第44回秋季大会, 2012/9/19~21, 東北大学	スプレー法を用いたポリアミド系有機無機ハイブリッド膜の2step 製膜(査読有)	佐々木翔一, 金指正言, 吉岡 朋久, 都留 稔了
14	H24	AICHE Annual Meeting, October 31, Pittsburg	2-step interfacial polymerization of trimesoyl chloride(TMC)/metaphenylenediamine(MPD)-derived polyamide for preparation of organic/inorganic hybrid reverse osmosis membranes (査読無)	Toshinori Tsuru, Shoichi Sasaki, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka

3. 分離膜の細孔計測技術の開発及び標準化に向けた性能評価手法の開発

【特許】なし

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林	産総研	Low-energy Positron Annihilation Study of Composite Reverse Osmosis Membranes	Journal of Physics: Conference Series, 262 巻, 論文番号 012013	有	(2011/01)
2	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林	産総研	Correlation Study between Free-volume Holes and Molecular Separations of	Journal of Physical Chemistry C, 115 巻, 18055 頁~18060 頁	有	(2011/08)

			Composite Membranes for Reverse Osmosis Processes by means of Variable-energy Positron Annihilation Techniques			
3	周, 陳, 大島, 伊藤, オローク, 黒田, 鈴木, 柳下他	産総研	In-situ Characterization of Free-Volume Holes in Polymer Thin Films under Controlled Humidity Conditions with an Atmospheric Positron Probe Microanalyzer	Applied Physics Letters, 101 巻, 1 号, 論文番号 014102	有	(2012/07)
4	伊藤, 陳, 周, 大島, 柳下, 鈴木, 小林	産総研	低速陽電子消滅法による水処理用複合膜のサブナノ空孔解析	高分子論文集, 69 巻, 7 号, 443 頁~447 頁	有	(2012/07)
5	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林	産総研	Layer Structures of Composite Membranes for Water Filtration Elucidated by Variable-energy Positron Annihilation	Materials Science Forum, 733 巻, 45 頁~48 頁	有	(2013/01)

【外部発表】

番号	年度	学会名	タイトル	著者
1	H21	環境浄化技術誌 (2009/7)	陽電子消滅法による細孔測定技術	田村 真紀夫
2	H21	京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」(2009/11/20)	Nanostructure of Reverse Osmosis Membranes Studied by Positron Beams	陳, 伊藤, 柳下, 鈴木, 小林
3	H22	12th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques (2010/8/1-6)	Low-energy Positron Annihilation Study of Composite Reverse Osmosis Membranes	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
4	H22	イノベーションクーリエ誌 (2010/3/23)	膜の性能を評価する	柳下 宏, 小林 慶規
5	H22	第 53 回放射線化学討論会 (2010/9/21-23)	Composite Reverse Osmosis Membranes Studied by Low-energy Positron Annihilation Techniques	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
6	H22	京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」(2010/11/26-27)	Pore Structure and Related Performance for Composite Reverse Osmosis Membranes as Seen by Low-energy Positrons	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
7	H23	第60回高分子学会年次大会 (2011/05/27)	低速陽電子消滅法による水処理用複合膜のサブナノ細孔解析	伊藤, 陳, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
8	H23	第48回アイソトープ・放射線研究発表会 (2011/07/08)	Pore Structure of the Composite Membranes for Water Filtration Studied by Low-Energy Positrons	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
9	H23	International Workshop on Positron Study on Defects 2011 (2011/08/28)	Relationship between the Subnano Holes and Molecular Rejection of Composite Membranes Elucidated by Energy-tunable Positions	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
10	H23	10th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (2011/09/08)	Nano and Subnano Structures of Composite Membranes for Water Filtration Elucidated by Variable-energy Positron Annihilation	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
11	H23	第54回放射線化学討論会 (2011/09/30)	A Role of Sub-nm Holes in Molecular Rejection of Composite Membranes for Water	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林

			Filtration Studied by Low-energy Positron Annihilation Techniques	
12	H23	第9回環境研究シンポジウム (2011/11/8)	陽電子消滅法によるRO膜の細孔計測	榎, 柳下, 伊藤, 小林, 大島, 鈴木
13	H23	膜シンポジウム 2011 (2011/11/19)	低速陽電子消滅法による水処理用複合膜の細孔構造評価	伊藤, 陳, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
14	H23	膜シンポジウム 2011 (2011/11/19)	Characterization of the Hole Structure in Composite Membranes for Water Purification by means of Slow Positron Annihilation Techniques	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
15	H23	京大原子炉専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」 (2011/12/02)	Layer Structure of Composite Membranes for Water Purification Studied by Low-energy Positrons	陳, 伊藤, 柳下, 大島, 鈴木, 小林
16	H24	日本膜学会第34年会 (2012/05/08)	低速陽電子消滅法による水処理用複合膜の積層構造および細孔構造	伊藤, 陳, 周, 大島, 柳下, 鈴木, 小林
17	H24	プレス発表 (2012/06/26)	大気中に取り出した低速陽電子でみる分子のすき間—海水淡水化用ろ過膜など機能性薄膜の“その場”評価を実現—	大島, 伊藤
18	H24	第14回放射線プロセスシンポジウム (2012/06/28)	環境制御陽電子プローブマイクロアナライザーの開発	大島, 周, 伊藤, 陳, オローク, 黒田, 鈴木, 柳下ら
19	H24	第49回アイソトープ・放射線研究発表会 (2012/07/10)	実環境制御陽電子プローブマイクロアナライザーの開発	周, 大島, 陳, 伊藤, オローク, 黒田, 鈴木, 柳下ら
20	H24	第49回アイソトープ・放射線研究発表会 (2012/07/10)	低速陽電子消滅による市販ポリアミド系分離膜の自由体積空隙解析	伊藤, 陳, 周, 大島, 柳下, 鈴木, 小林
21	H24	16th International Conference on Positron Annihilation (2012/08/21)	Nanoscopic Layer and Hole Structures of Polymeric Separation Membranes for Water Purification as Elucidated by Energy-tunable Positron Annihilation	伊藤, 陳, 周, 大島, 柳下, 鈴木, 小林
22	H24	16th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-16) (2012/08/23)	Development of the humidity controlled atmospheric positron probe microanalyzer (PPMA) and its application in polymer thin films	周, 大島, 陳, 伊藤, オローク, 黒田, 鈴木, 柳下ら
23	H24	第73回応用物理学会学術講演会 (2012/09/12)	環境制御陽電子プローブマイクロアナライザーの開発	大島, 周, 伊藤, 陳, オローク, 鈴木, 柳下
24	H24	光化学討論会 (2012/09/13)	蛍光寿命測定法によるRO膜の低分子透過率測定法の検討	古部, 村田, 柳下
25	H24	第61回高分子討論会 (2012/09/19)	低速陽電子消滅法による水処理用複合膜の細孔と分離性能の相関	伊藤, 陳, 周, 大島, オローク, 柳下, 鈴木, 小林
26	H24	第55回放射線化学討論会 (2012/09/28)	水処理用分離膜の溶質分離性能と陽電子消滅による微視的構造	伊藤, 陳, 周, 大島, 柳下, 鈴木, 小林
27	H24	1st China-Japan Joint Workshop on Positron Science (JWPS2012) (2012/10/18)	Free-volume hole characterization of polymer thin films in controlled humidity conditions by an atmospheric positron probe microanalyzer	周, 大島, 陳, 伊藤, オローク, 黒田, 鈴木, 柳下ら
28	H24	膜シンポジウム 2012 (2012/11/08)	低速陽電子寿命法でみた湿度環境下における親水性高分子薄膜の自由体積空隙	伊藤, 陳, 周, 大島, オローク, 柳下, 鈴木, 小林
29	H24	京大原子炉専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」 (2012/11/30)	Nanostructure of Polyvinyl Alcohol Ultrathin Films Characterized by Low-energy Positron Annihilation Techniques	周, 大島, 伊藤, オローク, 鈴木, 萩原, 柳下
30	H24	京大原子炉専門研究会「陽電子	低速陽電子の大気取り出しモンテカルロ・シ	オローク, 周, 大島,

	科学とその工学への応用」 (2012/11/30)	ミュレーション	伊藤, 鈴木
--	------------------------------	---------	--------

4. 担体添加型MBRシステムの開発

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内外 国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	(株)日立プラントテクノロジー	特願 2010-010241	国内	2010/01/20	出願	廃水処理システム、及び 廃水処理方法	森直道他
2	同上	13/010029	米国	2011/01/20	出願	同上	同上
3	同上	201110025279. 5	中国	同上	出願	同上	同上
4	同上	11000327. 4	EPC	同上	出願	同上	同上
5	同上	特願 2011-029072	国内	2011/02/14	登録	平膜ろ過装置及び平膜ろ 過方法(特許第 5605802 号)	森田穰他
6	同上	特願 2011-029073	国内	2011/02/14	出願	膜分離活性汚泥システム 及び膜分離活性汚泥方法	和田圭史他
7	同上	特願 2011-0284874	国内	2011/02/27	出願	平膜型分離装置	森田穰他
8	同上	GC2012-20507	湾岸	2012/02/14	出願	平膜ろ過装置及び平膜ろ 過方法	森田穰他
9	同上	GC2012-20509	湾岸	2012/02/14	出願	平膜ろ過装置及び平膜ろ 過方法	和田圭史他
10	同上	CN 201210029803.0	中国	2012/02/10	出願	平膜ろ過装置及び平膜ろ 過方法	森田穰他
11	同上	CN 201210029799.0	中国	2012/02/10	出願	膜分離活性汚泥システム 及び膜分離活性汚泥法	和田圭史他
12	同上	特願 2012-025802	国内	2012/02/09	出願	膜分離装置	花本陽介他
13	同上	特願 2012-150238	国内	2012/7/4	出願	膜分離装置	和田圭史他
14	同上	特願 2013-112234	国内	2013/5/28	出願	平膜型膜分離装置の膜面 洗浄方法、および、平膜 型膜分離装置	和田圭史他

(※European Patent Convention :欧州特許条約)

【論文】なし

【外部発表】

番号	発表者	所属	タイトル	発表先	査読	発表年
1	(株)日立プラントテクノロジー、東レ(株)	—	省エネ型 MBR 技術の開発～担体添加型 MBR システムの開発～	日本下水道新聞	無	2010年 2月
2	同上	—	担体添加型 MBR システムの開発	Inter Aqua 2010 国際水ソリューション総合展	—	2010年 2月
3	(株)日立プラントテクノロジー	—	担体添加型 MBR システムを開発	日立プラントテクノロジー技報 No.5 p8	—	2011年 1月
4	同上	—	担体添加型 MBR システムの開発	Inter Aqua 2011 国際水ソリューション総合展	—	2011年 2月
5	森田穰	(株)日立プラントテクノロジー	担体添加による膜ろ過速度の高速化に関する検討	水環境学会年会	無	2011年 3月
6	和田圭史	同上	担体添加による膜ろ過の高速化の原理に関する実験的検討	同上	無	2011年 3月
7	(株)日立プラントテクノロジー、東レ(株)	—	担体添加型 MBR システムの開発	Inter Aqua 2012 国際水ソリューション総合展	—	2012年 2月
8	(株)日立プラントテクノロジー、東レ(株)	—	日立プラントテクノロジーと東レ、下水処理システムの動力30%超削減	日刊工業新聞	—	2012年 6月
9	森田穰	(株)日立プラントテクノロジー	Membrane Bioreactor Technology for Sewage Treatment - An overview of a case study in Malaysia.	10th Annual Waste Management Conference & Exhibition 2012	無	2012年 7月
10	和田圭史 他	同上	担体添加型膜分離活性汚泥法における膜ろ過運転条件の検討	水環境学会シンポジウム	無	2012年 9月
11	(株)日立プラントテクノロジー、東レ(株)	—	担体添加型 MBR システムの開発	Inter Aqua 2013 国際水ソリューション総合展	—	2013年 2月
12	花本陽介 他	(株)日立プラントテクノロジー	膜モジュールの膜面洗浄効率に関わる散気構造評価	第23回環境工学総合シンポジウム2013	無	2013年 7月
13	和田圭史 他	同上	担体添加型膜分離活性汚泥法における散気量削減検討	同上	無	同上
14	森田穰	(株)日立製作所	担体添加型 MBR の開発による MBR システムの省エネ化	生物学的水処理システムの技術動向と効率・性能向上に貢献する重要技術	無	2014年 6月

5. 省エネ型MBR技術の開発

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内外国PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	(株)クボタ	特願 2011-065398	国内	2011/03/24	出願	MBRのファウリング評価方法及び運転方法	鈴木他
2	(株)クボタ	特願 2012-040826	国内	2012/02/28	出願	膜分離活性汚泥処理方法およびシステム	鈴木他
3	(株)クボタ	特願 2012-072916	国内	2012/03/28	出願	膜分離装置の運転方法および膜分離装置	吉田他
4	(株)クボタ	特願 2012-072917	国内	2012/03/28	出願	膜分離装置の運転方法および膜分離装置	吉田他
5	(株)クボタ	PCT/JP2013/059179	PCT	2013/03/28	出願	膜分離装置の運転方法および膜分離装置	吉田他

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	長岡ら	東京都市大学	膜分離活性汚泥法(MBR)における膜細孔内EPSの分析	土木学会第65回年次学術講演会	無	2010
2	大井	(株)クボタ	浸漬型平膜を用いた膜分離活性汚泥法(MBR)処理システム	配管技術2011年2月増刊号 水処理技術の最新動向	無	2011
3	大井	(株)クボタ	高効率・省エネ先端技術 MBR平膜	水環境・水処理技術事典	無	2011
4	鈴木ら	(株)クボタ	下水処理向け膜分離活性汚泥法における汚泥性状評価	第46回日本水環境学会年会	無	2012
5	徳島	(株)クボタ	省エネ型 MBR 技術の開発	日本膜学会第34年会	無	2012
6	岡田	(株)クボタ	膜ファウリング	月刊浄化槽2012年5月号	無	2012
7	鈴木	(株)クボタ	生物学的アプローチによる膜ファウリング抑制技術の開発	クボタ技報第46号	無	2012
8	長岡ら	東京都市大学	平膜状浸漬型 MBR における間欠曝気が膜面せん断力の変動に与える影響	第47回日本水環境学会年会	無	2013
9	長岡ら	東京都市大学	平膜状浸漬型 MBR における間欠曝気開始時に発生するせん断力の発生機構	第50回下水道研究発表会	無	2013
10	長岡ら	東京都市大学	レーザー変位計による曝気に伴う浸漬型平膜モジュールの振動パターン計測	第50回環境工学研究フォーラム	無	2013
11	長岡ら	東京都市大学	平膜状浸漬型 MBR における曝気が平膜モジュールの振動に与える影響	第48回日本水環境学会年会	無	2014

【外部発表】

番号	年度	学会名、雑誌名	タイトル	著者
1	2010	配管技術 2011 年 2 月増刊号 水処理技術の最新動向	浸漬型平膜を用いた膜分離活性汚泥法 (MBR)処理システム	大井
2	2010	水環境・水処理技術事典	高効率・省エネ先端技術 MBR 平膜	大井
3	2011	日刊工業新聞 2012 年 1 月 11 日号、1 月 24 日号	省エネ型 MBR 技術の開発	大井(取材対応)

6. 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内外 国 PCT*	出願日	状態	名 称	発明者
1	日本カニゼン 原研		国内	2014/1/27	出願		
2	日本カニゼン	特 願 2012- 188548	国内	2012/8/29	公開	垂鉛イオン吸着性樹脂	渡辺純貴 熊野英明
3	(株)アクア テック	特願 2010-18443	国内	2010/8/3	公開	硫化ニッケル汚泥より金属ニッ ケルを回収する方法	松浪豊和 能見亮一 大西彬聰
4	(株)アクア テック	PCT/JP2011/ 067388	国際	2011/7/29	公開	同上国際特許出願(日本含む)	同上
5	(株)アクア テック	特 願 2011- 273860	国内	2011/11/2 4	公開	種々の種類の産業廃棄物廃液 を1槽で処理する方法	大西彬聰 松浪豊和
6	産総研	特 願 2012- 151482	国内	2012/7/5	公開	無電解銅めっき廃液を処理する 方法及びその装置	辰巳憲司 市川廣保
7	国立大学法 人 佐賀大 学	特願 2012-147872	国内	2012/6/29	公開	フッ化物イオン除去方法	大渡啓介 川喜田英孝 井上勝利 パウディア ル ハリ
8	鎌田バイオ エンジニア リング(株) 国立大学法 人 佐賀大 学		国内	2014/1/23	出願		
9	鎌田バイオ エンジニア リング(株)		国内	2014/1/17	出願		
10	鎌田バイオ エンジニア リング(株)	特願 2012-124653	国内	2012/5/31	公開	ろ過装置、そのろ過方法及びろ 材の逆洗方法	鎌田博文

(* Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名 ページ番号	査読	発表年
1	齋木幸則 長縄弘親 田中幹也	日本カニゼン 原研 産総研	エマルションフロー溶媒抽出法を利用した使用済み無電解ニッケルめっき液のリサイクル技術	日本パーカラライジング 技報	有	審査中
2	T. Nagano, H. Mitamura, Y. Yamashita, N. Yanase, H. Suzuki, H. Naganawa	原研	Continuous Liquid-Liquid Extraction of Nickel from Simulated Electroless Nickel Plating Liquid Wastes by Using a Counter Current Emulsion Flow Extractor	Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol.21 No.1, 111-117	有	2014
3	C. R. Adhikari 佐藤祐美子 田中幹也	産総研	Improved Durability of Solvent Impregnated Resin Using Acidic Organophosphorus Extractant	環境資源工学 61, 21	有	2014
4	C. R. Adhikari 成田弘一 田中幹也	産総研	Solvent Extraction Equilibrium of Zinc from Nitrate Solutions with 2-ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester	Industrial & Engineering Chemistry Research 51, 16433	有	2012
5	田中幹也 長縄弘親 渡辺純貴 熊野英明	産総研 原研 日本カニゼン	溶媒抽出法を用いた使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケル連続回収	表面技術 62, 554	無	2011
6	H. Paudyal B. Pangeni 井上勝利 川喜田英孝 大渡啓介 原田浩幸 S. Alam	佐賀大 メモリアル大(カナダ)	Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded with multi-valent metal ions	Journal of Hazardous Materials	有	印刷中
7	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也	産総研 日本カニゼン	Selective removal of zinc from electroless nickel plating bath by solvent impregnated resin using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2ethylhexyl ester as the extractant	Solvent Extraction and Ion Exchange 29 , 323-336	有	2011
8	原田敦弘 高木俊之 片岡祥 山本拓司 遠藤明	産総研	Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol	Adsorption 17, 171-178	有	2011
9	田中幹也 成田弘一 齋木幸則	産総研	溶媒抽出法を用いた使用済み無電解ニッケルめっき液からのニッケルリサイクルに関する研究	化学工学論文集 36, 201-206	有	2010
10	R. R. Navarro 市川廣保 和田慎二 辰巳憲司	産総研	Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater	Chemosphere 80, 404-409	有	2010
11	H. Paudyal B. Pangeni 井上勝利 川喜田英孝	佐賀大 メモリアル大(カナダ)	Adsorptive removal of trace concentration of fluoride ion from water by using dried orange juice residue	Chemical Engineering Journal 223, 844-853	有	2013

	大渡啓介 K. N. Ghimire 原田浩幸 S. Alam					
12	H. Paudyal B. Pangen 井上勝利 川喜田英孝 大渡啓介 S. Alam	佐賀大 メモリアル大(カナダ)	Adsorptive removal of fluoride from aqueous medium using a fixed bed column packed with Zr(IV) loaded dried orange juice residue	Bioresource Technology 146, 713-720	有	2013
13	井上勝利 H. Paudyal	佐賀大 メモリアル大(カナダ)	バイオマス廃棄物を利用したフッ化物イオンの吸着・除去	ケミカル エンジニアリング 59(1), 43-49	有	2014
14	大西彬聰	アクアテック	ガスセンサー制御硫化物法によるレアメタル回収	科学と工業	無	2010
15	大西彬聰	アクアテック	ガスセンサーを用いた廃液処理一液中反応制御技術	表面技術 (表面技術協会誌)	無	2011
16	大西彬聰 佐藤みなみ	アクアテック	特集:自動車リサイクル技術動向「ガスセンサー制御硫化物法によるレアメタルの回収」	自動車技術 自動車技術会	無	2012
17	大西彬聰 宮澤憲一	アクアテック	「ガスセンサー制御硫化物法による廃水・汚泥からのレアメタルの回収」	水環境学会誌 日本水環境学会誌	無	2014
18	原田敦弘 高木俊之 川合章子 遠藤明	産総研	Effect of synthesis conditions of polyallylamine-beads-glucose (PAA-Glu) on boron adsorption	Adsorption 19, 1-9	有	2013

【外部発表】

番号	発表者	所属	タイトル	学会名	発表年
1	長縄弘親	原研	エマルションフロー法による排水中レアメタル回収と廃液浄化技術及びその事例-簡便・弊コスト型の新抽出分離法	(株)技術情報センター(TIC)セミナー	2014
2	長縄弘親	原研	新しい溶媒技術の紹介-エマルションフロー法-	レアメタル資源再生技術研究会	2014
3	田中幹也	産総研	排水中レアメタル等有価物の分離回収技術について-めっき排水を中心に-	日本産業機械工学会 環境ビジネス委員会(水分科会)講演会	2014
4	田中幹也 新山洋子 原田貴代 成田弘一	産総研	LIX84I によるニッケルの抽出に与える有機酸の影響	第 32 回溶媒抽出討論会	2013
5	C. R. Adhikari 佐藤祐美子 田中幹也	産総研	Improvement of the Durability of Solvent Impregnated Resin Using Acidic Organophosphorus Extractant	The 12th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology	2013
6	C. R. Adhikari 佐藤祐美子 田中幹也	産総研	Improved durability of solvent impregnated resin using acidic organophosphorus extractant	The 11th Japan / Korea International Symposium	2013
7	長縄弘親	原研	エマルションフロー法による排水中レアメタル等の回収とリサイクル-低コスト及び簡便・迅速・高操作性を合	(株)技術情報センター(TIC)セミナー	2012

			わせ持つ新抽出装置による金属回収-		
8	田中幹也 成田弘一 尾形剛志	産総研	Solvent Extraction Equilibria of Rare Earth Metal Ions with 2-ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester	日本希土類学会 30 周年記念国際シンポジウム	2012
9	C. R. Adhikari 成田弘一 田中幹也	産総研	Solvent Extraction Equilibrium of Zinc from Nitrate Solutions with 2-ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester in an Alkane Diluent	第 31 回溶媒抽出討論会	2012
10	田中幹也	産総研	無電解ニッケルめっきのミニマムエミッション化	平成 24 年度第 1 回材料技術交流会	2012
11	田中幹也	産総研	Thermodynamic analysis of the solvent extraction of zinc with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester	The 10th Anniversary Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science	2012
12	C. R. Adhikari 小山和也 田中幹也	産総研	Coating of Solvent Impregnated Resin with Polyvinyl Alcohol for Durable Performance	資源・素材学会春季大会	2012
13	長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 三田村久吉, 田中幹也, 熊野英明, 渡辺純貴	原研 産総研 日本カニゼン	エマルションフロー法を利用した無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル回収	化学工学会・第 43 回秋季大会	2011
14	長縄弘親, 柳瀬信之, 永野哲志, 三田村久吉, 熊野英明, 渡辺純貴, 田中幹也	原研 日本カニゼン 産総研	エマルションフロー装置による無電解ニッケルめっき廃液からのニッケル回収	資源・素材学会 2011	2011
15	長縄弘親	原研	エマルションフローによる金属等の回収	平成 23 年度 IRDA(茨城県研究開発型企業交流会)技術展示会	2011
16	田中幹也 森井奈保子 佐藤祐美子 成田弘一	産総研	LIX84I によるニッケル抽出における PC88A の加速効果	2011 年 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会	2011
17	田中幹也 森井奈保子 佐藤祐美子 成田弘一	産総研	A Kinetic Study on the Nickel Solvent Extraction with LIX84I Accelerated by PC88A	The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology	2011
18	田中幹也 成田弘一	産総研	Interfacial species in the metal extraction with LIX841 and PC-88A	Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference	2011
19	田中幹也 成田弘一	産総研	Application of solvent extraction to the electroless nickel plating industry -nickel recovery from the spent baths and the bath life extension	International Solvent Extraction Conference 2011	2011

20	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也	産総研 日本カニゼン	Removal of zinc from electroless nickel plating bath for the life extension by solvent impregnated resin	化学工学会第 43 回秋季大会	2011
21	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也 成田弘一	産総研 日本カニゼン	Application of Solvent Impregnated Resin for the Zinc Removal from Electroless Nickel Plating Bath	資源・素材学会秋季大会	2011
22	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也	産総研 日本カニゼン	Selective removal of zinc from electroless nickel plating bath by solvent impregnated resin using PC88A for bath life extension	The 9th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science	2011
23	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也	産総研	Removal of zinc from electroless nickel plating bath by solvent impregnated resin	第 29 回溶媒抽出討論会	2010
24	C. R. Adhikari 田中幹也 成田弘一	産総研	Equilibria of zinc(II) solvent extraction with PC88A	資源・素材学会秋季大会	2010
25	田中幹也 土居内隆喜 佐藤祐美子 成田弘一	産総研	Interfacial study on the mechanism of nickel extraction with 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime accelerated by acidic organophosphorous reagent	The 7th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science	2009
26	市川廣保 R.R.Navarro 辰巳憲司	産総研	無電解めっき廃液の鉄・銅フェントン酸化による処理	第 14 回日本水環境学会シンポジウム	2011
27	市川廣保 R.R.Navarro 辰巳憲司	産総研	Difference between Fe and Cu Fenton's catalysts for the treatment electroless copper plating waste	The 17th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil	2011
28	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也	産総研 日本カニゼン	Selective removal of zinc from electroless nickel plating bath by solvent impregnated resin using PC88A for bath life extension	The 9th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science	2011
29	H.Paudyal 井上勝利 川喜田英孝 大渡啓介	佐賀大	Adsorptive removal of fluoride from water by using metal-loaded orange waste	The 9 th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science	2011
30	井上勝利 H.Paudyal B. Pangi 川喜田英孝 大渡啓介	佐賀大	Adsorptive removal of fluoride and tetrafluoroborate by metal-loaded orange waste	化学工学会第 76 年会*	2011
31	C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也	産総研	Removal of zinc from electroless nickel plating bath by solvent impregnated resin	第 29 回溶媒抽出討論会	2010
32	遠藤明 原田敦弘 高木俊之 川合章子	産総研	ポリアリルアミンをベースとしたほう素吸着剤の開発	第 8 回環境研究シンポジウム	2010
33	原田敦弘 高木俊之 川合章子	産総研	グルコース修飾ポリアリルアミンのほう素吸着特性	第 24 回日本吸着学会研究発表会	2010

	遠藤明				
34	B. Pangeni H. Paudyal 井上勝利 川喜田英孝 大渡啓介 原田浩幸	佐賀大	Adsorptive separation of tetrafluoroborate from aqueous solution by zirconium(IV)-loaded saponified orange juice residue	第 19 回日韓水環境シンポジウム	2010
35	C. R. Adhikari 田中幹也 成田弘一	産総研	Equilibria of zinc(II) solvent extraction with PC88A	資源・素材学会秋季大会	2010
36	H. Paudyal B. Pangeni 井上勝利 B.K.Biswas 川喜田英孝 大渡啓介	佐賀大	Adsorption behavior of Zr(IV)-loaded orange gel for fluoride removal from aqueous solution	Water and Environment Technology Conference 2010 (WET2010)	2010
37	B. Pangeni H. Paudyal 井上勝利 B. K. Biswas 川喜田英孝 大渡啓介	佐賀大	Adsorption of tetrafluoroborate, BF_4^- , on zirconium(IV)-loaded orange waste gel from aqueous solution	Water and Environment Technology Conference 2010 (WET2010)	2010
38	原田敦弘 高木俊之 片岡祥 山本拓司 遠藤明	産総研	Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol	10th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10)	2010
39	市川廣保 R.R.Navarro 和田慎二 辰巳憲司	産総研	無電解めっき廃液のフェントン酸化による処理	日本水環境学会	2010
40	田中幹也 土居内隆喜 佐藤祐美子 成田弘一	産総研	Interfacial study on the mechanism of nickel extraction with 2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime accelerated by acidic organophosphorous reagent	The 7th Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science	2009
41	原田敦弘 徳丸隆之 高木俊之 遠藤明	産総研	ポリビニルアルコールのほう素の吸着特性	第 23 回日本吸着学会研究発表会	2009
42	H.Paudyal B.Pangeni 井上勝利 川喜田英孝 大渡啓介	佐賀大	Adsorptive removal of fluoride from water using orange waste gel loaded with tetravalent zirconium or cerium ions	International Conference on Ion Exchange (IEX 2012)	2012
43	H. Paudyal B. Pangeni 井上勝利 川喜田英孝 森貞真太郎 大渡啓介	佐賀大	Adsorptive removal of fluoride ions from water by metal loaded orange waste gel	SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) Asia/Pacific 2012	2012
44	H. Paudyal B. Pangeni	佐賀大	Economical adsorptive removal of trace concentration of fluoride from	The 11 th Korea/Japan International Symposium on	2013

	井上勝利 川喜田英孝 大渡啓介		water using dried orange juice residue marketed as cattle food	Resources Recycling and Materials Science	
45	H. Paudyal B. Pangen 井上勝利 川喜田英孝 森貞真太郎 大渡啓介	佐賀大	Preparation of adsorbent from orange juice residue for the removal of fluoride from water	The 9 th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies (APCSEET 2013)	2013
46	大西彬聰	アクアテック	金属汚泥から有用金属回収汚泥削減技術	島屋ビジネスフェスタ	2011
47	大西彬聰	アクアテック	「ガスセンサー制御技術を用いた新しい金属排水・汚泥処理技術」 －排水の高度処理と金属汚泥からの有用金属回収と汚泥削減	東北経済産業局 水処理セミナー	2012
48	川合章子 高木俊之 遠藤明	産総研	ポリアリルアミン系吸着剤のほう素吸着特性	平成 24 年度産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ	2013
49	川合章子 原田敦弘 高木俊之 遠藤明	産総研	ポリアリルアミン系吸着剤のほう素吸着特性	第 24 回日本吸着学会研究発表会	2013
50	川合章子 遠藤明	産総研	ほう素吸着・回収・再利用システムの研究開発	平成 25 年度産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ	2014

*: 東日本大震災により会議は中止となったが、学会として、要旨集記載の範囲において発表されたものと認定。

7. 難分解性化学物質分解

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	住友精密工業株式会社		国内	2014/03/29	出願		

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	水環境中への 1,4-ジオキサンの排出に関する文献および染色事業所での実態調査	工業用水 No.604 P19-28(2011)	有	2010
2	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	水中 1,4-ジオキサンの分解・除去に関する文献調査	工業用水 No.605 P47-59(2011)	有	2010
3	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	1,4-ジオキサンの促進酸化処理による分解	工業用水 No.612 P60-61	無	2012
4	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	オゾンを用いた促進酸化処理による 1,4-ジオキサンの分解-分解性向上における紫外線照射強度及び過酸化水素添加量の影響	工業用水 No.617 P71-77	有	2012

5	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	Evaluation of O3/UV and practical advanced Oxidation processes for degradation of 1,4-dioxane	Ozone Science and Engineering, 35, 331-337(2013)	有	2013
6	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	産業へのオゾン利用技術4 水中名難分解性有機物のオゾンによる分解	日本防菌防黴学会誌 41, 619-627(2013)	有	2013
7	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	オゾンを用いた促進酸化処理による1,4-ジオキサン分解技術	NTS 出版「排水汚水処理技術集成 Vol2」 P347-354	有	2013
8	高橋信行	(独)産業技術総合研究所	オゾンを用いた促進酸化処理による1,4-ジオキサンの分解-化参加水素添加でのオゾン処理による1,4-ジオキサン分解生成物の水環境への影響-	工場用水 No622, P67-74(2014)	有	2013

【外部発表】

番号	年度	学会名	タイトル	発表者
1	2009	IOA 19 th congress	Decomposition of 1,4-dioxane by ozone and ozone/UV	田坂真哉
2	2009	IOA 19 th congress	Ozonation of Dyestuffs and Intermediates and Further Decrease in Dissolved Organic Carbon by Post-biodegradation	高橋信行
3	2009	第44回日本水環境学会	微細気泡を用いた染料溶液のオゾン処理	高橋信行
4	2010	第19回日本オゾン協会年次	工場排水における1,4-ジオキサンの分解	田坂真哉
5	2010	セミナー「1,4-ジオキサンの基準化に対応する最新分解処理技術」	オゾンおよびAOP処理による水中1,4-ジオキサン対策	高橋信行
6	2010	第28回オゾン技術に関する講習会・見学会	水中における1,4-ジオキサン処理-オゾンおよびAOP処理-	高橋信行
7	2011	第20回日本オゾン協会年次	難分解性物質除去排水処理のLCA評価	杉本和明
8	2011	第21回日本MRS-J学術シンポジウム	オゾンによる難分解性有機物の分解と染色廃水処理への応用	高橋信行
9	2012	日本工業用水協会第47回研究発表会	1,4-ジオキサンの促進酸化処理による分解	高橋信行
10	2012	日本工業用水協会第47回研究発表会	1,4-ジオキサンの生物分解について	杉山大輔
11	2012	技術情報センターセミナー	1,4-ジオキサン含有排水処理の現状とオゾンおよびAOP処理法による対策	高橋信行
12	2012	日本オゾン協会 第21回年次研究講演会	オゾンによる難分解性有機物の分解と染色廃水処理への応用	高橋信行
13	2012	第30回日本オゾン講習会	1,4-ジオキサン処理技術と規制動向	高橋信行

8. 新機能生物利用技術

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名 称	発明者
1	(株)日立プラント テクノロジー	特願 2010-178864	国内	2010/08/09	出願	廃水処理装置及び廃水処理方法	木村裕哉、 井坂和一
2	(株)日立プラント テクノロジー	特願 2011-103057	国内	2011/5/2	出願	排水処理方法	木村裕哉、 井坂和一
3	(株)日立製作所	No10-2012- 0040181	韓国	2012/4/18	出願	排水処理方法	木村裕哉、 井坂和一
4	(株)日立製作所	No20121012638 7.6	中国	2012/4/26	出願	排水処理方法	木村裕哉、 井坂和一
5	(株)日立製作所	特願 2013-0065	国内	2013/1/7	出願	排水処理装置及び排水処理方法	木村裕哉、 井坂和一
6	(株)日立製作所		韓国	2014/1/6	出願		
7	(株)日立製作所		国内	2014/1/9	出願		

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年
1	Toshifumi Osaka、 Yuya Kimura、 Yosuke Otsubo、 Yuichi Suwa、 Satoshi Tsuneda、 and Kazuichi Isaka	Waseda University、 Hitachi Plant technologies	Temperature Dependence for Anammox Bacteria Enriched from Freshwater Sediments	Journal of Bioscience and Bioengineering, 114 (4) 429-434	有	2012
2	Yuya KIMURA、 Kazuichi ISAKA、 Futaba KAZAMA	Hitachi Plant technologies	Tolerance Level of Dissolved Oxygen to Feed into Anaerobic Ammonium Oxidation (anammox) Reactor	Journal of Water Environment Technology、Vol9 No2、167-176	有	2011
3	井坂和一、木村裕哉	(株)日立プラ ントテクノロジー	包括固定化技術を用いた 新しい窒素除去プロセス の開発	用水と廃水、p290- 296 Vol53 No4	無	2011
4	古川憲治	熊本大学	アナモックスを活用する高 速窒素除去	日本水産学会誌、 Vol.78, No.2, p.281	無	2012年
5	Kazuichi Isaka, Yuya Kimura, Tomoko Yamamoto, Toshifumi Osaka, and Satoshi Tsuneda	Hitachi, Waseda University	Complete autotrophic denitrification in a single reactor using nitritation and anammox gel carrier	Bioresource Technology,147, 96- 101	有	2013年
6	Masahsi Takekawa, Satoshi Ohita, Daisuke Yoshida, Takahiro Sato, Kousuke Kaneshiro, Satoshi Soda, Michihiko Ike and Kenji Furukawa	Kumamoto University	Effects of operational conditions on treatment performance of single- stage nitrogen removal using anammox and partial nitritation(SNAP) process	Japanese J. of Water Treatment Biology, Vol. 49, No.4, pp.133-142	有	2013年

7	Yuya Kimura and Kazuichi Isaka	Hitachi	Evaluation of Inhibitory Effects of Heavy Metals on Anaerobic Ammonium Oxidation (anammox) by Continuous Feeding Tests	Applied Microbiology Biotechnology (Submitted).	有	2014 年
---	--------------------------------	---------	--	---	---	--------

【外部発表】

番号	発表者	所属	タイトル	学会名、開催場所	形式	発表年
1	井坂和一、木村裕哉、大坂利文、常田聡	(株)日立製作所、早稲田大学	包括固定化アナモックス担体のメタノール耐性と馴養	日本水環境学会、第 48 回日本水環境学会年会、仙台	口頭	2014 年 3 月
2	木村裕哉、井坂和一	(株)日立製作所	包括固定化アナモックス担体を用いた低水温排水処理の実証	日本水環境学会、第 48 回日本水環境学会年会、仙台	口頭	2014 年 3 月
3	北川真衣、大坂利文、木村裕哉、井坂和一、常田聡	早稲田大学、(株)日立製作所	淡水環境堆積物からの Anammox 細菌の低温集積培養	日本水環境学会、第 48 回日本水環境学会年会、仙台	口頭	2014 年 3 月
4	北川真衣、大坂利文、木村裕哉、井坂和一、常田聡	早稲田大学、(株)日立製作所	環境中に潜在する Anammox 細菌の集積培養と群集構造解析	第 29 回日本微生物生態学会、鹿児島	ポスター	2013 年 11 月
5	Yuya Kimura and Kazuichi Isaka	(株)日立製作所	Complete Autotrophic Denitrification in a Single Reactor using Nitritation and anammox Gel Carriers	5th IWA - ASPIRE Conference and Exhibition, Deajeon, Korea	口頭	2013 年 9 月
6	Mai Kitagawa, Toshifumi Osaka, Yuya Kimura, Kazuichi Isaka, Satoshi Tsuneda	早稲田大学、(株)日立製作所	Molecular analysis of enrichment cultures of freshwater anammox bacteria	3rd International Conference on Nitrification, Tokyo, Japan	口頭	2013 年 9 月
7	Yuya Kimura Toshifumi Osaka Satoshi Tsubeda Kazuichi Isaka	(株)日立プラントテクノロジー、早稲田大学	Stable performance of nitrogen removal using nitrification and anammox gel carriers in a single reactor	Second International Anammox Symposium, Soule, Korea	口頭	2013 年 6 月
8	K. Furukawa	Kumamoto University	Application Trend in Anammox Process for Treatment of Ammonium Containing Wastewater	Second International Anammox Symposium, Soule, Korea	口頭	2013 年 6 月
9	Yongguang Ma, Zhexu Yu, Tong Zhu, Yuanhua Xie, Xiaohe Su and Kenji Furukawa	Kumamoto University	Treatment Capability of 80L SNAP Reactor	Second International Anammox Symposium, Soule, Korea	口頭	2013 年 6 月
10	井坂和一、木村裕哉、大坂利文、常田聡	(株)日立プラントテクノロジー、早稲田大学	包括固定化担体を用いた好気脱窒システムの安定性評価	日本水環境学会、第 47 回日本水環境学会年会、大阪	口頭	2013 年 3 月
11	木村裕哉、	(株)日立プラ	アナモックス活性に及ぼす重	日本水環境学会、第 47	口頭	2013 年

	井坂和一	ントテクノロジー	金属類の影響	回日本水環境学会年会, 大阪		3月
12	M. Takekawa, S. Ohta, D. Yoshida, T. Satoh and K. Furukawa	Kumamoto University	Effects of operational parameters on treatment performance of one-stage nitrogen removal using anammox and partial nitrification	The 5 th Advanced Engineering Technology for Environment and Energy	口頭	2012年8月
13	井坂和一, 木村裕哉, 大坂利文, 常田聡	(株)日立プラントテクノロジー、早稲田大学	アナモックス反応による好気脱窒システムの性能評価	日本水環境学会、第46回日本水環境学会年会, 東京	口頭	2012年3月
14	武川将士	熊本大学	SNAP 法による高濃度 NH ₄ -N 含有廃水の窒素除去に関する研究	平成 23 年度廃棄物資源循環学会九州支部研究ポスター発表会, 福岡	ポスター	2011年10月
15	Kazuichi Isaka and Yuya Kimura	Hitachi Plant technologies	Completely autotrophic nitrogen removal using nitrification and anammox gel carriers in a single reactor	First International Anammox Symposium、Kumamoto、Japan	口頭	2011/5
16	Yuya Kimura and Kazuichi Isaka	Hitachi Plant technologies	Effect of metals on anaerobic ammonium oxidation (anammox) activity	First International Anammox Symposium、Kumamoto、Japan	口頭	2011/5
17	Toshifumi Osaka, Yuya Kimura、Yosuke Otsubo、Satoshi Tsuneda and Kazuichi Isaka	Waseda University、Hitachi Plant technologies	Characterization of Anammox bacteria enriched from environmental samples at moderately low temperature.	First International Anammox Symposium、Kumamoto、Japan	口頭	2011/5
18	Masashi Takekawa, Satoshi Ohta, Takahiro Sato, Daisuke Hira, Takashi Nishiyama, Takao Fujii, Kenji Furukawa:	Kumamoto University	Start up of 80L SNAP reactor and its stable operation	First International Anammox Symposium、Kumamoto、Japan	口頭	2011年5月
19	Satoshi Ohta, Nami Teshima, Kenji Furukawa	Kumamoto University	Studies on enrichment culture of anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria under low operational temperature	First International Anammox Symposium、Kumamoto、Japan	口頭	2011年5月
20	太田哲、古川憲治	熊本大学	SNAP プロセスの実用化に向けたスケールアップに関する研究	平成 22 年度土木学会西日本支部研究発表会、福岡	口頭	2011/3
21	手嶋菜美、古川憲治	熊本大学	低温条件下における嫌気性アンモニア酸化細菌の集積培養に関する研究	平成 22 年度土木学会西日本支部研究発表会、福岡	口頭	2011/3
22	太田哲、武川将士、古川憲治	熊本大学	NAP プロセスの実用化に向けたスケールアップに関する研究	平成 22 年度日本水環境学会九州支部研究発表会、福岡	口頭	2011/3
23	井坂和一、木村裕哉、後藤正広、大坂利文、常田	(株)日立プラントテクノロジー、早稲	アナモックス反応を利用した好気脱窒システムにおける窒素除去	日本水環境学会、第 45 回日本水環境学会年会、札幌	口頭	2011/3

	聡	田大学				
24	Masashi Takekawa、Yuuki Kawakubo、Daisuke Hira、Kenji Furukawa	Kumamoto University	Studies on the treatment of high NH4-N containing wastewater by SNAP process	the 8th Kumamoto University Forum、Hanoi、Vietnam	口頭	2010/12
25	木村裕哉、井坂和一	(株)日立プラントテクノロジー	担体利用1槽型アナモックスシステムの基礎検討	日本水処理生物学会、第47回大会つくば大会、つくば	口頭	2010/11
26	井坂和一、木村裕哉	(株)日立プラントテクノロジー	アナモックス・硝化担体を併用した特定微生物優占化による好気脱窒システム	日本水環境学会、第13回水環境学会シンポジウム、京都	口頭	2010/9
27	Masashi Takekawa、Yuuki Kaneshiro、Daisuke Hira and Kenji Furukawa	Kumamoto University	Studies on the treatment of high ammonium containing wastewater by SNAP process	The 3rd Joint Workshop between Kumamoto University、Pusan National University and Dalian University of Technology-Advanced Engineering Technology for Environment and Energy、Kumamoto、Japan	口頭	2010/8
28	Yuya Kimura、Kazuichi Isaka	Hitachi Plant technologies	Effects of Dissolved Oxygen on Anaerobic Ammonium Oxidation	Water and Environment Technology Conference 2010、Yokohama、Japan	口頭、ポスター	2010/6
29	木村裕哉、井坂和一、安部直樹、角野立夫、大坂利文、常田聡	(株)日立プラントテクノロジー、早稲田大学	アナモックス反応に及ぼすDOの影響	日本水環境学会 第44回日本水環境学会年会、福岡	口頭	2010/3
30	木村裕哉、井坂和一、北崎祥子、安部直樹、角野立夫、古川憲治	(株)日立プラントテクノロジー、熊本大学	不織布リアクタを用いたアナモックス菌の培養・回収に関する検討	日本水処理生物学会第46回大会、高知	口頭	2009/11
31	北崎祥子、井坂和一、木村裕哉、安部直樹、角野立夫	(株)日立プラントテクノロジー	重金属類等が及ぼすアナモックス活性への影響	日本水処理生物学会第46回大会、高知	口頭	2009/11
32	井坂和一、木村裕哉、北崎祥子、安部直樹、角野立夫	(株)日立プラントテクノロジー	包括固定化アナモックス担体の長期保存に関する検討	日本水処理生物学会第46回大会、高知	口頭	2009/11
33	Y. Kimura、K. Isaka、T. Sumino	Hitachi Plant technologies	Effects of Nitrite Inhibition on Anaerobic Ammonium Oxidation (anammox)	3rd IWA - ASPIRE Conference and Exhibition、Taipei	ポスター	2009/10