

「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 | 1 |
| 1.1 NEDOが関与することの意義 | 1 |
| 1.2 実施の効果(費用対効果) | 3 |
| 2. 事業の背景・目的・位置づけ | 10 |
| 2.1 革新的膜分離技術の開発 | 10 |
| 2.2 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発 | 11 |
| 2.3 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発 | 12 |
| 2.4 高効率難分解性物質分解技術の開発 | 13 |
| II. 研究開発マネジメントについて | |
| 1. 事業の目標 | 15 |
| 1.1 事業の目標 | 15 |
| 1.2 研究開発項目毎の詳細な目標 | 15 |
| 2. 事業の計画内容 | 25 |
| 2.1 研究開発の内容 | 25 |
| 2.2 研究開発の実施体制 | 56 |
| 2.3 研究の運営管理 | 57 |
| 3. 情勢変化への対応 | 59 |
| 3.1 加速予算等による開発加速 | 59 |
| 3.2 実施計画目標値の見直し | 60 |
| 4. 中間評価結果への対応 | 61 |
| 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 | 61 |
| III. 研究開発成果について | |
| 1. 事業全体の成果 | 64 |
| 2. 研究開発項目毎の成果 | 67 |
| 1) 革新的膜分離技術の開発 | |
| 2.1 RO 膜の開発 | 67 |
| 2.2 NF 膜の開発 | 86 |

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 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 | 119 |
| 2) 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発 | |
| 2.4 担体添加型MBRシステムの開発 | 141 |
| 2.5 省エネ型MBR技術の開発 | 167 |
| 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 | 191 |
| 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 | 260 |
| 2.8 新機能生物利用技術 | 291 |

IV. 実用化、事業化の見通しについて

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 1. 実用化、事業化の見通しについて | 330 |
| 1) 革新的膜分離技術の開発 | |
| 1.1 RO 膜の開発 | 330 |
| 1.2 NF 膜の開発 | 332 |
| 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 | 336 |
| 2) 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)技術の開発 | |
| 1.4 担体添加型MBRシステムの開発 | 339 |
| 1.5 省エネ型MBR技術の開発 | 342 |
| 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 | 344 |
| 4) 高効率難分解性物質分離技術の開発 | |
| 1.7 難分解性化学物質分解 | 353 |
| 1.8 新機能生物利用技術 | 356 |

(添付資料)

| | |
|------------------------|--------|
| ・ 環境安心イノベーションプログラム基本計画 | 添付資料1 |
| ・ プロジェクト基本計画 | 添付資料2 |
| ・ 3R分野技術戦略マップ | 添付資料3 |
| ・ 事前説明資料 | |
| ・ NEDO POST 2 | 添付資料4A |
| ・ パブリックコメント募集の結果 | 添付資料4B |
| ・ 事前評価書 | 添付資料4C |
| ・ 特許、論文等リスト | 添付資料5 |

概要

| | | 最終更新日 | 平成 23 年 7 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～現在） | | |
| 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 | | | |
| 事業の目標 | <p>[最終目標]（平成 24 年度）</p> <p>1) 「革新的膜分離技術の開発」 [目標] 従来法^{※2}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。</p> <p>[最終目標]（平成 25 年度）</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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50%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。</p> <p>※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> | | |

| | | | | | | | | | |
|------------------|------------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 事業の計画内容 | 主な実施事項 | H20fy | H21fy | H22fy | H23fy | H24fy | H25fy | | |
| | 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 | | → | → | → | → | | | |
| 開発予算 (単位：百万円) | 会計・勘定 | H20fy | H21fy | H22fy | H23fy | H24fy | H25fy | 総額 | |
| | 一般会計 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | 特別会計 (需給) | (192) 経産省 直轄 | 375 | 659 | 604 | 0 | 0 | 1638 | |
| | 加速予算 | 0 | 0 | 41 | 0 | 0 | 0 | 41 | |
| | 総予算額 | (192) | 375 | 700 | 604 | 0 | 0 | 1679 | |
| | 契約種類： 委託(○) 助成() 共同研究(○) | (委託) | (192) | 375 | 700 | 526 | 0 | 0 | 1601 |
| | | (助成) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | (共同研究) | 0 | 0 | 0 | 78 | 0 | 0 | 78 |
| 開発体制 | 経産省担当原課 | 経済産業政策局地域経済産業グループ産業施設課、産業技術環境局環境指導室 | | | | | | | |
| | プロジェクトリーダー | P L： 東洋大学 松尾友矩 常勤理事 (東京大学名誉教授) S P L： 東京大学環境安全研究センター 山本和夫 教授 S P L： 北海道大学 渡辺義公 特任教授 | | | | | | | |
| | 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)日立プラントテクノロジー、日東電工(株)、日本カニゼン(株)、(独)産業技術総合研究所、(独)日本原子力研究開発機構、(一財)造水促進センター、佐賀大学、熊本県産業技術センター 再委託先： (株)日立プラントテクノロジー、(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、(一財)造水促進センター、熊本県産業技術センター、(地方共同)日本下水道事業団 | | | | | | | |

| | | |
|----------|--|---|
| 情勢変化への対応 | 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、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など、状況に応じて当初予算の追加投入を行い、研究開発を推進している。 | |
| 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地域経済産業グループ産業施設課) その他研究開発項目 平成20年度 事前評価実施 |
| | 中間評価 | 平成23年度 中間評価実施予定 |
| | 事後評価 | 平成26年度 事後評価実施予定 |

| | | | | |
|---------------|--|--------------------------------|---|-----|
| 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中間目標と成果及び達成度を下表に示す。 | | | |
| | | 中間目標 | 成果 | 達成度 |
| | 革新的膜便理技術の開発（中間目標：平成 22 年度） | | | |
| | (1) RO 膜の開発 | 新素材を用いた膜形成（A 4 判）が | 高い耐塩素を持つ有機無機ハイブリッド膜で A 4 サイズの膜形成に成功 | ○ |
| | (2) NF 膜の開発 | 可能な分離膜形成技術およびモジュール化技術の確立 | ポリアミド NF 膜の製造方法改良より、透過水量従来比 1.25 倍の膜を製膜、in のエレメント化したシステム省エネ 20%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 | 陽電子消滅法によるナノ細孔の高信頼性計測技術開発 | RO 膜分離層の 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。 | ○ |
| | | 市販 RO、NF 膜性能測定による評価法の検討 | RO 膜の評価物質として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。 | ○ |
| | 省エネ型膜分離活性汚泥法技術(MBR)の開発（中間目標：平成 23 年度） | | | |
| | (1) 担体添加型 MBR システムの開発 | 曝気エネルギーを 50%削減 | 生物処理散気量を 65%、膜面洗浄散気量の 30%削減を達成、全体で 41%削減 | ○ |
| | (2) 省エネ型 MBR 技術の開発 | | フラックス 1.0m ³ /m ² /d を達成。膜ろ過性能モニタリングで膜洗浄空気量 20%削減、新型膜モジュール向け散気装置で 35%削減を確認、両者の組合せで空気量を 50%削減できる見通し。 | ○ |
| | 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発（中間目標：平成 23 年度） | | | |
| | | 汚泥処理に係るエネルギーを 80%削減 | ・無電解ニッケルめっき液の長寿命化を検討、5 倍の長寿命化を確認 ・無電解銅めっき廃液の COD 成分を分解、汚泥含水率を 60%以下にすると共に、汚泥量を半減 ・従来材料の 3 倍以上のほう素吸着量を有する吸着剤を開発 | ○ |
| | 高効率難分解性物質分解技術の開発（平成 23 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 | 従来のオゾン処理に比べ 1,4-ジオキサン含有廃水処理の消費エネルギーを 93%削減できる見通し | ◎ |
| | 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 | 窒素除去に要する曝気エネルギーを 50%削減できる見通し。従来法の 10 倍以上の処理速度を達成 | ○ |
| 投稿論文 | 「査読付き」11件、「その他」55件 | | | |

| | | |
|---------------------|--|-------------------------|
| | 特 許 | 「出願済」 22 件（うち国際出願 5 件） |
| | その他の外部発表 （プレス発表等） | 「展示会」 3 件、「新聞・雑誌等」 11 件 |
| IV. 実用化、事業化の見通しについて | <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。適用分野は海水の淡水化だけでなく、中国や米国の下排水や家庭用上水にも市場があり、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"> ・平成 22 年度に開発された新規 NF 膜の解析やメカニズム解明、フィールド試験等を基にシステムとしての省エネルギー化を図る。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れば、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。 <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うことで、従来は不可能だった RO 膜、NF 膜の細孔評価が可能となる。さらに細孔と分離性能との相関を明らかにすることを目標としており、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"> ・平成 23 年度末までに、ベンチスケール装置等により基本技術の確立を図り、平成 24 年度に高耐久性膜の生産技術確立およびパイロットプラントによるシステム実証を行うことで、実用化に必要な技術開発を行い事業化に繋げる。システム全体で従来比 30%のエネルギー削減が可能になることで、今後普及が期待される中大規模の下水・産業排水処理分野への適用が進むと期待される。 <p>(5) 省エネ型 MBR 技術の開発</p> <ul style="list-style-type: none"> ・現在のパイロット試験装置を改造して実証試験装置とし、平成 25 年度にかけて平成 23 年度までの成果を確認すると共に、付帯機器の省略・高効率化等に取り込むことで、最終目標であるシステム全体で従来比 30%のエネルギー削減を実現する。この成果により、水需要が逼迫している中国などのアジア・中東地域、水質規制強化や既設更新の需要が高い北米・欧州等の地域において膜ユニット製品および MBR システムの事業が期待される。 <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"> ・含浸抽出法実用化に向けた課題（亜鉛抽出剤の溶出）の解決、および従来法に対する経済的優位性を検証した上でプラント実証実験を行う。開発技術は、従来法に比べ小型でイニシャルコストが安価であることから、表面処理・めっき業界に向けた事業化が期待される。 ・無電解めっき廃液中の 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に変換し、資源価値の高い含水率 60%以下の汚泥が得られることから、実用化の可能性は高い。平成 24 年度から、実証実験により廃液から排水にわたるトータルシステムについてその有効性を確認、この成果を基に、廃液処理、排水処理、並びに廃液から排水にわたるトータル処理システム事業化を目指す。 ・従来材料の 3 倍の吸着量を持つ新規吸着剤について、実用化に適する材料であるか否かの判断をしたのち、事業化の検討を進める。本技術は、めっき業界を始め、半導体製造業などにも利用が広がることが期待される。 <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。 | |
| V. 基本計画に関する事項 | 作成時期 | 平成 21 年 3 月 作成 |
| | 変更履歴 | 平成 21 年 6 月、平成 21 年 10 月、平成 22 年 3 月、平成 23 年 3 月 |

プロジェクト用語集

| 用 語 | 説 明 |
|------------|--|
| E D S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E D S (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。 |
| F I S H法 | 特性の微生物の遺伝子を蛍光染色する方法 |
| F T - I R | 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F T - I Rという。 |
| G P C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G P C (Gel Permeation Chromatography : ゲル浸透クロマトグラフィー) と呼ぶ。 |
| M B R | 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 μm ~ 0.4 μm) 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。 |
| M F | 精密ろ過 (microfiltration) のこと。0.01 ~ 数 μm 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M F膜という。また、M B Rには、通常M F膜が用いられる。 |
| N F | ナノろ過 (nanofiltration) のこと。N F膜は、U F膜とR O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、N F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。 |
| N M Rスペクトル | 核磁気共鳴 (N M R : 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 |

| | |
|---------|---|
| | 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ダルは、イオン強度 I を以下の式で定義。 |

| | |
|-------------|---|
| | $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ <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 | 物質の化学的屬性や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や化学反応性を示す。すなわち、化学的な性質を化合物に与える原子群のこと。 |
| 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ncer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实施機関である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

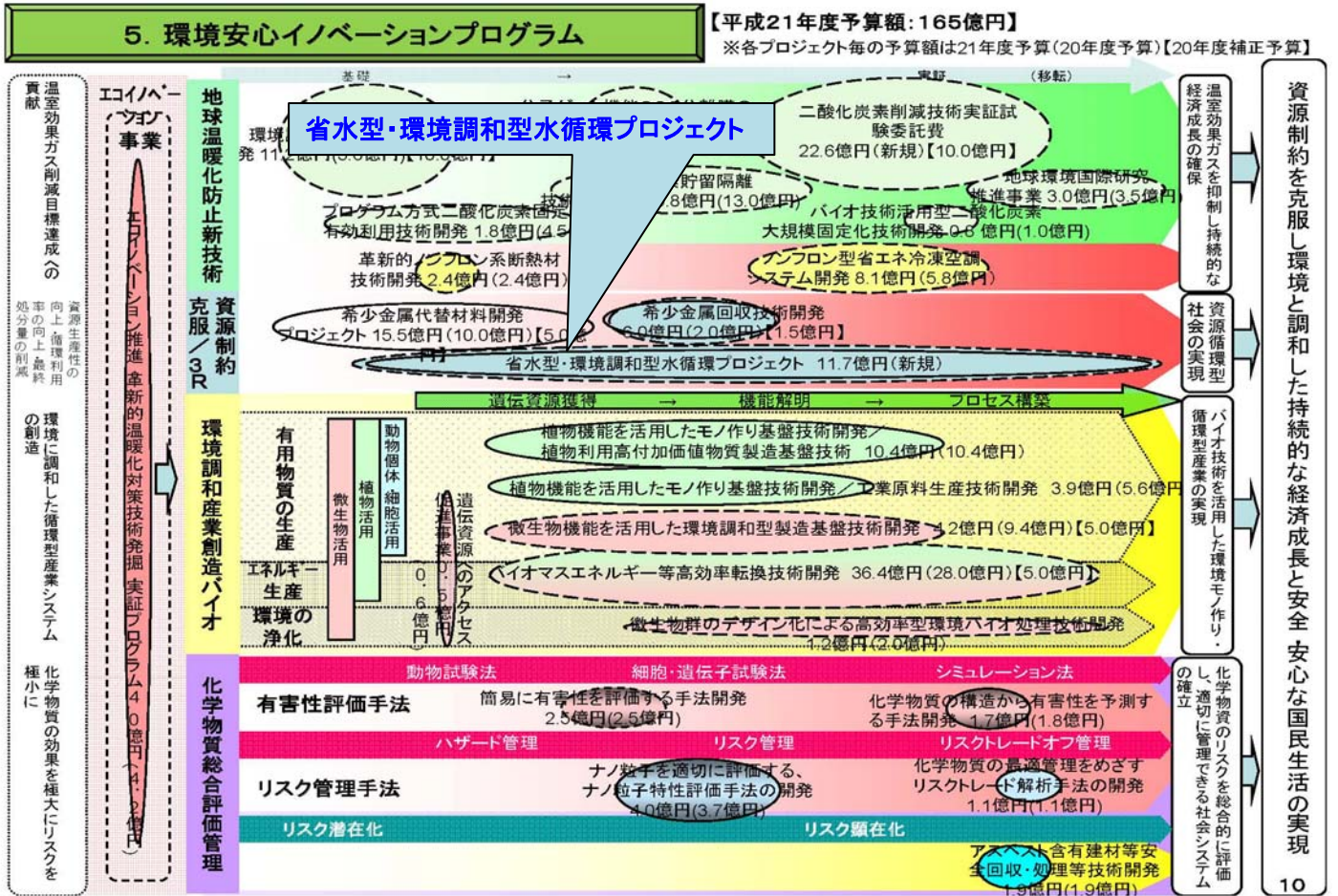


図 I.1.1-2 環境安心イノベーションプログラムでの位置づけ

技術戦略マップでは、3R分野の技術ロードマップに対応個所がある。

| 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. | 重要度 | |
|---------|-----------------------|----------|------------------|------------------------|---|--------|---|
| 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) | 3R5070 | ② |
| | | | | | 高機能植物・微生物活用(バイオフェーエル、エタノール製造)、デザインバイオマス | 3R5071 | ② |
| | | | | | 高純度窒素化合物・リン化合物回収 | 3R5072 | ② |
| 健康リスク低減 | 排出源対策 | リデュース | 有機系・栄養 | ビタミン、飼料、バイオポリマー等 | 3R5073 | ② | |
| | | | | 微生物燃料電池 | 3R5074 | ③ | |
| | | | | 熱電素子、ヒートポンプ | 3R5075 | ③ | |
| | | | | 選択的吸着材・選択的分離膜 | 3R5076 | ③ | |
| 水循環 | 高純度分離 | リデュース | イオン系(重金属等、無機イオン) | 有用金属・有害物質の分離・回収技術 | 3R5077 | ② | |
| | | | | メタルバイオ | 3R5078 | ② | |
| | 可逆的分離分離 | リデュース | イオン系(重金属等、無機イオン) | 可逆的凝集剤・吸着剤 | 3R5079 | ② | |
| | | | | ウイルス分離膜 | 3R5080 | ② | |
| | 健康リスク低減 | 排出源対策 | リデュース | 有機系・栄養 | 有機化学物質・生物・ウイルス | 3R5081 | ② |
| | | | | | 高純度非接触計測 | 3R5082 | ② |
| | 水環境診断・リスク管理 | モニタリング | リデュース | 有機系・栄養 | 迅速電気化学センサ | 3R5087 | |
| | | | | | バイオアッセイセンサ | 3R5088 | |
| | | | | | 濃度センサ | 3R5089 | |
| | | | | | 迅速計測(微生物、ウイルス) | 3R5090 | |
| 制御 | | リデュース | リデュース | 有機系・栄養 | 迅速機器 | 3R5091 | |
| | | | | | 迅速機器 | 3R5092 | |
| 評価 | | リデュース | リデュース | 有機系・栄養 | 広域監視分散型 | 3R5093 | |
| | | | | | 広域監視分散型 | 3R5094 | |
| モニタリング | | リデュース | リデュース | 有機系・栄養 | 迅速機器 | 3R5095 | |
| | | | | | 迅速機器 | 3R5096 | |
| 制御 | リデュース | リデュース | 有機系・栄養 | 迅速機器 | 3R5097 | | |
| | | | | 迅速機器 | 3R5098 | | |

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

(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、全増水量(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

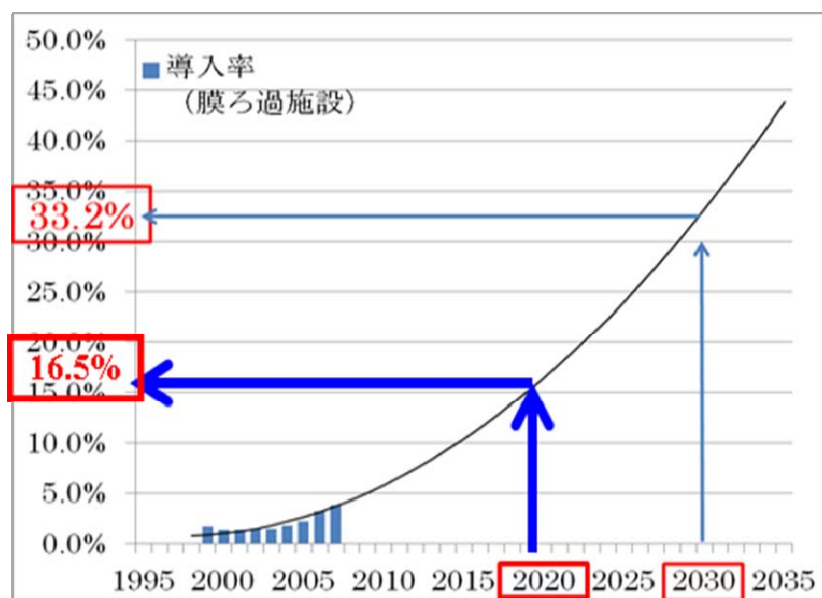


図 I.1.2-1 浄水処理施設への膜ろ過施設普及の予想

(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。

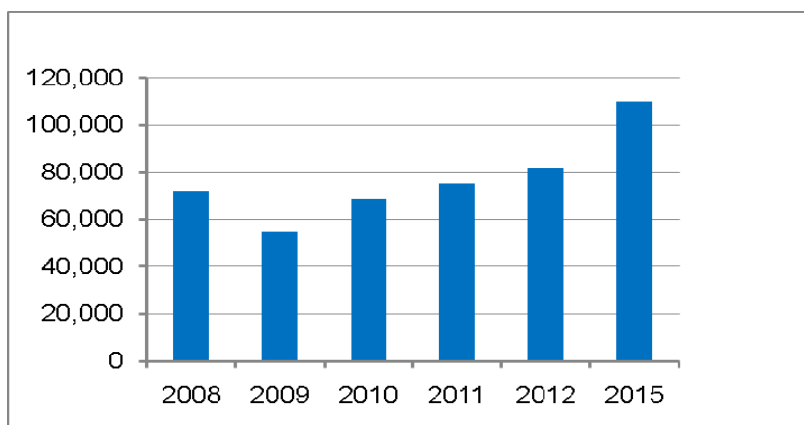


図 I . 1 . 2-2 水処理用膜 (RO/NF)の市場規模推移

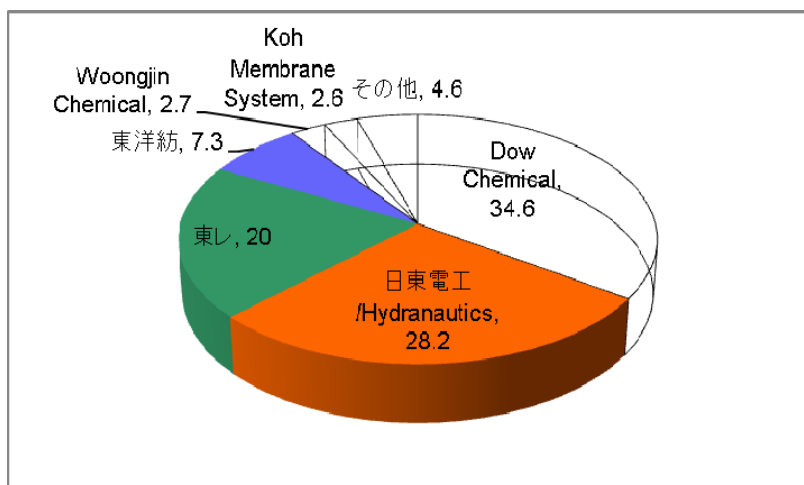


図 I . 1 . 2-3 水処理用膜 (RO/NF)のメーカーシェア (2009年度)

【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)

1.2.2 省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)の開発

(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。

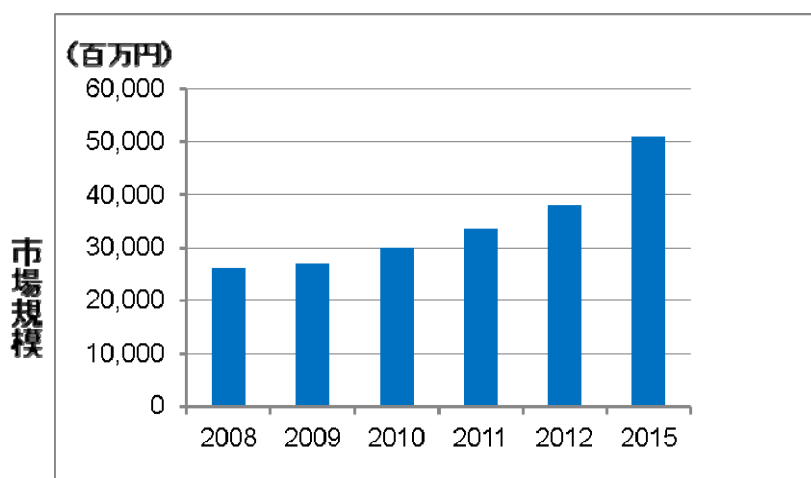


図 I.1.2-4 MBR用膜カートリッジ、膜ユニットの市場規模推移

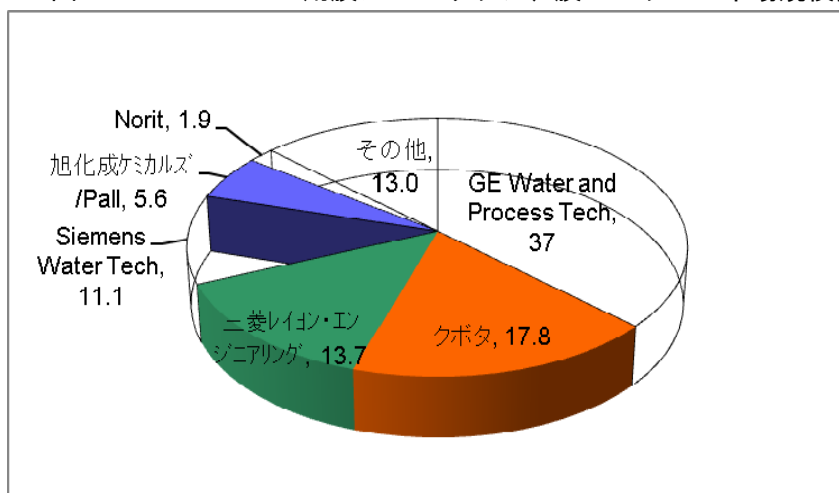


図 I.1.2-5 MBR用膜カートリッジ、膜ユニットのメーカーシェア(2009年度)

1.2.3 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

(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

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 1 t 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。

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)

(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。ここでは、活性炭吸着法による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、本開発項目による省エネ効果は、

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。

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1t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 | 50%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。

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、従来の標生物処理（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位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緩急開発により省エネ型MBRを開発する。

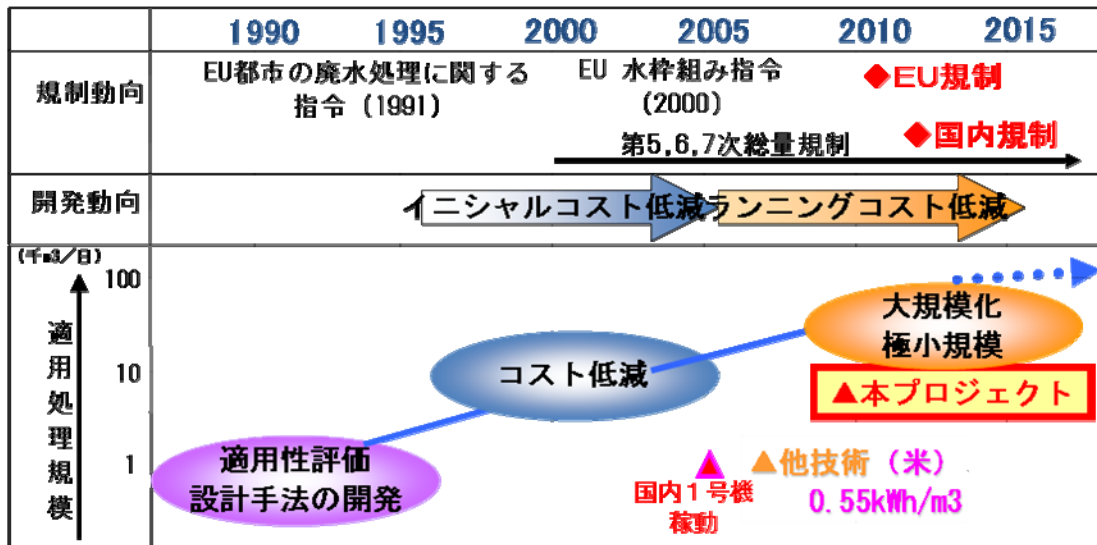


図 I. 2. 2-1 MBRの研究開発動向

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。

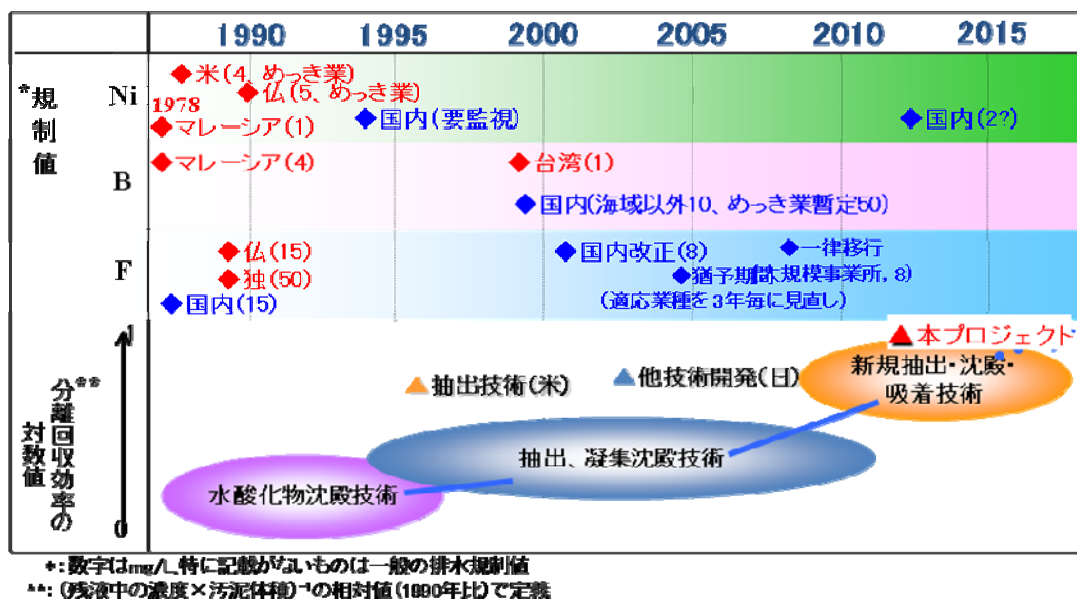


図 I. 2. 3-1 有用金属回収・有害物質の除去の研究開発動向

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、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。

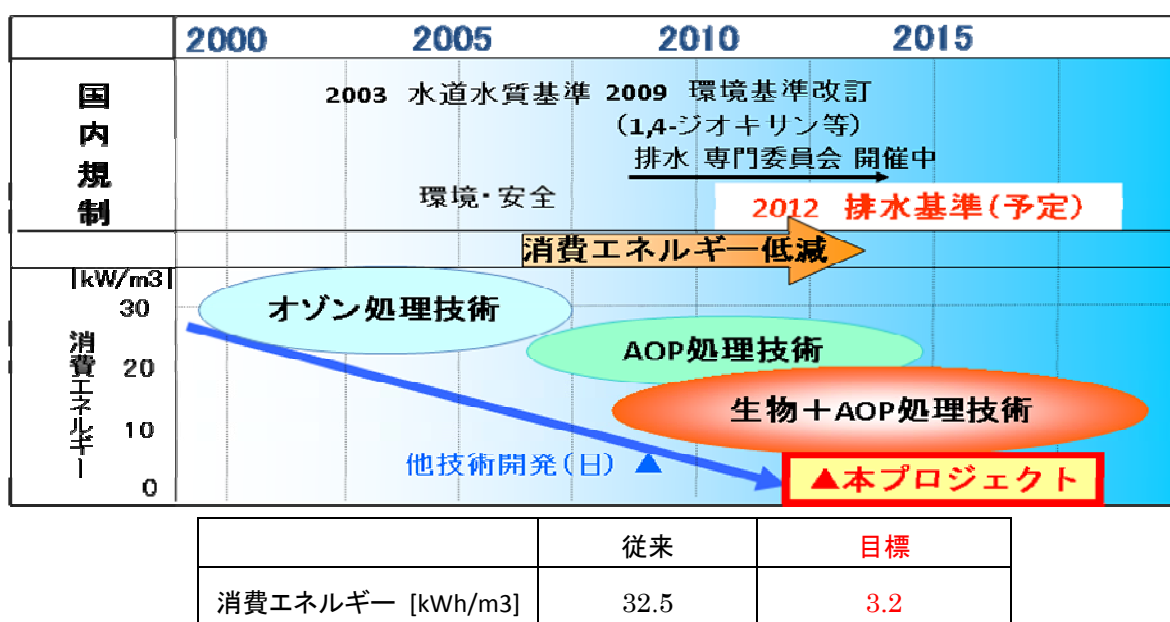
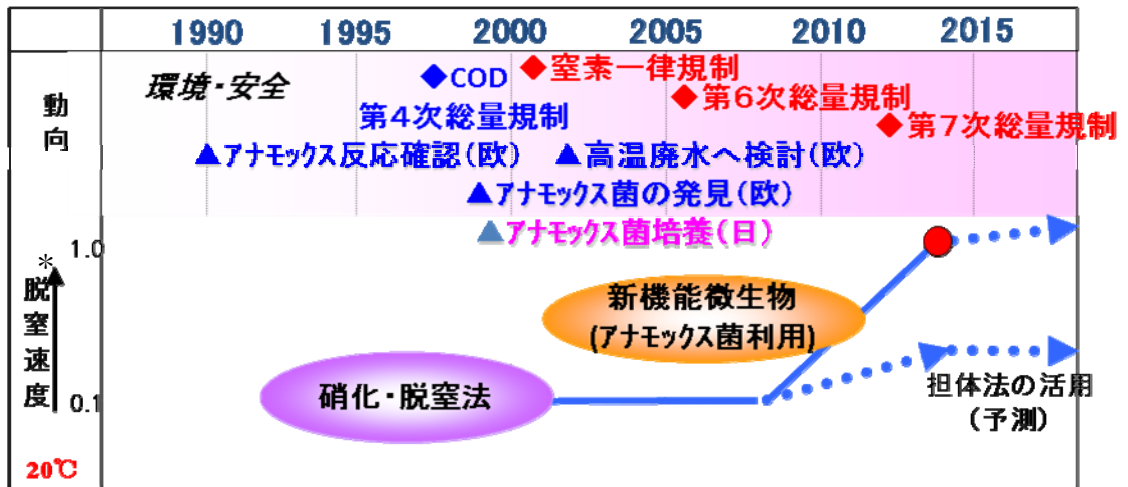


図 I. 2. 4-1 難分解性化学物質分解の研究開発動向

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。



*反応槽 1 m³、1 日あたりの窒素除去量 (kg-N/m³/d)

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、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。

[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50%減を実現する。

[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む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での安定運転性をも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、浄水の分野において、現在給水量1m³当りの使用電力量は、0.37kWh/m³必要であるが、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、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の30%以上を削減する。

[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膜分離活性汚泥法（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 に削減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。

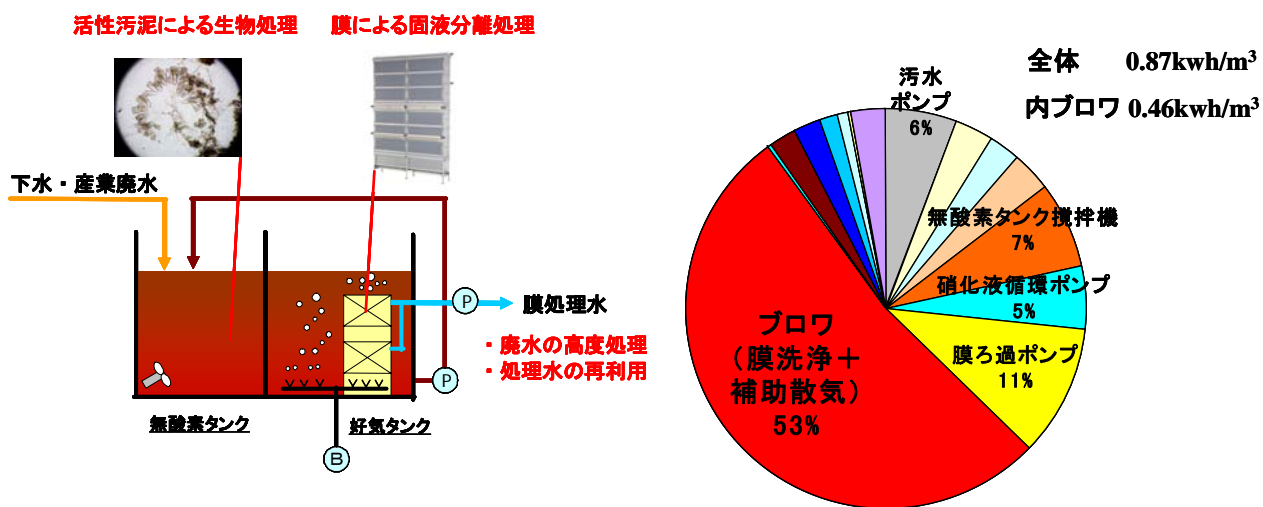
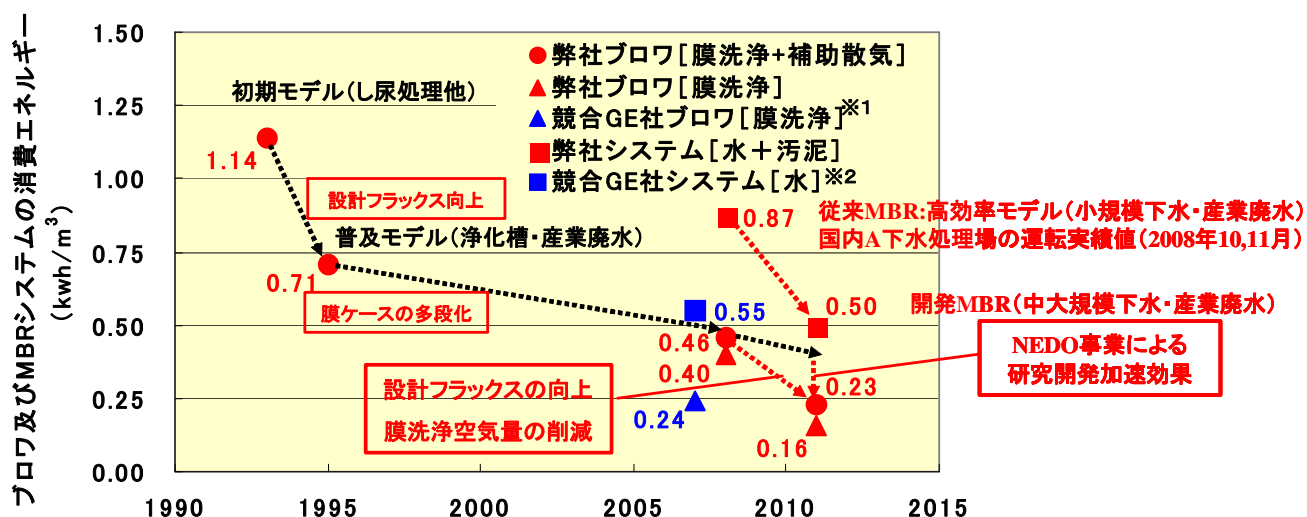


図 II. 1. 2. 5-1 MBRの処理フローと国内 A 下水処理場の消費エネルギー内訳



※: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倍に長寿命化することのでき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。

[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。

1.2.6.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

－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ているが、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ほぼ全量回収する汚泥フリーの処理技術を目指している。

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1m³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976.4MJ/m³、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1m³から0.9tの汚泥がでるとして576MJで合計1552MJ/m³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361.6MJ/m³で、銅が資源として回収出来ることにより、52.2MJ/m³の削減が可能になり、その分を差し引くことにより、合計309.4MJ/m³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もられる。尚、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。

1.2.6.3 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である。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/kg×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/kg×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ガソリン×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/kg×20¥/kg |
| ケイソウダ | 267.5MJ/日 | ← 26.7kg/日×334.34MJ/kg×30¥/kg |
| 灯油 | 267.4MJ/日 | ← 7.2L/日×36.7MJ/L |
| 再生 E 小計 | 574.1 MJ/日 | (硫酸、ケイソウダ、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。尚、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。

1.2.7 難分解性化学物質分解

[中間目標 (平成 23 年度)]

・1,4-ジオキサンを含有する排水を、促進酸化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、1,4-ジオキサンの分解に要するエネルギーをオゾン処理と比較して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1,4-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1,4-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、1,4-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1,4-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、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、1,4-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。

1.2.8 新機能生物利用技術

[中間目標 (平成23年度)]

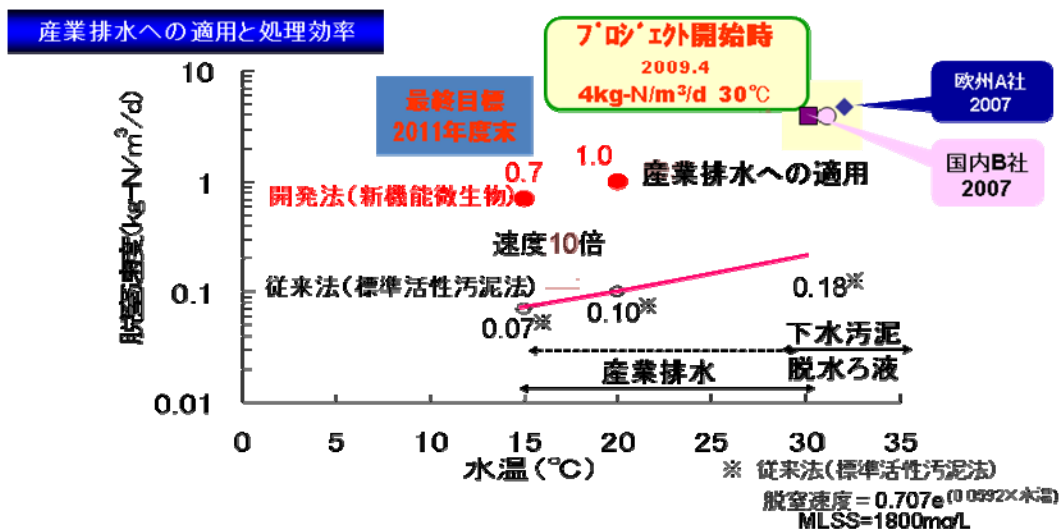
・従来法に比べ、処理性能を維持・向上しつつ、窒素除去において曝気エネルギー等使用エネルギーを50%削減する。

[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、スピンドクターを活用し、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。

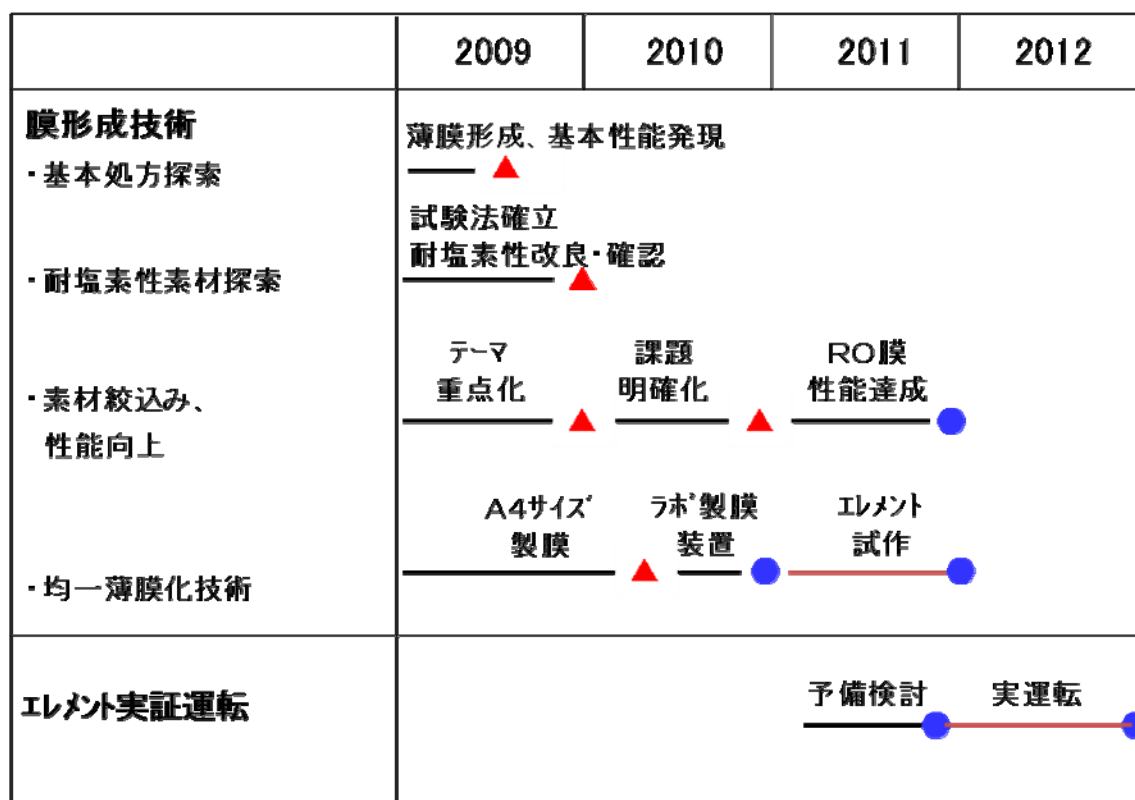
(5)交互吸着法(Layer-by-Layer Method)による水処理分離膜の研究開発

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

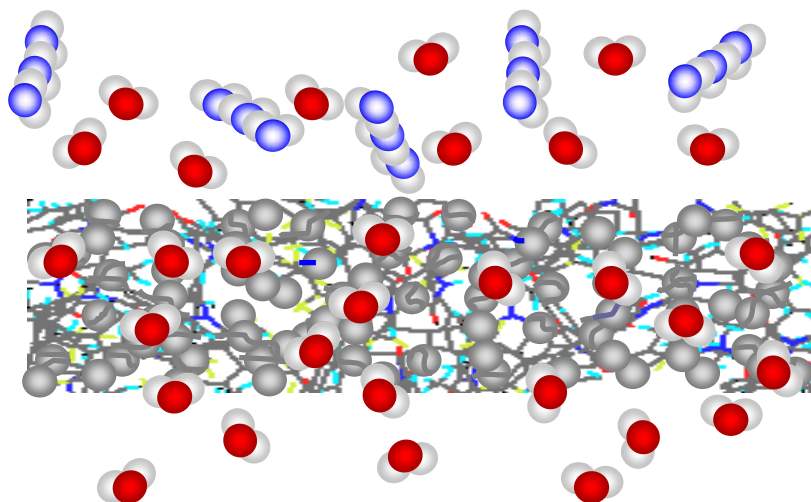
(d) 革新的極超低压NF膜モジュール及び提案システムのフィールドでの効果検証

- 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。

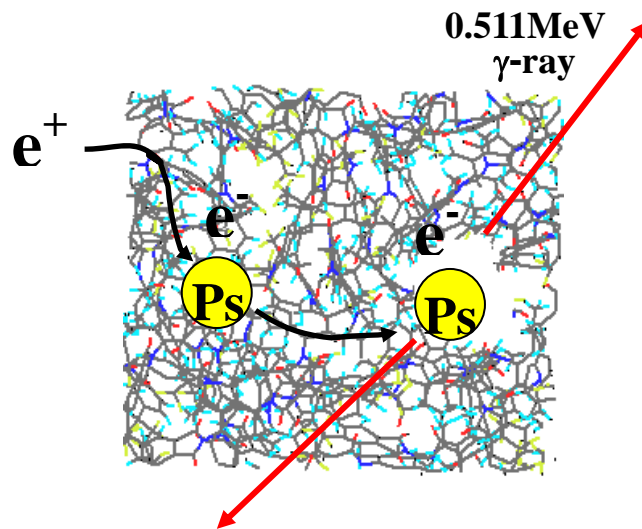


● ナノポア無機ナノ粒子；水分子の透過速度がスキン層素材より速

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

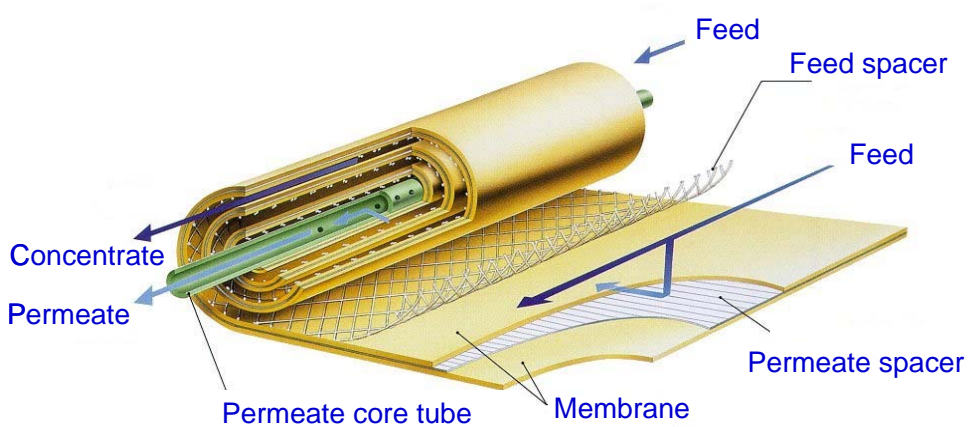
新規NF膜を設計開発し、またその特性を予測していく上ではNF膜の分子レベルでの構造解析技術が必要不可欠な要素となる。このような目的で従来適用されるSEM観察やX線回折、IRやラマンなどの分光光度法解析などに加えて、ナノ/サブナノスケールの物質および物質移動空間をより精緻に解析、または予測するための新規な技術開発は、本プロジェクトの目的であるところの新規NF膜開発にとって有用な貢献をもたらすものであるといえる。このような目的で、NF膜の物質透過シミュレーション解析の開発をおこなっていく。シミュレーションのための具体的な手法は、まず複数の方法によりNF膜の細孔径に関する知見を獲得し、一方で膜を透過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

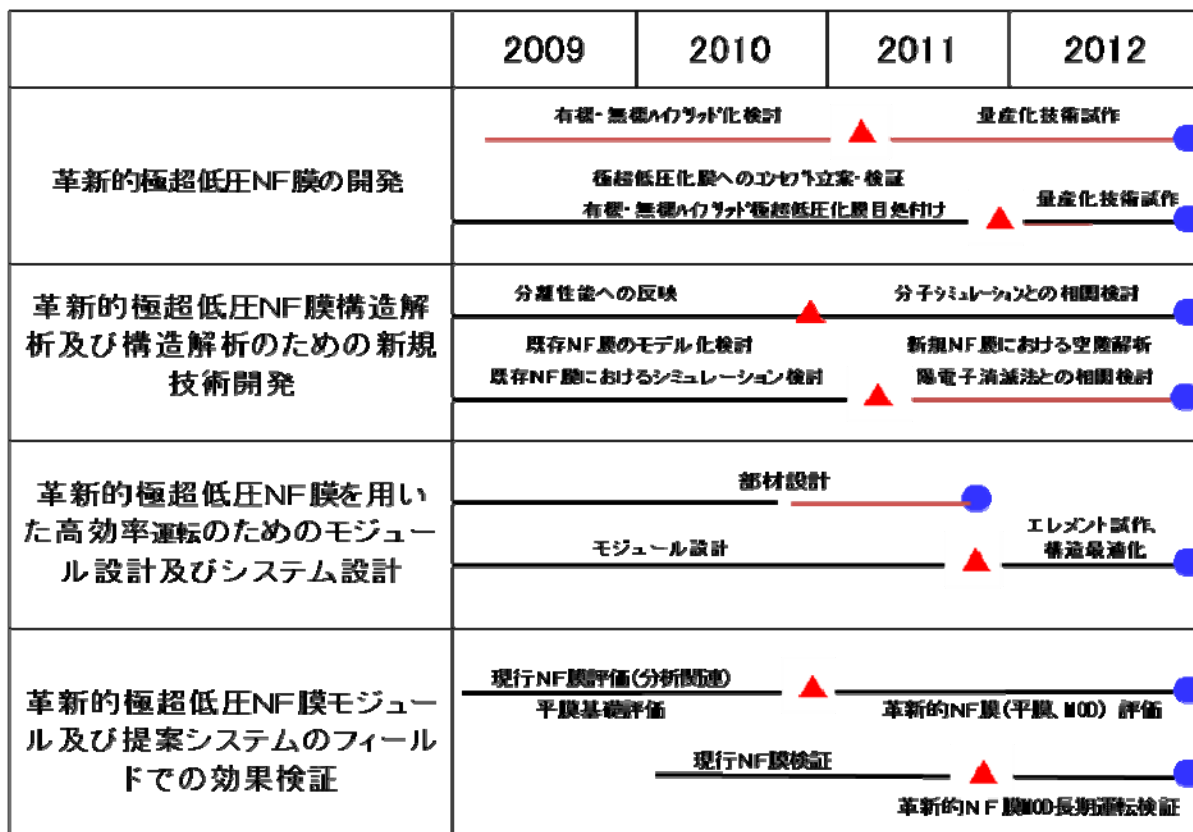
これらの課題に対して好適なスパイラルモジュール構造の検討を、原水スパーサーや透過水スパーサーをはじめとしたモジュール構成部材の材質や構造について、流体解析的側面からのアプローチもおこないながら検討を進めていく。特に大きく寄与しうる部材には膜面に供給される原水の状態を支配する原水スパーサーの設計が重要である。原

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。

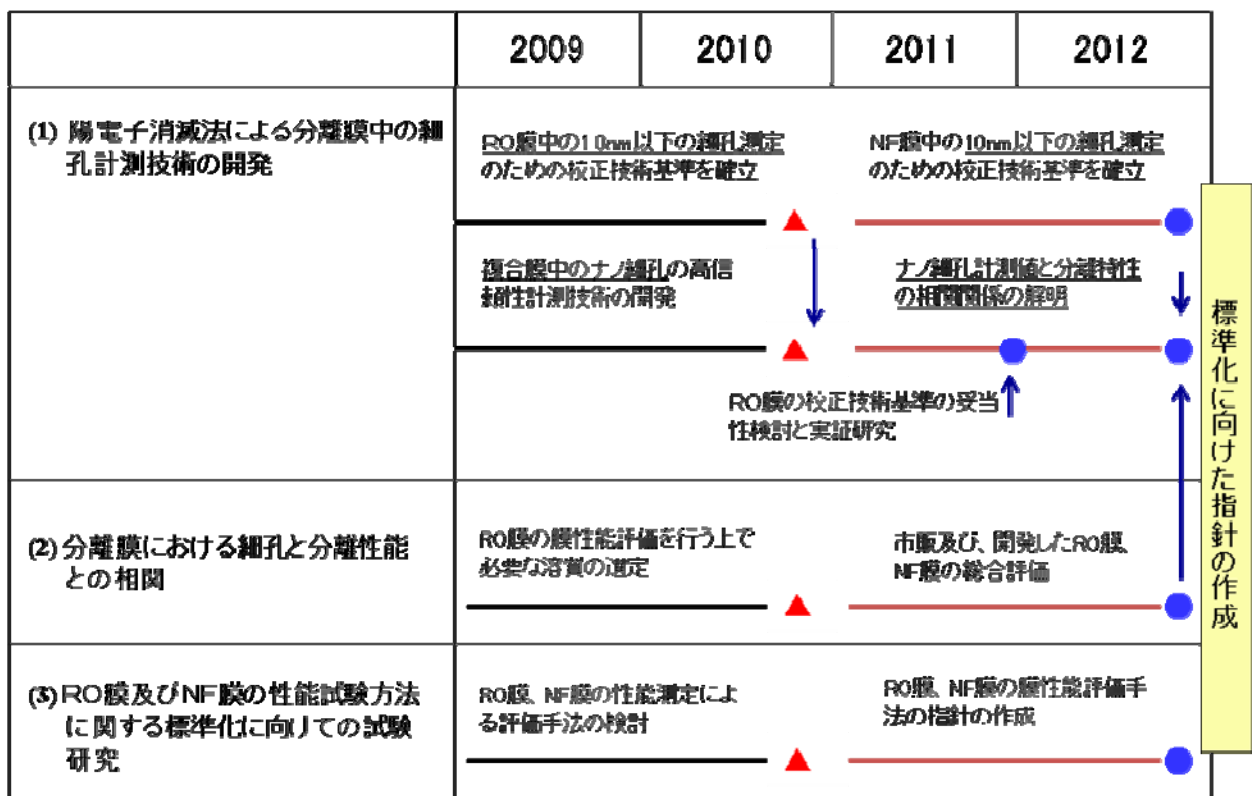


図 II. 2. 1. 3-1 4年間の研究開発スケジュール

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 3m³/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 3m³/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。

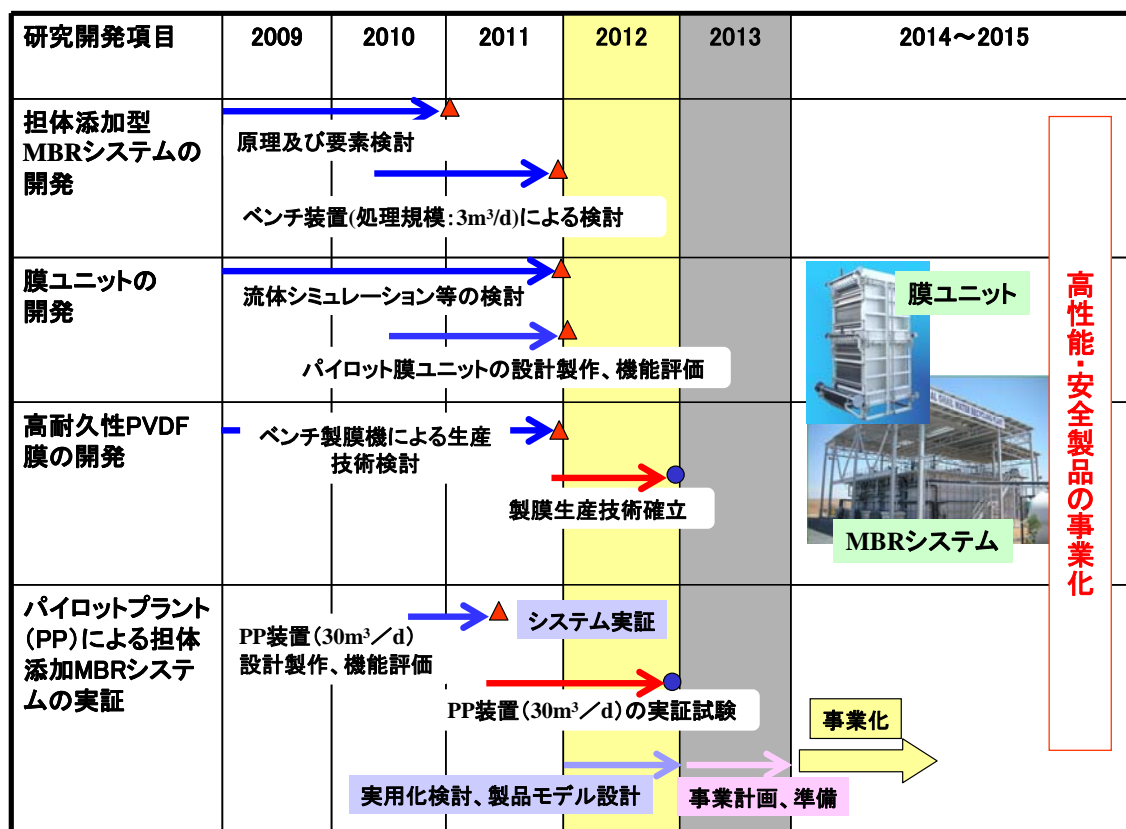
(2)「高耐久性 PVDF 平膜の開発」

- 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。



高性能・安全製品の事業化

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 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る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る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（処理規模100～150m³/d、4系列）等においてフラックス等性能確認を行う。

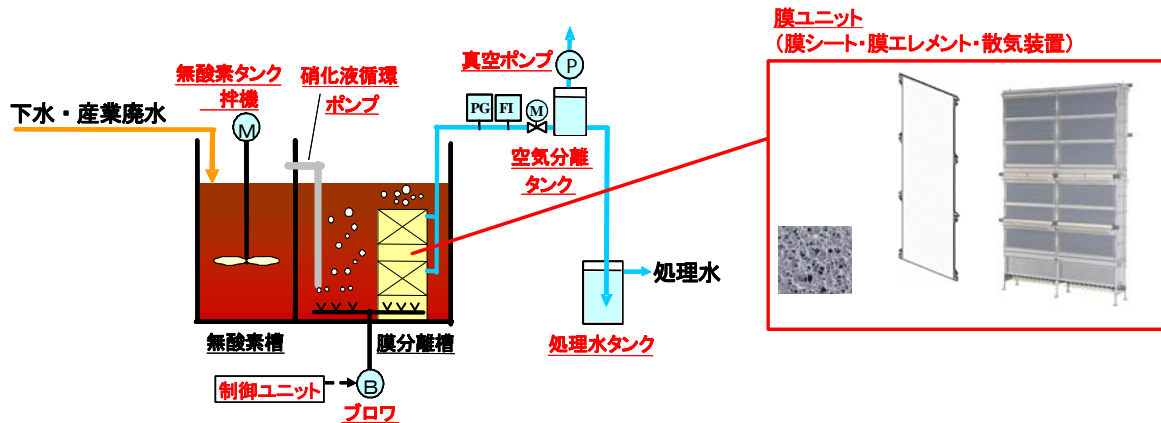
（2）膜洗浄手法の効率化

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プログラムを設計・導入し、膜洗浄空気量削減効果を確認する。

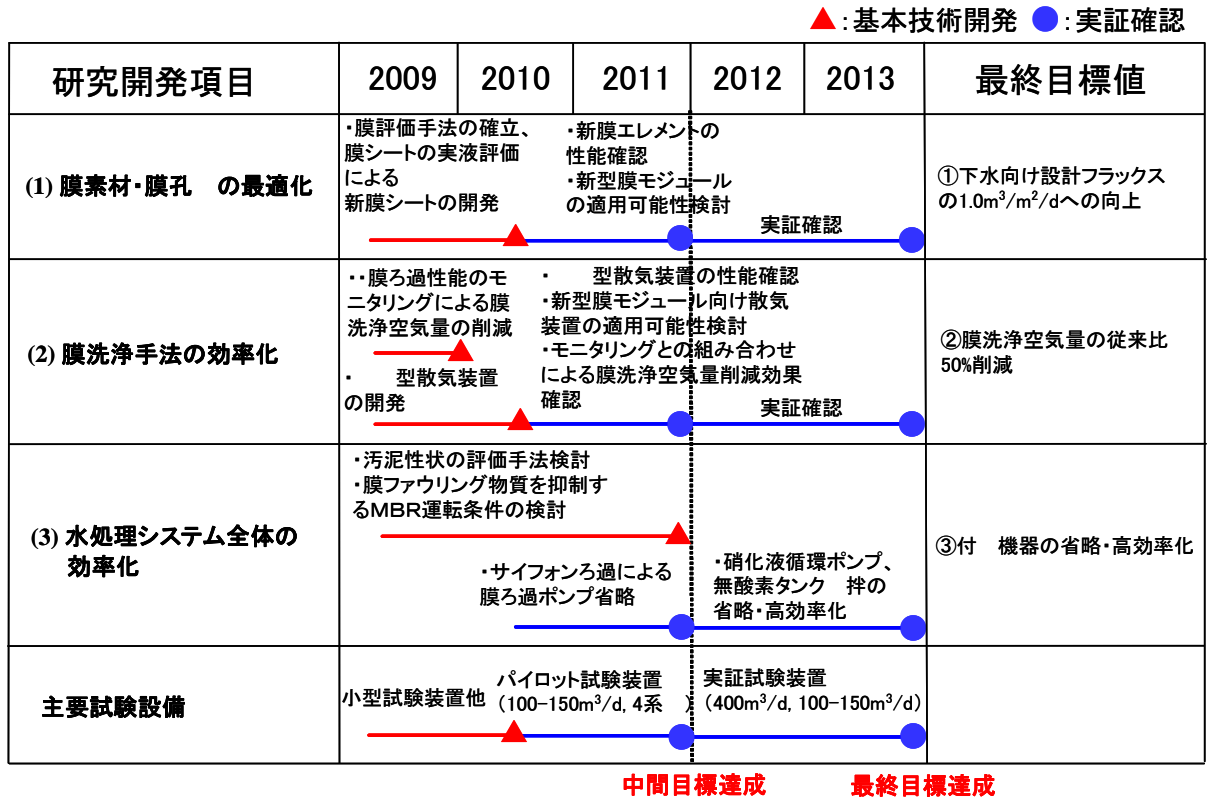
（3）水処理システム全体の効率化

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、実施調査、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。



図Ⅱ. 2. 1. 5-1 開発MBRの処理フロー



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

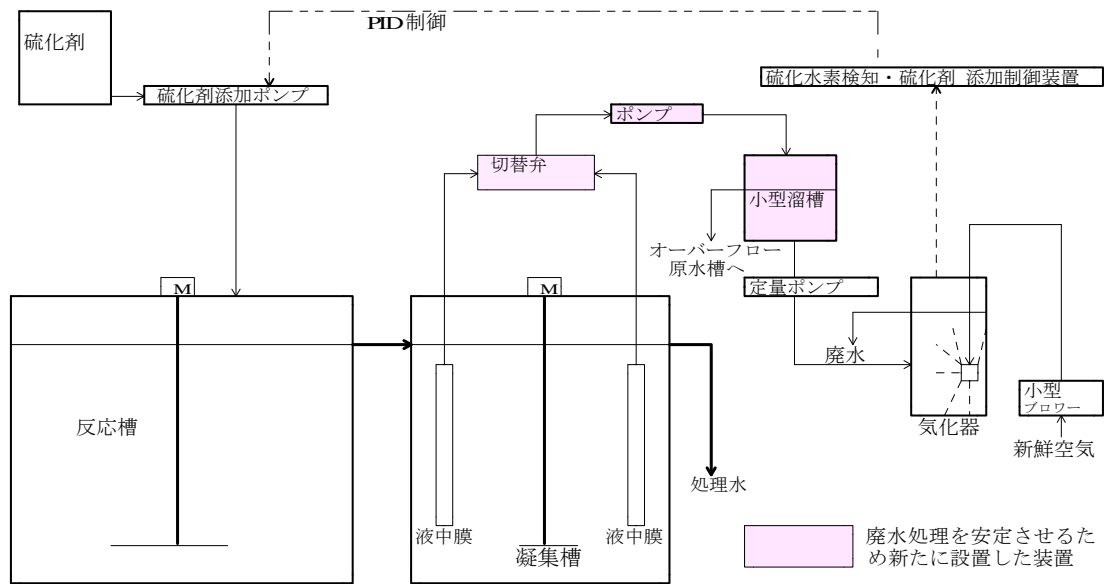
(1) COD 成分の分解と促進酸化物沈殿複合処理

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) 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の開発(継続研究)

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のため、図 II.2.1.6-1 のように液中膜を 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る。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、ガス検知の安定化を図る。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が 0.5 mg/L 以下になるかを確認する。



図Ⅱ.2.1.6-1 処理フローシート

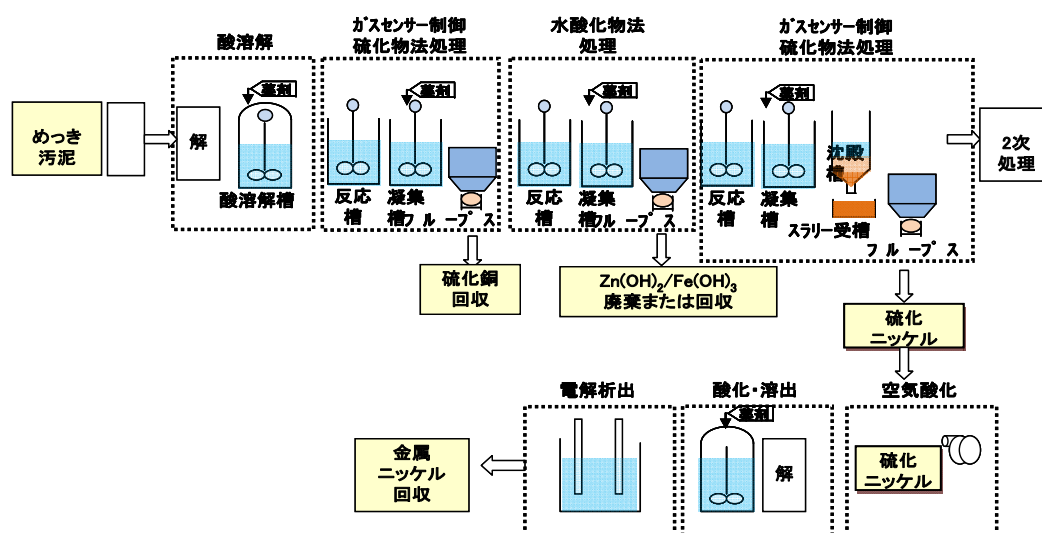
②金属硫化物からの有用金属回収と汚泥の削減

脱水直後の硫化ニッケル汚泥は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された。短期間に効率よく酸化させるため、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（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、硫酸酸化菌群数、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行い、実験結果との比較も行った。

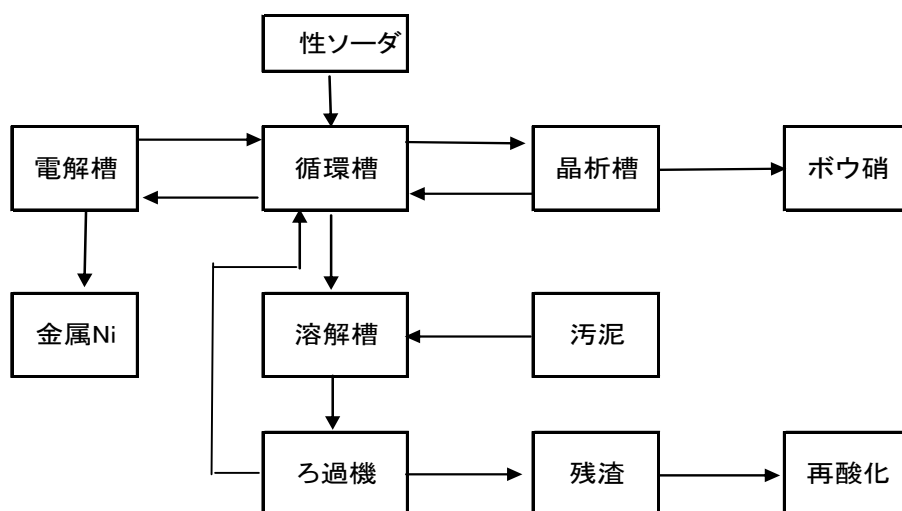


図Ⅱ.2.1.6-2 恒温槽内シャーレ（左）、および酸化促進器（右）による硫化ニッケル汚泥の酸化実験

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.2.1.6-3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、鉄と亜鉛などを沈殿除去する。そのろ過液を三段目で pH 7 から 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.2.1.6-4 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.2.1.6-3 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収・汚泥削減のフロー図



図Ⅱ.2.1.6-4 電解析出処理関係フロー図

2.1.6.3 有害元素吸着除去技術開発

(1)新規ほう素吸着プロセスの開発

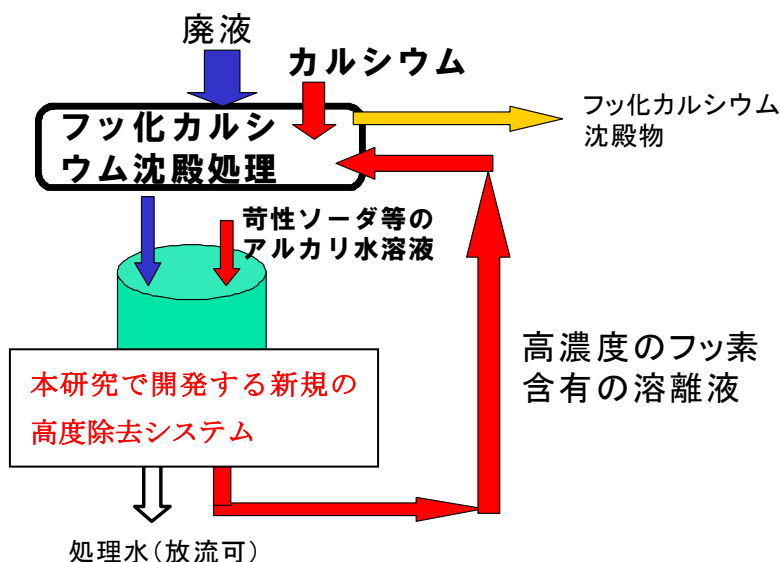
新規ほう素吸着プロセスの開発については、新規ほう素吸着剤を用いてめっき廃液中のほう素を除去回収するシステムを構築するための技術開発を行う。ほう素飽和吸着量が従来材料の3倍となる新規吸着剤を合成する技術を確立し、そのほう素吸着特性（吸着量・選択性・再生方法）および耐久性を検討することにより、めっき廃液中のほう素を高効率で除去回収する新規吸着プロセスの設計指針を得る。また、合成した吸着剤のハンドリング性向上のための製造技術、実用化のための量産化技術に関しても検討を行う。以上の基本技術に基づき、委託研究終了後の助成研究により行う試作機的设计に必要なエンジニアリングデータの取得を通じ、本プロセスの実用化に資する。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。

(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8mg/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.2.1.6-5 参照)



図Ⅱ.2.1.6-5 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 | ▲ | ▲ |
| | 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 | | | ▲ | ▲ |
| | 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 | | ハト'リカ'性 | ▲ | ▲ |
| | ミカン搾汁残渣を 用いたフッ素除去 | 吸着剤 | 吸着装置 | | ▲ | ▲ |

図Ⅱ.2.1.6-6 研究開発のスケジュール

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 1,4-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促進酸化処理を実施し、1,4-ジオキサンの分解特性を把握する。1,4-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、排水に適した促進酸化方法、処理プロセスを検討する。

(2)組合せの検討

生物処理、促進酸化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、促進酸化処理を回分で行い、生物処理と同様に1,4-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促進酸化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1,4-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、促進酸化処理、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

1,4-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1,4-ジオキサンの排出状況、実廃水やモデル廃水中での1,4-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、1,4-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促進酸化法の分解効果を明らかにする。

(2)分解過程の解明

1,4-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、促進酸化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、促進酸化処理後の生物処理特性を把握する。これらを通して、促進酸化処理による1,4-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

| 研究開発項目 | 年度 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 (生物処理、活性炭等) | | | → | → | |
| 1-5.実排水による総合試験評価 | | | | → | → |
| 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. 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

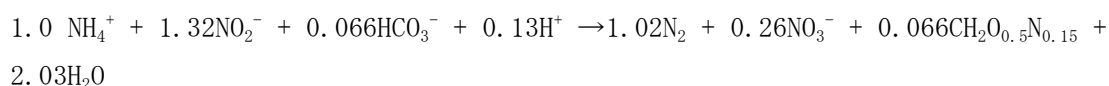
2.1.8.1 概要

(1)従来技術の課題

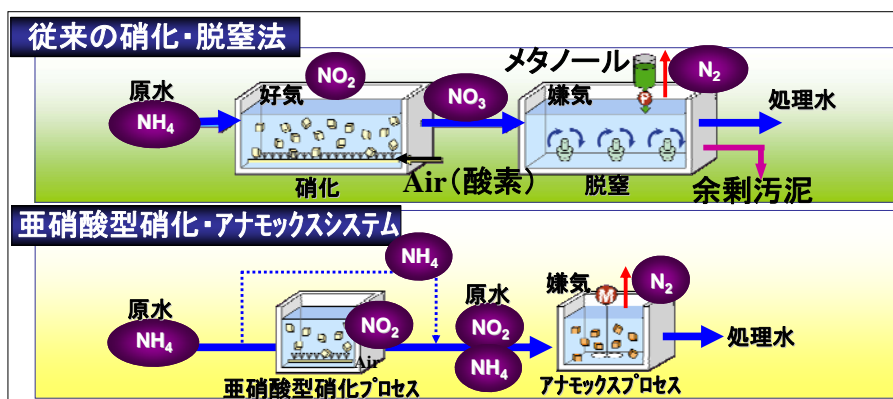
窒素による環境汚染により、アオコ・赤潮の発生や、有毒藻類の発生など重大な環境問題を引き起こしている。廃水中の窒素除去技術の開発は、健全な水環境保全および水資源の循環という観点から、重要な位置付けにある。廃水中の窒素除去方法としては、生物学的硝化・脱窒法が有効であるとされており、各種工場廃水や下水の処理など、幅広く用いられている。この硝化・脱窒法は有用であると考えられるが、特に窒素濃度が高い廃水において、硝化に多大な曝気動力を要することや、脱窒に要するメタノール等の薬注費の増大、メタノール添加に伴う余剰汚泥の処分費、さらに処理速度が遅いため、大きな設置スペースが必要など、多くの課題が残されている。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

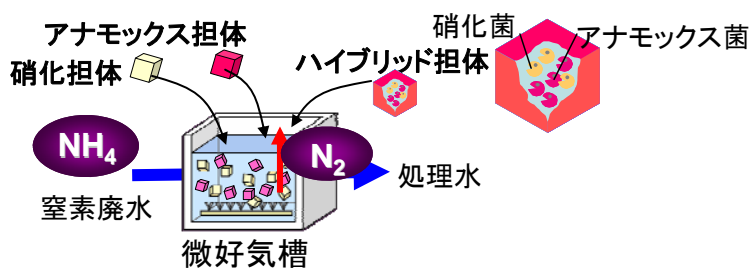
(3)本項目での開発コンセプト

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）。



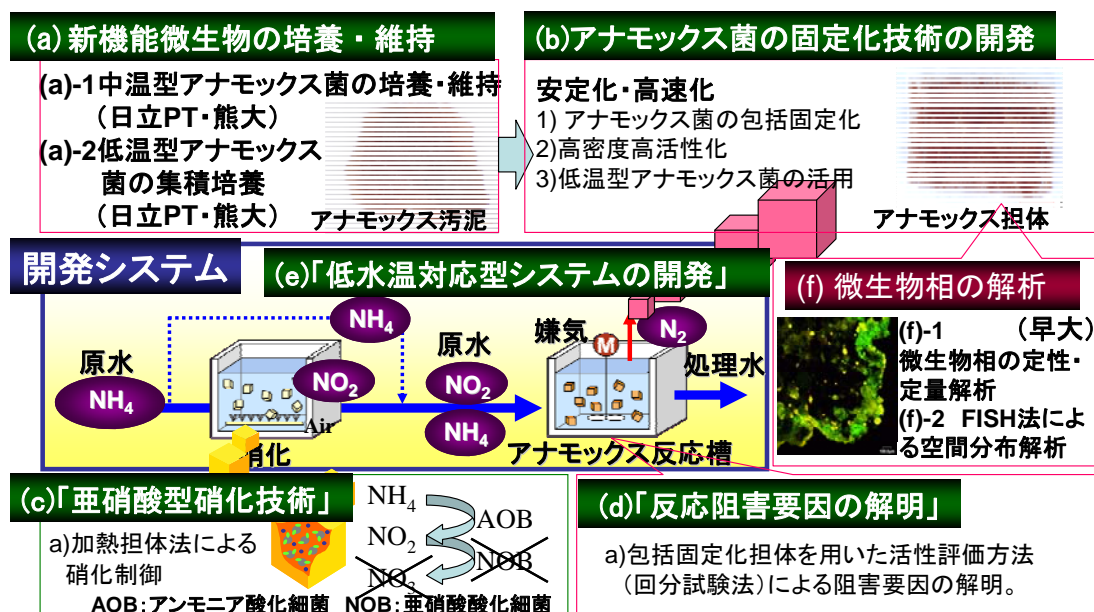
図Ⅲ.2.1.8-2 1槽式アナモックスシステム例

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(アノモックス菌)の培養・維持」

新機能微生物であるアノ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ノモックス菌の集積培養に成功している。本研究項目では、そのアノ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以上のアノモックス菌の培養」を目標値とした。

(a)-2 「低温型アノモックス菌の集積培養」

低水に対応するアノ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ノ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ノモックス菌である。環境水中には、低水温に高い活性を有するアノ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】

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

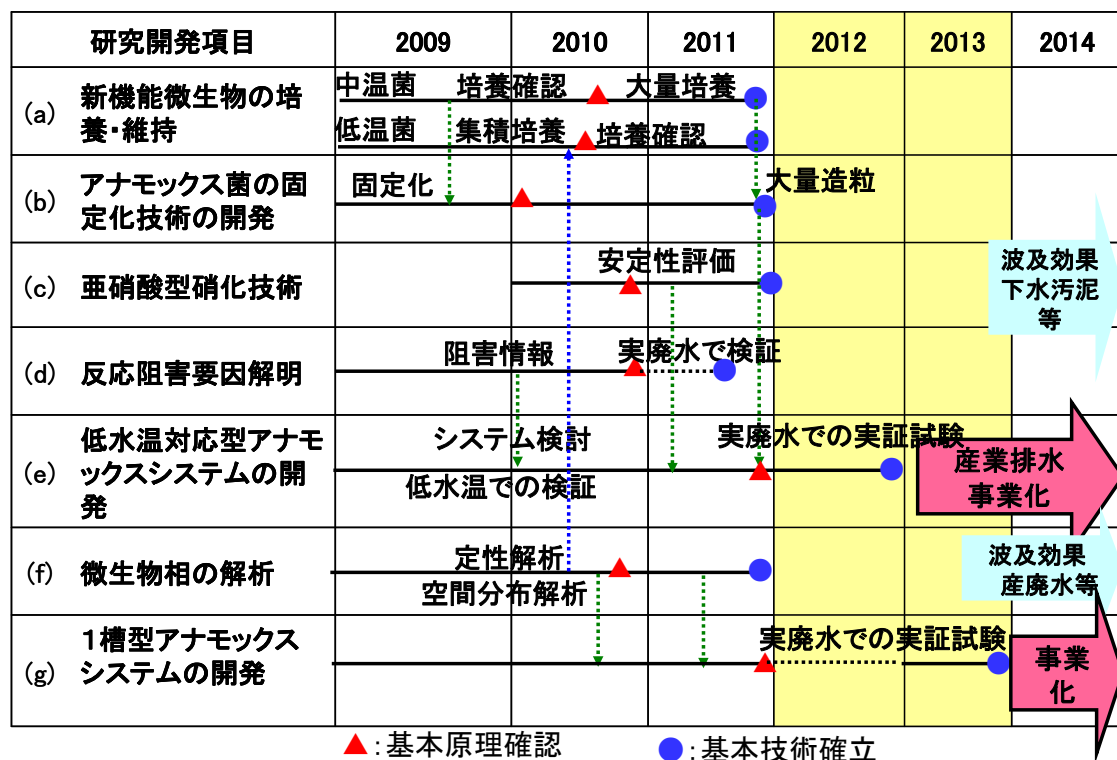
脱窒速度 1.25kg/m³/d 以上 (高水温条件)

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) | | (0) | (468) |
| (1) RO膜の開発 | 75 | 108 | (50) | | | |
| (2) NF膜の開発 | 49 | 50 | (51) | | | |
| (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) | | | |
| 省エネ型膜分離技術の開発 | 79 | 248 | (158) | | | (485) |
| (4) 担体添加型MBRシステムの開発 | 36 | 140 | (77) | | | |
| (5) 省エネ型MBR技術の開発 | 40 | 107 | (81) | | | |
| (6)有用金属・有害物質の分離・回収技術 の開発 | 70 | 107 | (115) | | | (292) |
| 高効率難分解性物質分解技術の開発 | 76 | 143 | (131) | | | (350) |
| (7) 難分解性化学物質分解 | 38 | 54 | (38) | | | |
| (8) 新機能生物利用技術 | 38 | 89 | (93) | | | |
| 合 計 | 375 | 700 | (604) | | | (1679) |
| | | | | | | |

(注) 2011 年度は計画値。

(1) (2)の 2011,2012 年度、及び(4)~(8)の 2012,2013 年度は、自 負担有り(負担率 33.3%)。

2.2 研究開発の実施体制

本研究開発の実施体制を下図に示す。

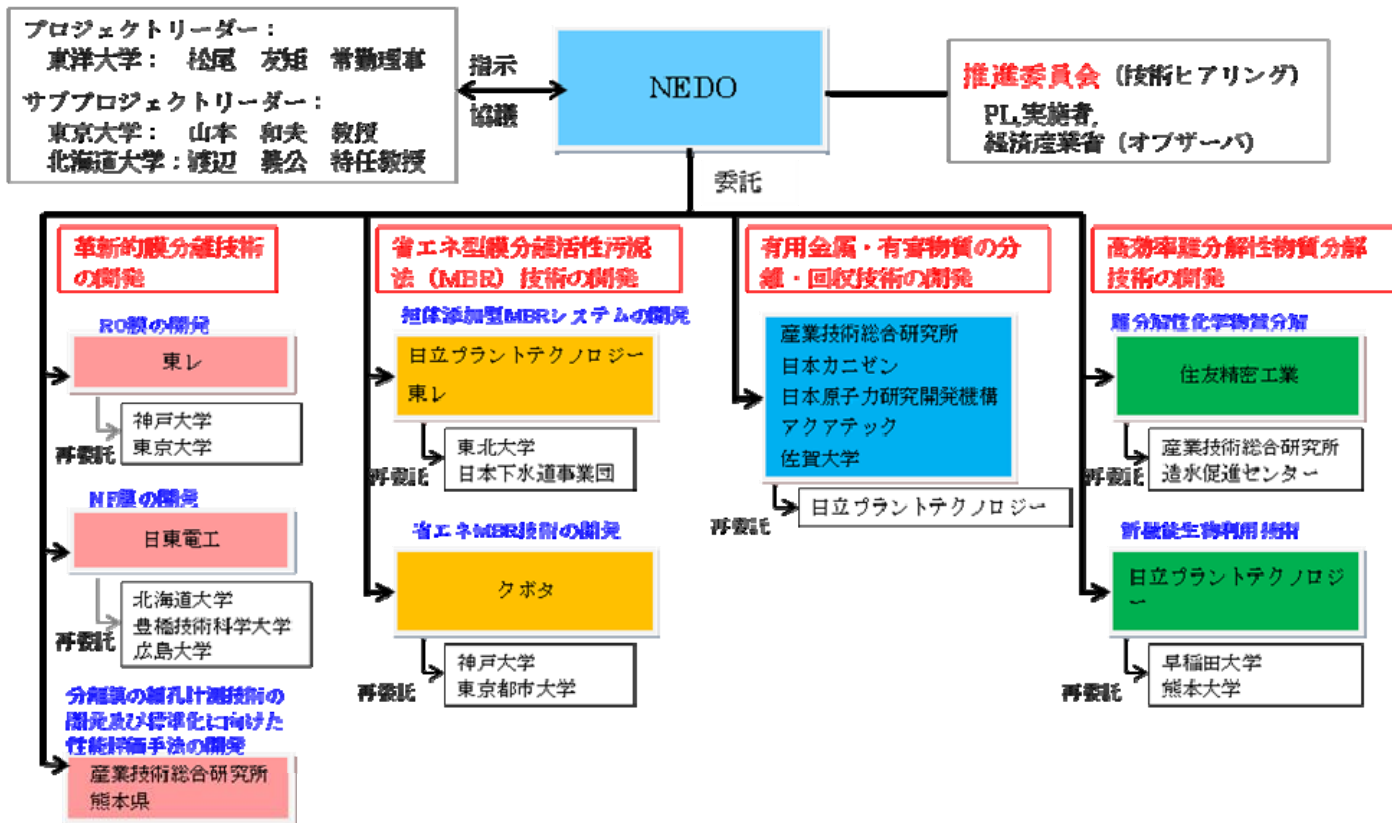


図 II.2.2-1 プロジェクト実施体制図

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ている。

(2) 個別テーマ定例 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ている。

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卵についての審議を行っている。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ている。

(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回実施している。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ている。

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 アリリング

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

推進を図っている。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ている。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ている。

- 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年間前倒しできる見込み。

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年度以降実施予定。) |



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。

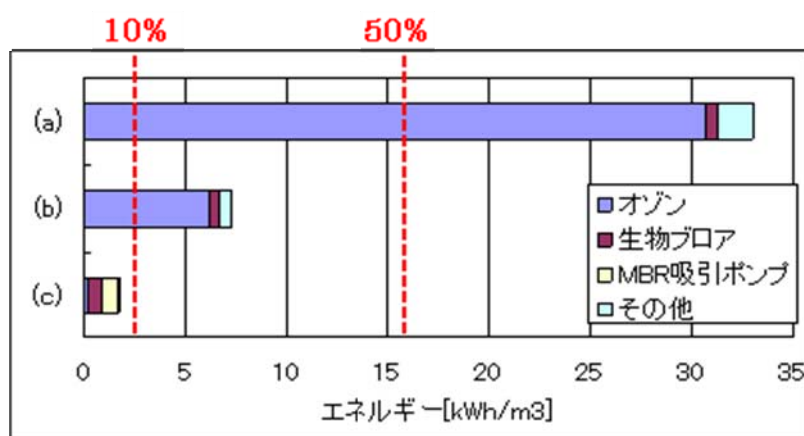
表Ⅱ.3.1-2 当初予算活用による開発加速(2010年度)

| 件名 | 金額 (百万円) | 目的 | 成果 |
|---------------------|-------------|--------------------------------------|--|
| 1,4-ジオキサン生物処理検証システム | 6.5 | 開発の加速 (1,4-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、1,4-ジオキサンの生物分解の可能性が見出され、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た。このため、数値目標値を、従来方式の50%以上削減から、90%以上削減に変更した。



| | 処理方式 | 内容 |
|-----|--------|--------------------------------|
| (a) | 従来方式 | オゾン処理 |
| (b) | 当初計画方式 | 促進酸化処理 + 生物処理 (後処理: 分解性化学物質分解) |
| (c) | 新規提案方式 | MBR + 促進酸化処理 |

| 試算対象廃液モデル | |
|-------------|---------|
| 水量 | 200m³/d |
| 1,4-ジオキサン濃度 | 300mg/L |
| COD,BOD 濃度 | 200mg/L |
| 水温 | 25℃ |

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この指摘があった。

表Ⅱ.4.1-3 評価結果抜粋－総論

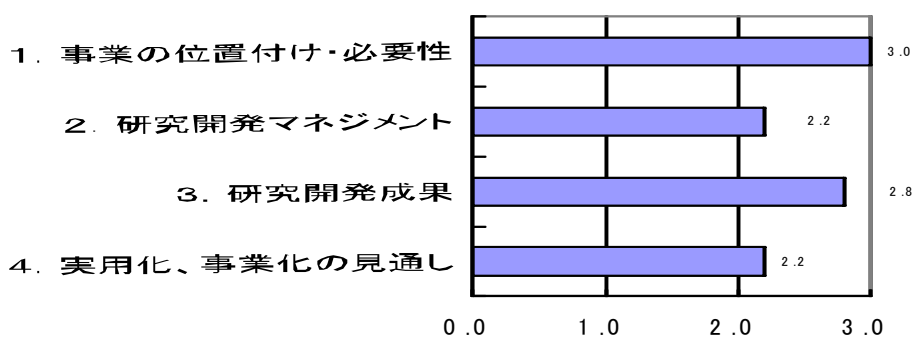
＜総論＞

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 |

(2) 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。 |

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、目標に対する成果、目標の達成度を表Ⅲ.1-1a～表Ⅲ.1-1cに示す。

表Ⅲ.1-1a 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（A4判）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 | ①有機無機ハイブリッド膜で、a) ROとNFの中間レベルの性能を有する膜形成に成功、b) 従来膜（ポリアミド、CA）を大幅に上回る耐塩素性を達成、c) 大面積化へ適用可能な処方により、A4判の膜形成に成功、d) 基本特性評価によりさらなる性能向上の指針を得た。 ②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。 | ①達成 ②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1.25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20%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 ④RO膜の膜性能評価を行う上で必要な溶質の選定 | 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、マニュアル化中。 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。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。 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。 | ①達成 ②達成見込み (2011年3月) ③達成 ④達成 |

| | | |
|--|---|--|
| <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>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 30%以上削減し、全体で 41%削減できることを確認。さらに、③の検証により、全散気量を 50%削減できる見通し。</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) 本膜は、1.0m³/m²/d 以上の運転が可能であると期待される。</p> | <p>①達成見込み (2012 年 1 月：実証試験による再現性検証)</p> <p>②達成</p> <p>③達成見込み (2011 年 10 月)</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>①新膜シート 1 種類について実規模膜エレメントを製作し、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。今後、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%削減できる見通しである。</p> | <p>①達成</p> <p>②達成見込み (2012 年 2 月)</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>—COD 分解と沈殿処理—</p> <p>②COD 成分を効率よく分解除去。酸化処理液中の重金属を含水率 60%以下の酸化物に変換し、汚泥量を半減</p> <p>—ほう素吸着剤—</p> <p>③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>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、垂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 年度に対処策を検討し、実現性を確認する予定。</p> <p>②無電解銅めっき液のモデル廃液を鉄フェントン酸化後、鉄添加フェライト法によって、含水率 60%以下で、汚泥量を半減することができた。銅フェントン酸化でも、COD 除去後、銅を酸化銅に変換することで、同様の結果を得た。</p> <p>③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>①達成見込み (2012 年 2 月)</p> <p>②達成</p> <p>③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>①実排水ジオキサンを促進酸化処理により 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>②MBRと促進酸化を組合せた提案プロセスは、従来のオゾン処理のエネルギーを 93%削減できると試算された。</p> | <p>①達成</p> <p>②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>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>①達成見込み (2012年2月)</p> <p>②達成</p> <p>③達成</p> |

以上の 8 項目の成果において、最初の 3 項目は、平成 23 年 2 月に実施した自主中間評価時点の評価であり、後述する 2 章の研究開発項目毎の成果も同様に平成 23 年 2 月時点の成果の詳細である。

2. 研究開発項目毎の成果

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

重合条件の精査により耐塩素性評価において、金属イオン存在下での耐塩素性を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有することを確認した。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における課題抽出を行い、モデル実験などにより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、基礎検討においてマニュアルでの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よる膜性能向上について、薄膜化、重合度、重合率の向上が膜性能に対して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の設計による緻密化の方針を得た。以下、各項について詳述する。

2.1.2 有 テーマの リ込み

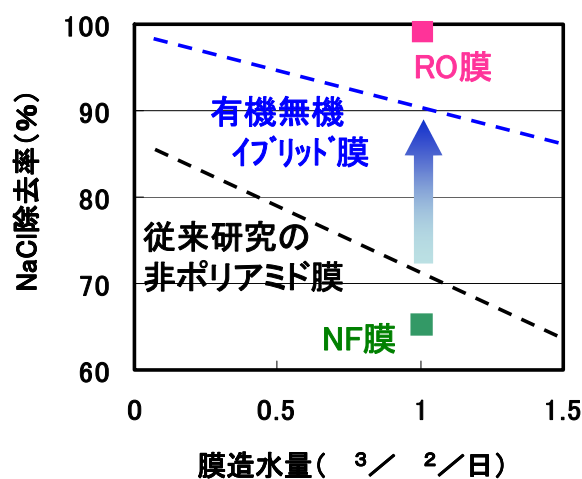
(1)有機無機ハイブリッド膜

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る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る。

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

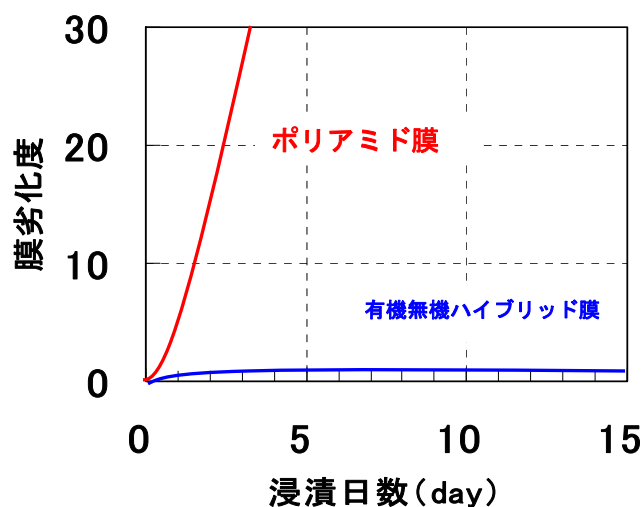
浸透膜と比較して耐塩素性に優れると考えられる。ここではハイブリッド膜が耐薬品性に優れることを確認するとともに、ポリアミド逆浸透膜との比較を行った。

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 質による膜機能層の 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 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。

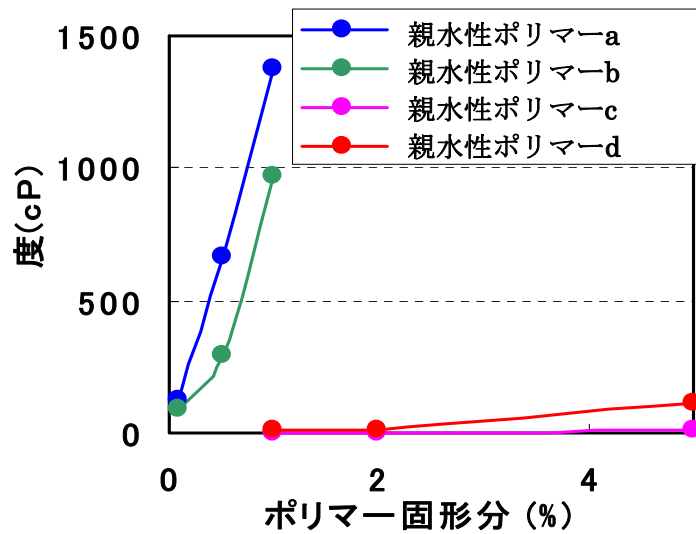
- a. PSの固形分濃度を上げることで膜全体を緻密化
- b. 親水性ポリマーとしてPSと相溶性の高いポリビニルピロリドン（PVP）を添加
- c. 上記a. とb. の併用

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する。

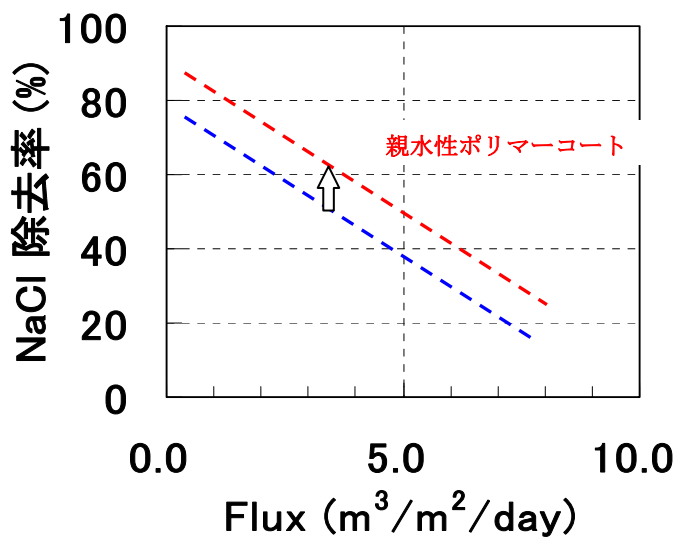
コーティングする親水性ポリマーは親水性ポリマーa～dの4種類を候補とした。各種親水性ポリマー水溶液の粘度を図Ⅲ.2.1-3に示す。親水性ポリマーもコーティング時に支持膜内部へ浸透すると考えられ、浸透時には洗浄での除去が困難になることから粘度は高い方が好ましい。

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ている。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、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 |

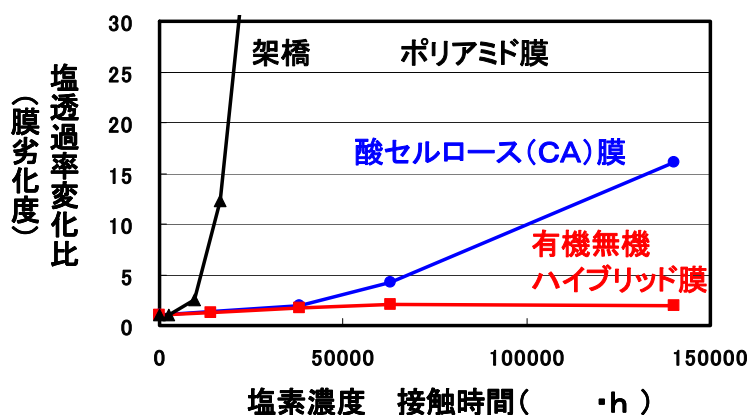
2.1.3 有機無機ハイブリッド膜の生産適応へ向けた課題と対応

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)。

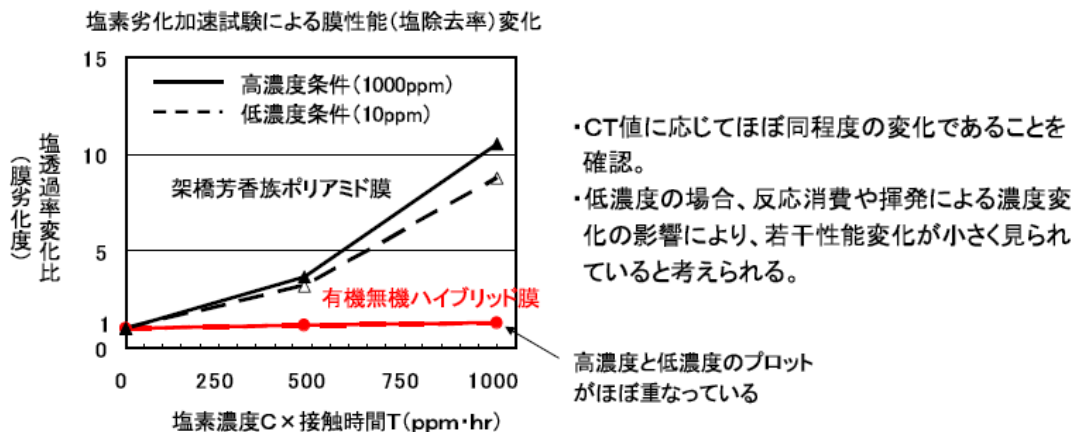


図Ⅲ. 2. 1-5 塩素曝露量と脱塩率変化比の関係

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) |
|------|------------|-----------|-------------|
| 高濃度 | 10 | 48 | 480 |
| | | 100 | 1000 |
| 低濃度 | 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。

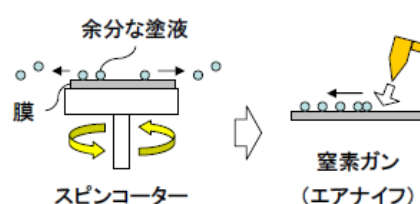
支持膜上にモノマー溶液を塗布する工程、および熱縮合工程は、従来ポリアミド膜形成工程におけるアミン塗布工程、および熱処理工程と同様の装置設計を適応することができるため、完全互換が可能である。UV 照射工程に関しては、ポリアミド製膜における酸クロライド溶液の塗布工程において用いる塗布用装置を UV 照射ユニットに換装可能とすることにより、従来製膜工程と互換性のある工程を設計することができた。今後、この設計にもとづく試作膜製膜機により検証を進める。

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

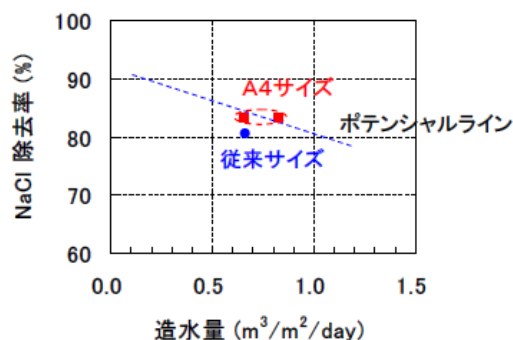
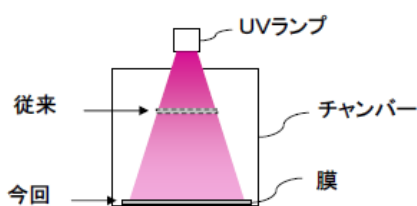
銀ランプを用いているが、照射領域が広がる製膜機では、高圧水銀ランプを使用することになる。ここで課題として挙がるのが、現在の条件では照射時間が長い点である。照射時間が長い場合、①連続製膜時の UV 照射ラインの延長、②製膜速度の低速化などの対応が必要となる。

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

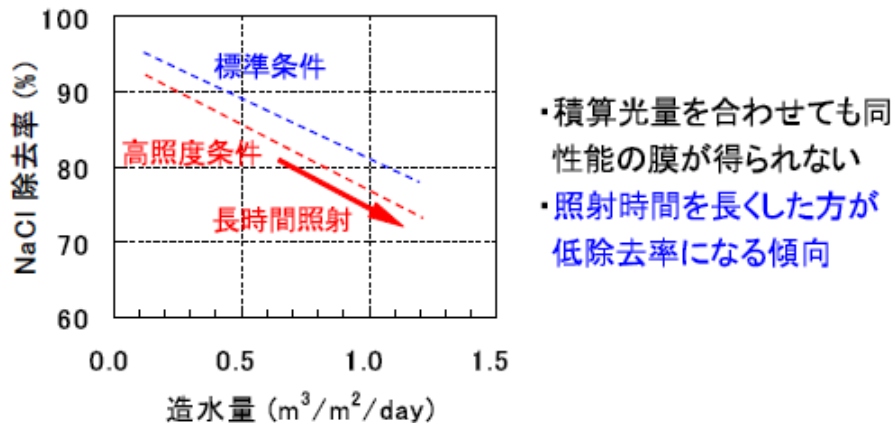


高面積への照射方法



図Ⅲ. 2. 1-7 生産適用を考慮した A 4 サイズ製膜

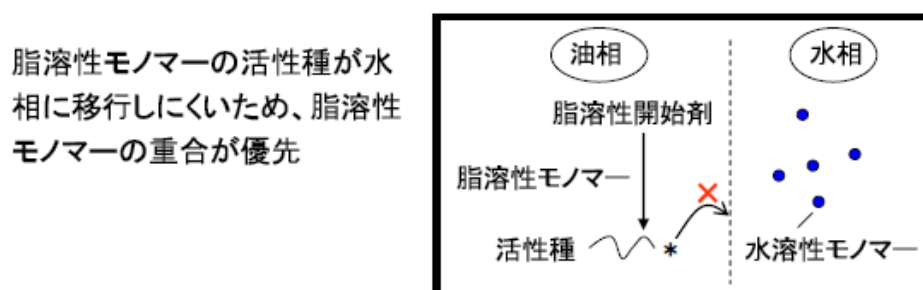
次に、UV 照射工程における照射時間短縮に関する検討について述べる。UV 硬化においては、通常、照度と照射時間の積で表される積算光量を照射条件として設定する。そこで、照射時間を短くするために照度を向上させ、積算光量を維持して製膜を行った(図Ⅲ. 2. 1-8)。この結果、予想に反して高照度条件ではポテンシャルが低下するとともに、積算光量を増加させると高造水量、低除去率化する傾向が見られた。



- ・積算光量を合わせても同性能の膜が得られない
- ・照射時間を長くした方が低除去率になる傾向

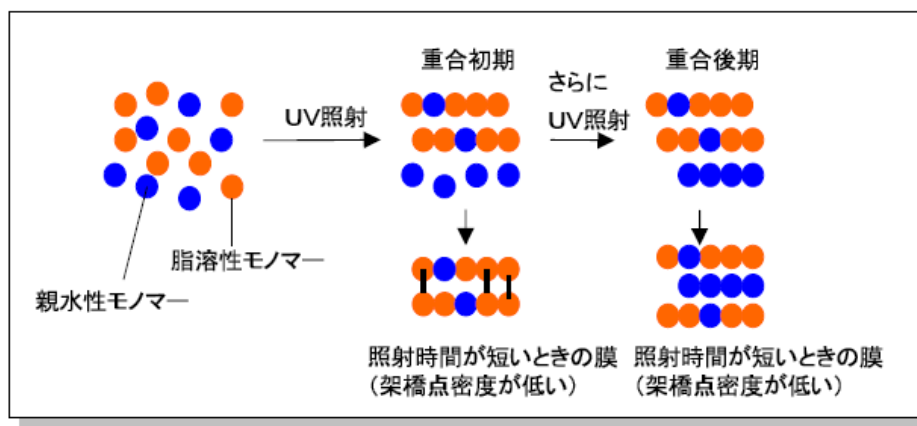
図Ⅲ. 2. 1-8 高照度条件における低ポテンシャル化傾向

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。



脂溶性モノマーの活性種が水相に移行しにくいいため、脂溶性モノマーの重合が優先

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。

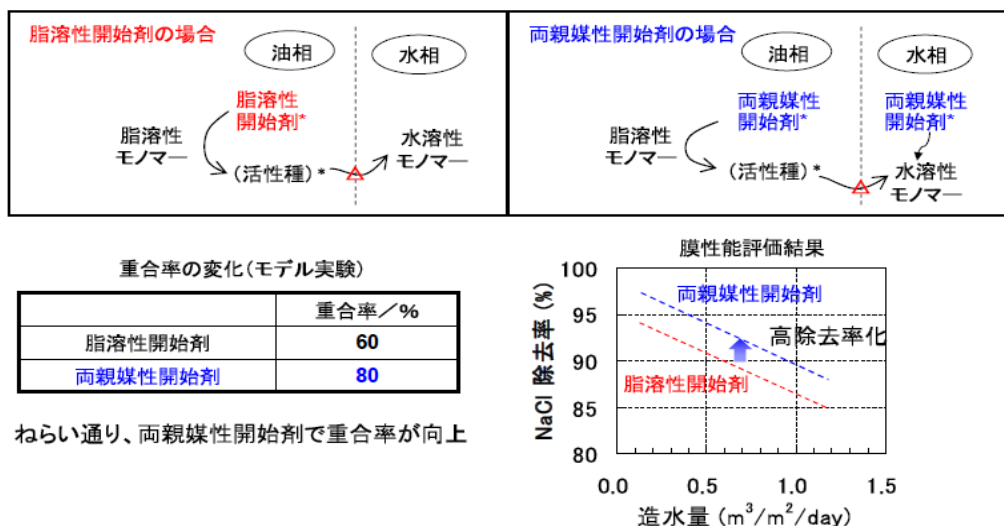
①開始剤を両親媒性に変更

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）。

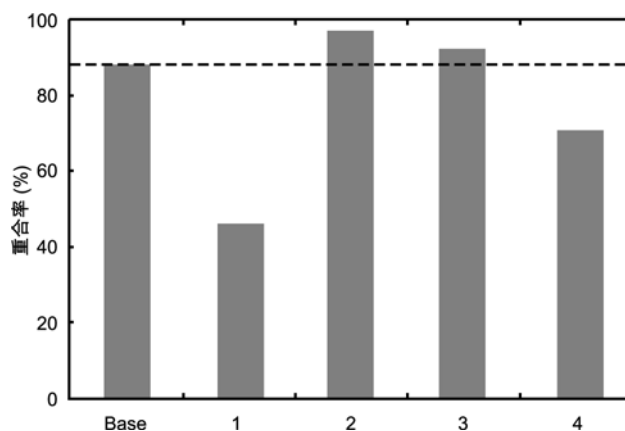


図Ⅲ.2.1-11 両親媒性開始剤の使用による親水性ビニルモノマーA重合促進

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。

溶質除去特性を評価した結果、アニオンの除去において両者に違いが見られた。すなわち、ナノ構造液晶相となる温度で作製した複合膜は1価のアニオンの除去性能が高いのに対して、等方相となる温度で作製した膜は2価のアニオンの除去性能が高いという挙動を示した。本研究のナノ構造液晶ではカチオン性の細孔が形成されることから、価数の高いアニオンは細孔部位とより強く相互作用するために膜中への溶解速度が高いことが推察される。膜構造の比較解析から両者の除去特性の違いを明らかにし、膜性能向上の課題を明らかにすることが今後の課題である。

(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。

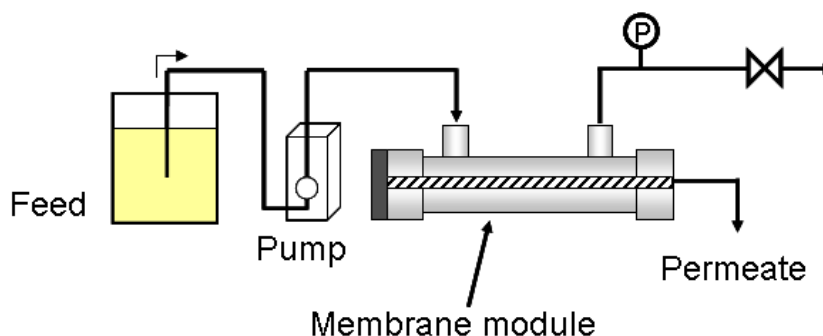
得られた中空糸膜につき、以下の通り構造確認を進めた。

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、シェルに入れて、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が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。今後、ポリマーとナノ多孔粒子との隙間のない膜とすること、さらに除去効果の高いナノ多孔粒子を探索することにより、性能向上を目指す。

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る。

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判の膜形成の成功という成果を得た。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。（表Ⅲ.2.1-3 参照）

表Ⅲ.2.1-3 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。 | 達成 |

(2) 成果の意義

平成22年度成果の本プロジェクトにおける意義は下記のとおりである。（表Ⅲ.2.1-4 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って、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幕分離プロセス確立が可能となった。

モジュール化技術が確立できたことによって、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。

表Ⅲ. 2. 1-4 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により、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性のある膜形成工程を確立 | 従来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。 |

(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8件、PCT出願2件を出願した。(表Ⅲ. 2. 1-5 参照)

表Ⅲ. 2. 1-5 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 | 5件 | 0件 | 2件 | 0件 | 0件 | 3件 |
| H22FY | 3件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 3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. 1-5 参照)

(5) 成果の最終目標達成可能性

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る。この目標を達成するための課題と対応策を表Ⅲ. 2. 1-6 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、本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する。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ていく。

表Ⅲ. 2. 1-6 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る |
| 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う |
| 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、H24年度に試作モジュールで実施する |

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う。

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ュ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する。

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ア無機ナノ粒子を分散配列させ、ここにマイクロポリュ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膜を開発する。

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 | 有機・無機ハイブリッド化検討 | | 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 | 膜モデル化のための量産 |

(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確認された。

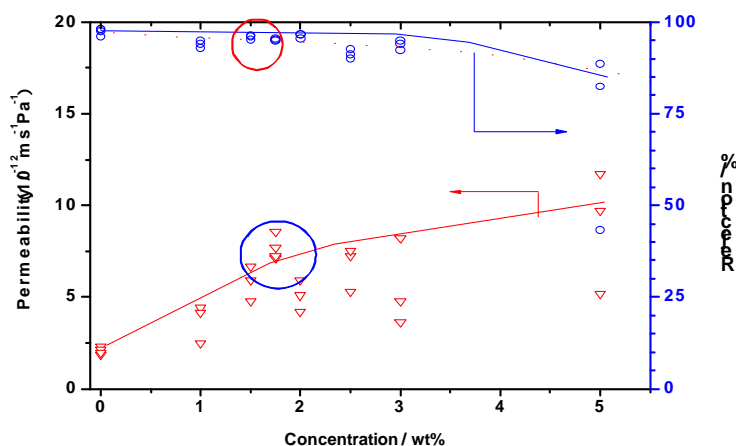


Fig.-III.2.2-1 2000 ppm NaCl aqueous solution permeability properties

(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。

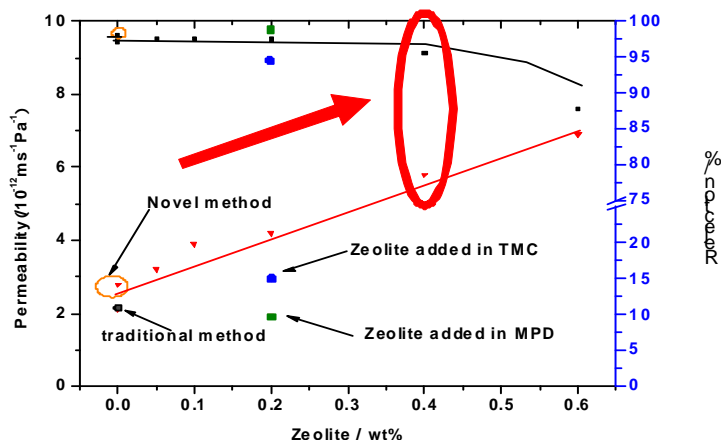


Fig.-III.2.2-2 Relationship between the permeability and selectivity

(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。

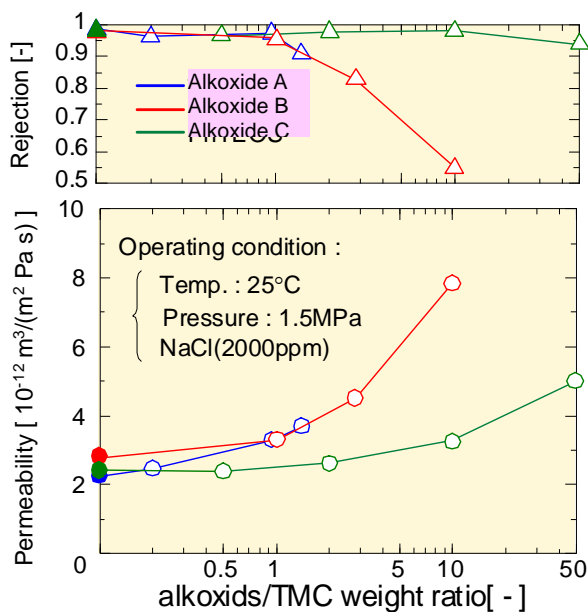


Fig. III.2.2-3 relationship between the alkoxide/TMC weight ratio and permeability, selectivity.

【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。

(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

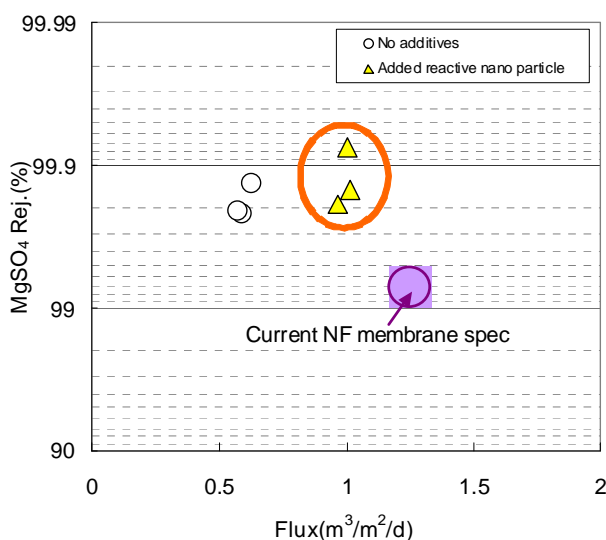


Fig. III.2.2-4 2000 ppm MgSO₄ aqueous solution permeability properties

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

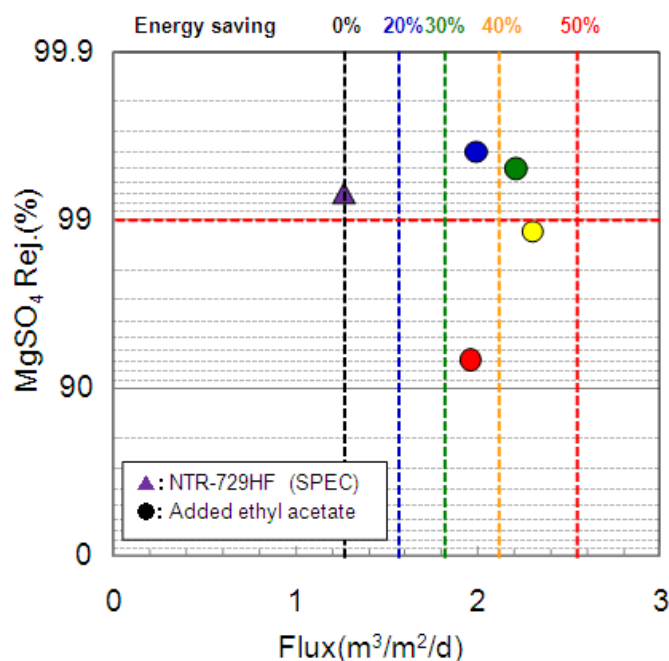


Fig.III.2.2-5 2000 ppm MgSO₄ aqueous solution permeability properties.

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、〈滋〉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 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 |

(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。

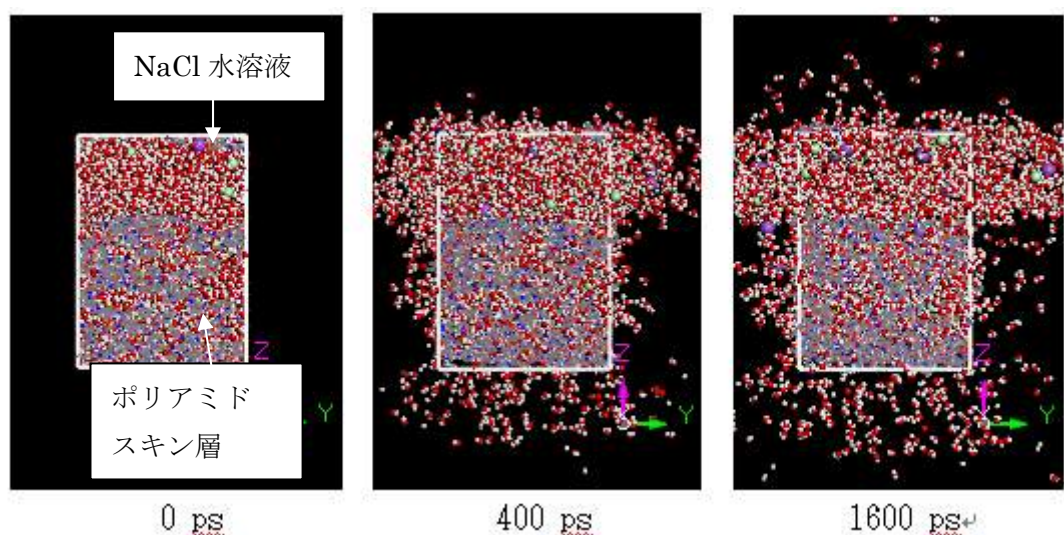
| | | |
|---|----------------|--------|
| $\Phi = \sum_{\text{bonds}} k_b (b - b_0)^2$ | 結合長項 | } 結合間 |
| $+ \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$ | 結合角項 | |
| $+ \sum_{\text{torsions}} k_\phi [1 + \cos(n\phi + \delta)]$ | 二面角項 | |
| $+ \sum_{\text{pairs}} \{ 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ | レナード ジョーンズ項 | } 非結合間 |
| $+ z_i z_j e^2 / r \}$ | 電項 | |
| (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、図 III. 2. 2-21 における x 、 y 、 z 方向の MSD をそれぞれ MSD_x 、 MSD_y 、 MSD_z とした。

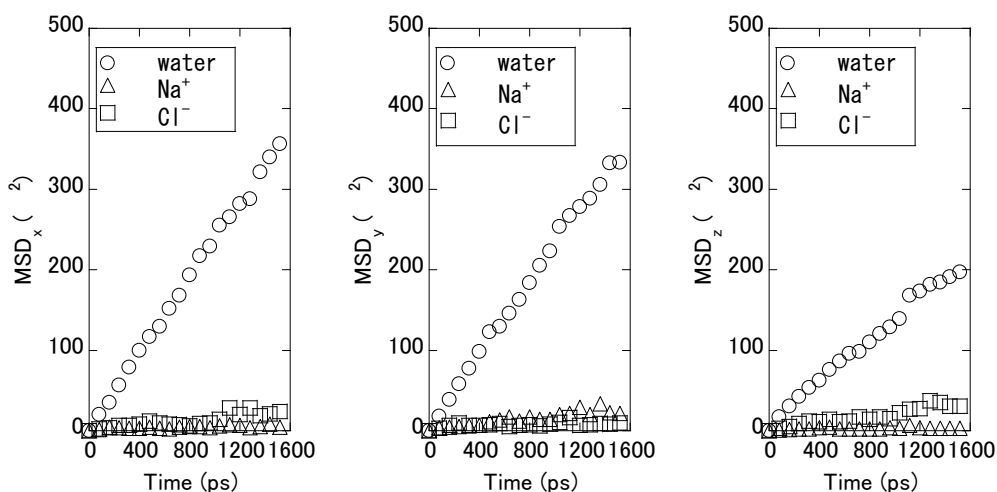


図 III. 2. 2-8 ポリアミドスキン層モデル中における溶質の平均 2 乗変位

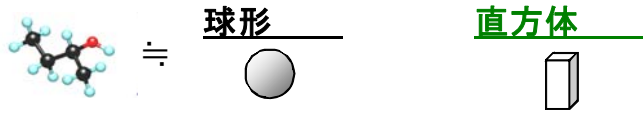
図 III. 2. 2-8 において、直線の傾きが異なることから、ポリアミドスキン層中では水が Na^+ 、 Cl^- よりも選択的に 3 次的に拡散していることがわかる。このように分子動力学法を利用して、ポリアミドスキン層中における水と無機イオンの選択的な拡散性をシミュレーションにより求めることができた。今後は陽電子消滅法による空隙解析結果と併せて、NF 膜スキン層に関する解析を進める。

(3) 溶質分子の形状パラメータを導入した NF 膜の膜細孔 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



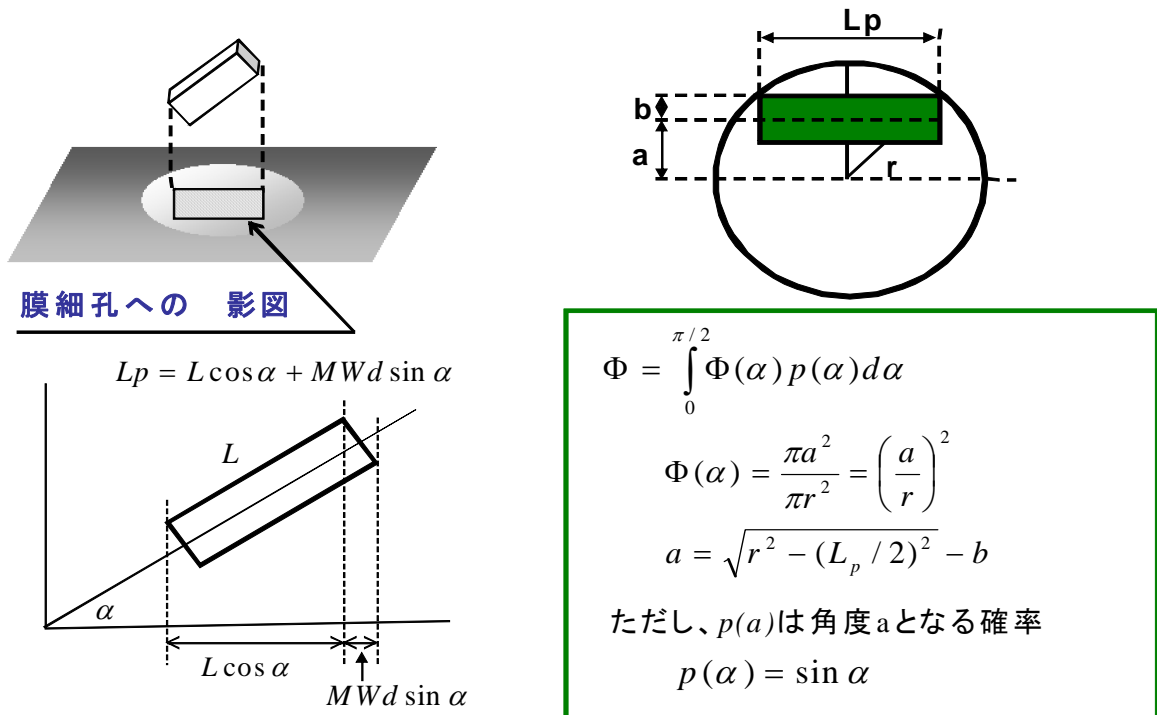
Step 3 直方体分子の分子篩効果のモデル化

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

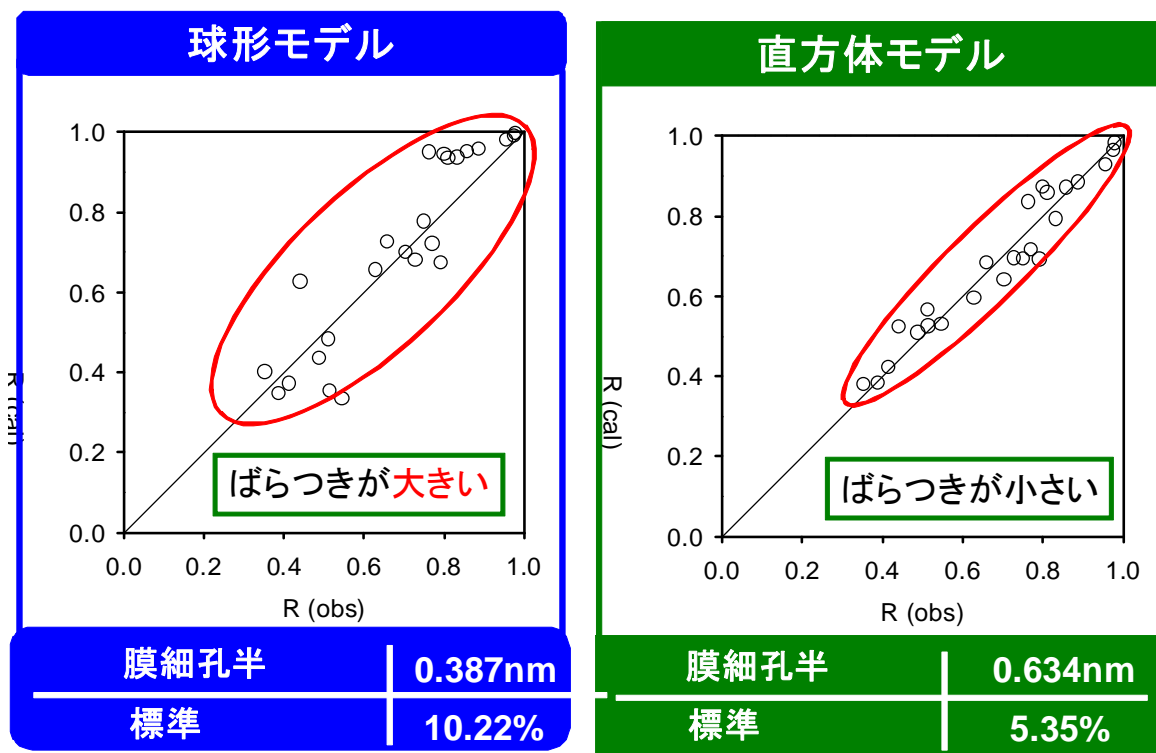
図Ⅲ. 2. 2-9 分子パラメータを使った膜細孔径評価

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 | | |

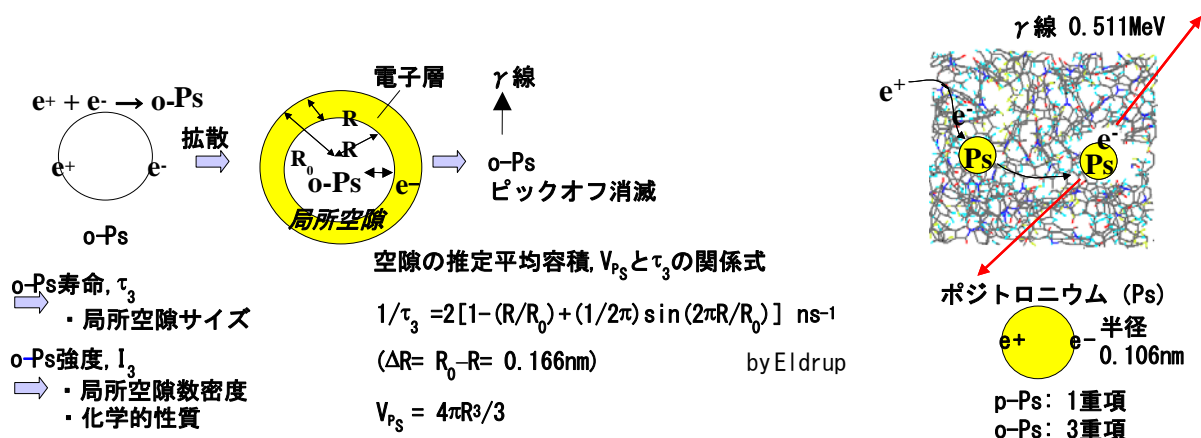
これらの解析の結果を元に、膜開発の設計条件によりこれらの分子間隙の傾向を測定し、一定の阻止性能を維持したまま、高透過水量化への膜設計を行う。

(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

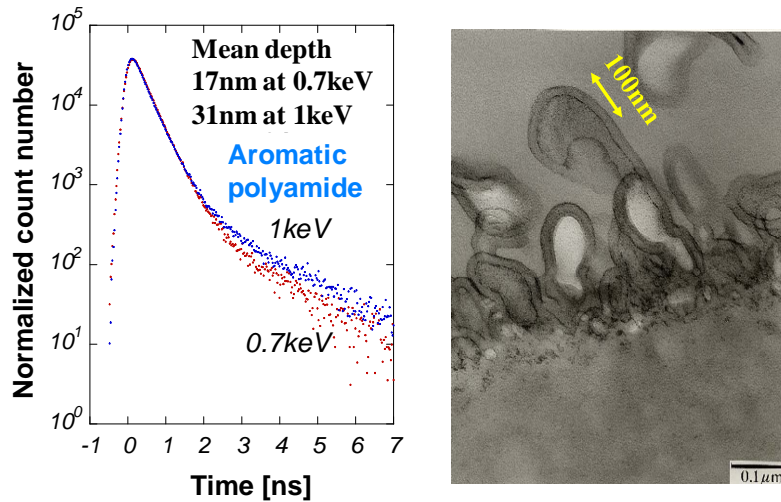
陽電子を高分子に打ち込むと、しばしば材料中に存在する電子の一つと結合して、束縛状態である粒子であるポジトロニウム(Ps)を生成する。Psのうち、三重項状態であるo-Psは真空中における寿命は142nsであるが、高分子中の空隙に入り込むと、数nsまで寿命が短くなる。この数nsの寿命は、空隙のサイズと相関しており、空隙が大きくなると寿命も長くなる傾向がある。したがって、o-Psの寿命 τ_3 を求めることによって、空隙サイズの評価が可能である。概略図を図Ⅲ.2.2-12に示す¹⁾。



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

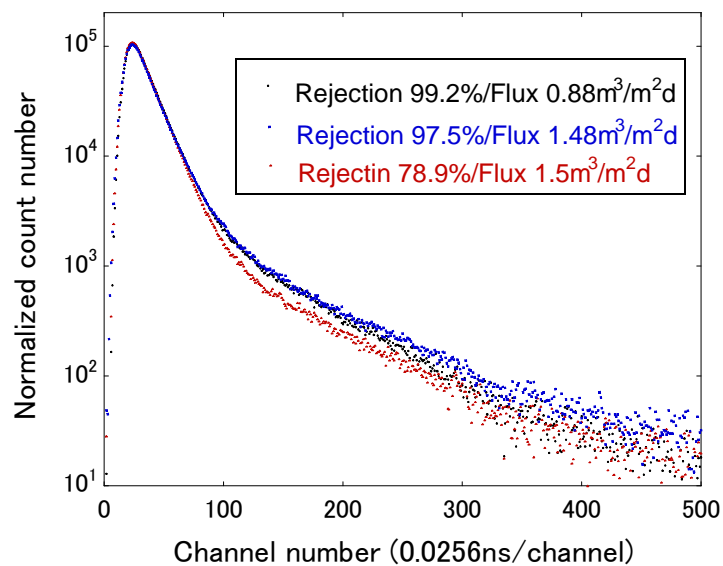
陽電子消滅法によると、非破壊でポリアミドスキン層部の空隙状態を評価できる。一例として、産業技術総合研究所の低速陽電子ビーム装置を用いた検討例を図Ⅲ.2.2-13に示す。



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)

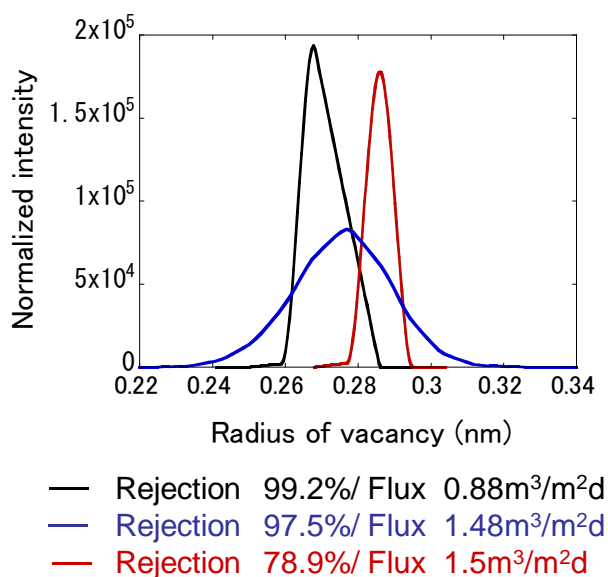
膜に入射する陽電子のエネルギーを 0.7~1keV にすると、図Ⅲ. 2. 2-13 の左図に示すように膜表面から数 10nm 深さの空隙情報を含む陽電子寿命スペクトルが得られる。図Ⅲ. 2. 2-13 の右図から、この深さ領域は、ひだ状のポリアミドスキン層部であることがわかる。このことを参考にして、今回、新規に開発された高フラックス型 NF 膜等について、陽電子の入射エネルギーを 1 keV とし、スキン層部の空隙解析を産業技術総合研究所の低速陽電子ビーム装置を用いて実施した。

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。今後は、さらに高フラックス化に有効な空隙プロファイルの特徴について検討する予定である。

(c)革新的極超低圧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。

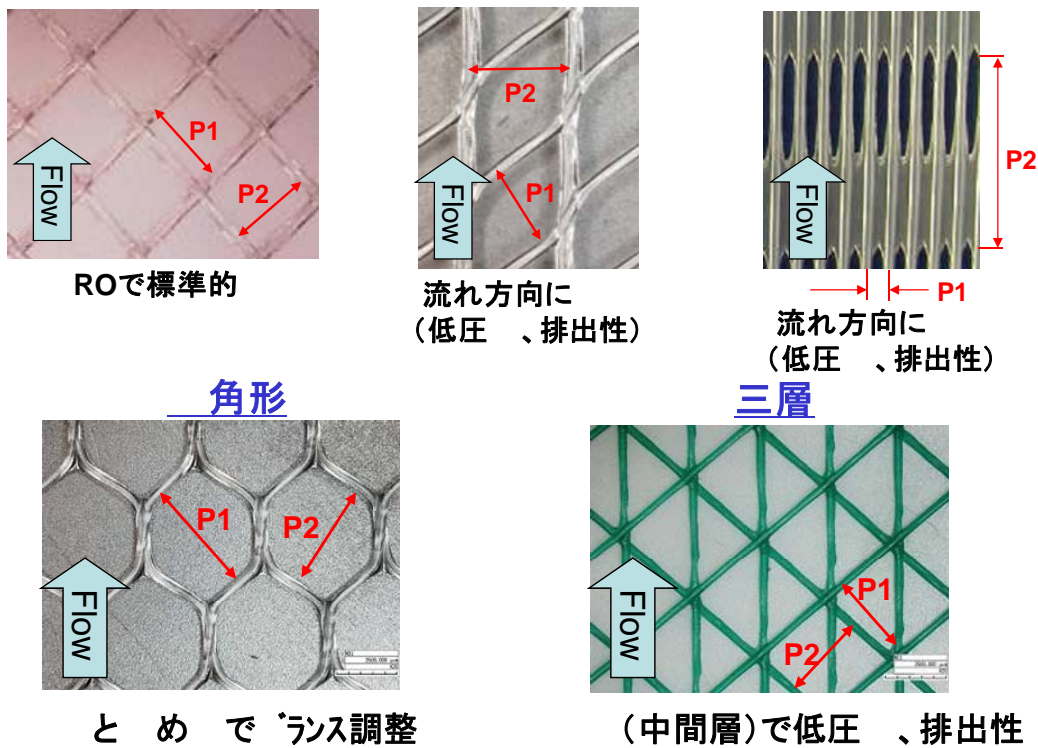
表Ⅲ. 2. 2-8 原水スパーサの機能

| 番号 | 機能 | 効果 |
|----|-----------------------|-------------------|
| 1 | 流 高さの確保 | 膜面への原水の供給 |
| 2 | 圧力 が小さい | エネルギーロスの低減 |
| 3 | 原水を 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 積みにくく、 排出されやすい | 物流入時の まり 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)

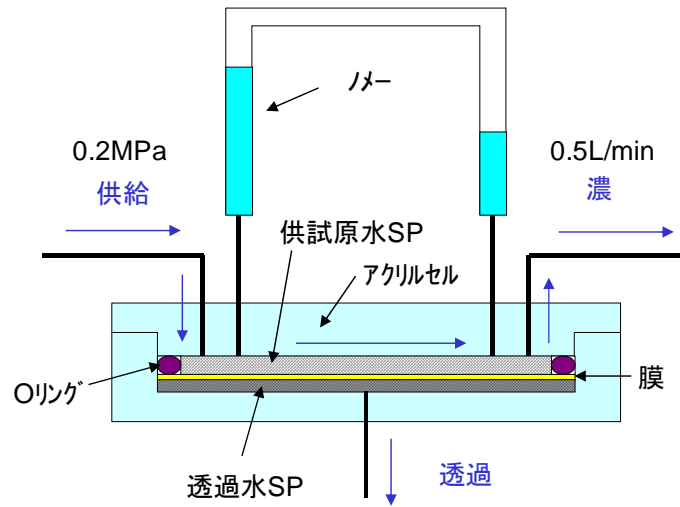
これらのスパーサの寸法パラメータを以下の表に示す。これらの原水スパーサを使いながら以下の一次評価、連続評価を実施した。

表Ⅲ. 2. 2-9 各種原水スパーサの寸法パラメータ

| 流 材種類 | | イ 1 | イ 2 | ラ ー1 | ラ ー2 | シート | 角 | 三層 |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 構造仕様 | ッ (mm) P1xP2 | 2.8 2.8 | 3.5x3.5 | 3x3.5 | 4x5.5 | 4x70 | 5x5 | 4x4 |
| | 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 材種類 | | ス ーサ無し | イ 1 | イ 2 | ラ ー1 | ラ ー2 | シート | 角 | 三層 |
|---------------------|---------------------------------|--------|---------|---------|-------|-------|------|------|------|
| テストセル No | | ② | ② | ③ | | | | | |
| 構造仕様 | 寸法 (mm) P1xP2 | - | 2.8 2.8 | 3.5x3.5 | 3x3.5 | 4x5.5 | 4x70 | 5x5 | 4x4 |
| | 隙み(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 圧 ※2 (流 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)

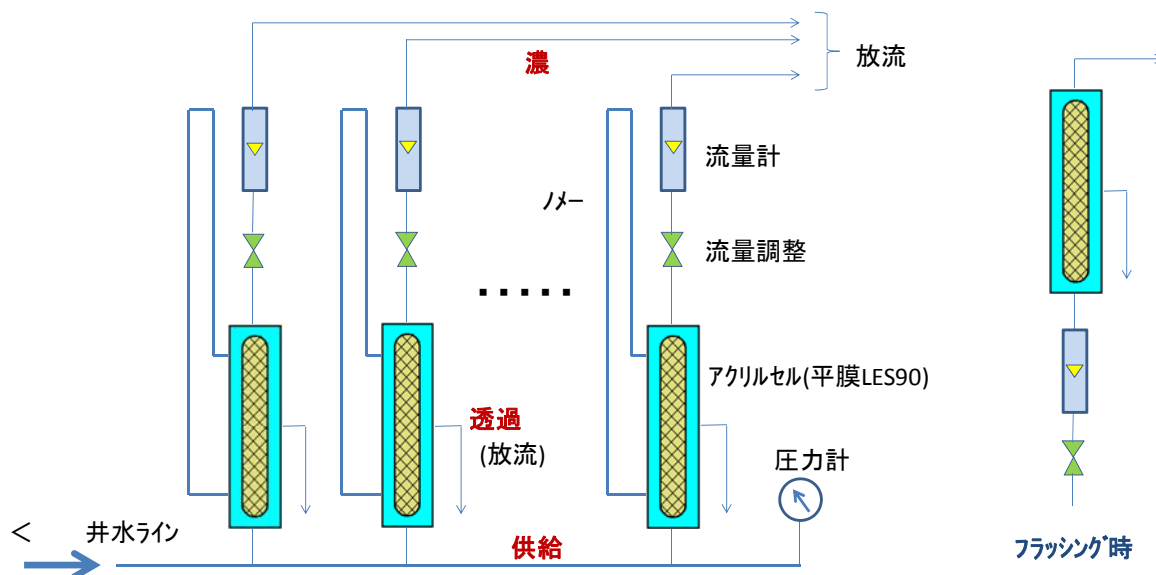
※2: 流 圧 : 流量0.5(L/min)における入出口 圧を測定(mmAq)し、相対評価

※3: 電導度: 透過水の電導度(uS/cm)で、相対評価

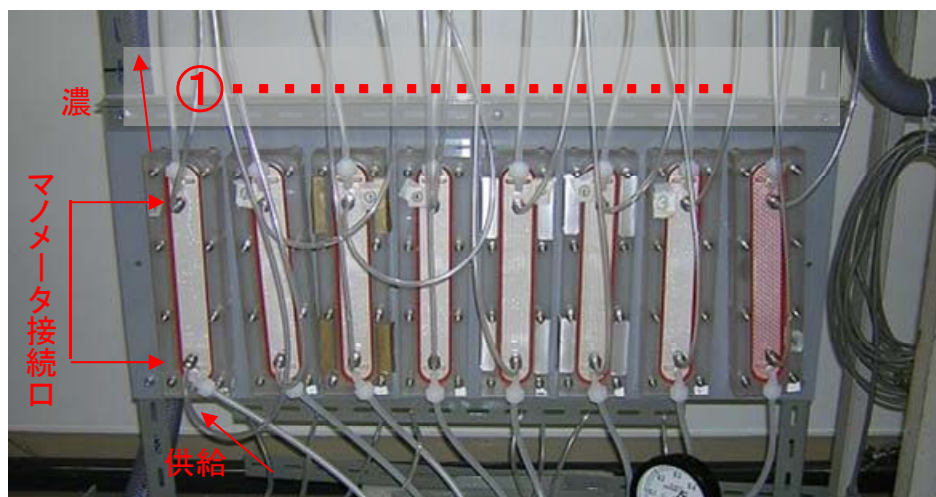
※4: 透過量: セル圧力0.2MPaでの透過量(cc/min)で、相対評価、今後経時で汚れ排出性の指標として評価予定

(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。

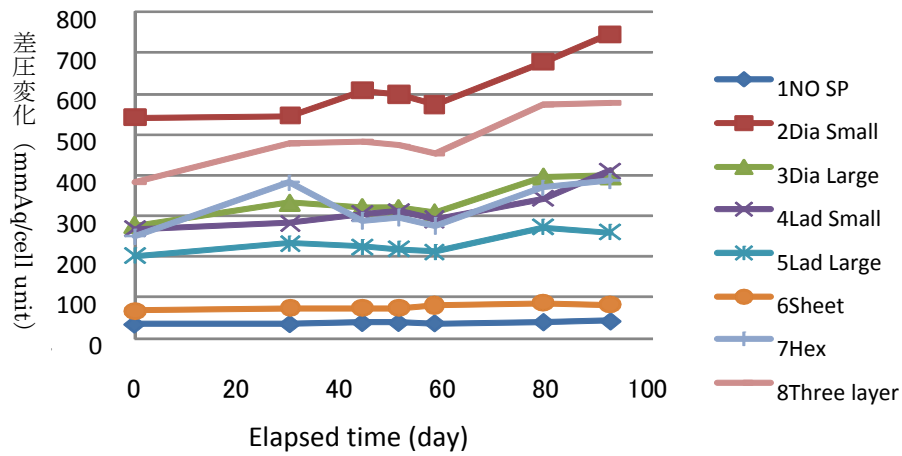


図Ⅲ. 2. 2-18 8連セルのフロー図

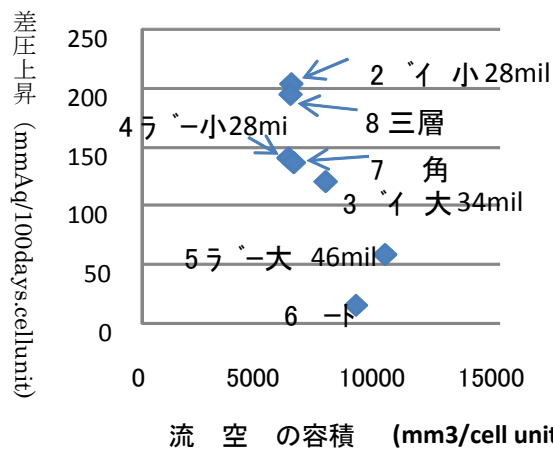


図Ⅲ. 2. 2-19 8連セルの実物

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、厚みが大いほど汚れにくく、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。

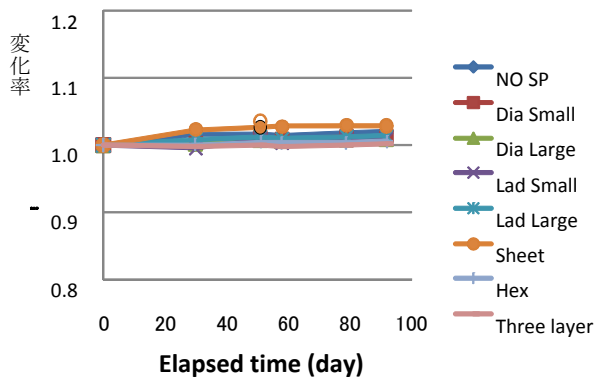


図Ⅲ. 2. 2-20 各セルの差圧変化

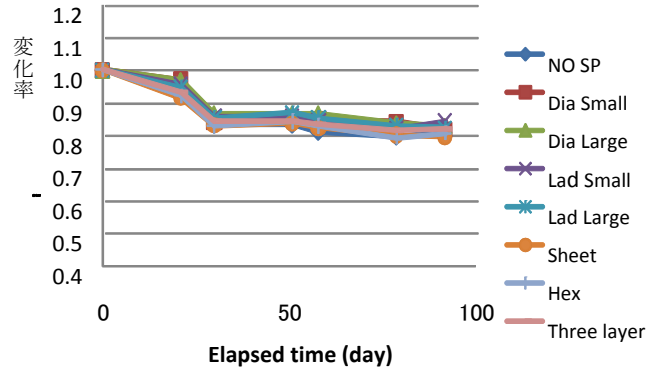


図Ⅲ. 2. 2-21 各スペーサの流路空隙vs差圧上昇

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。



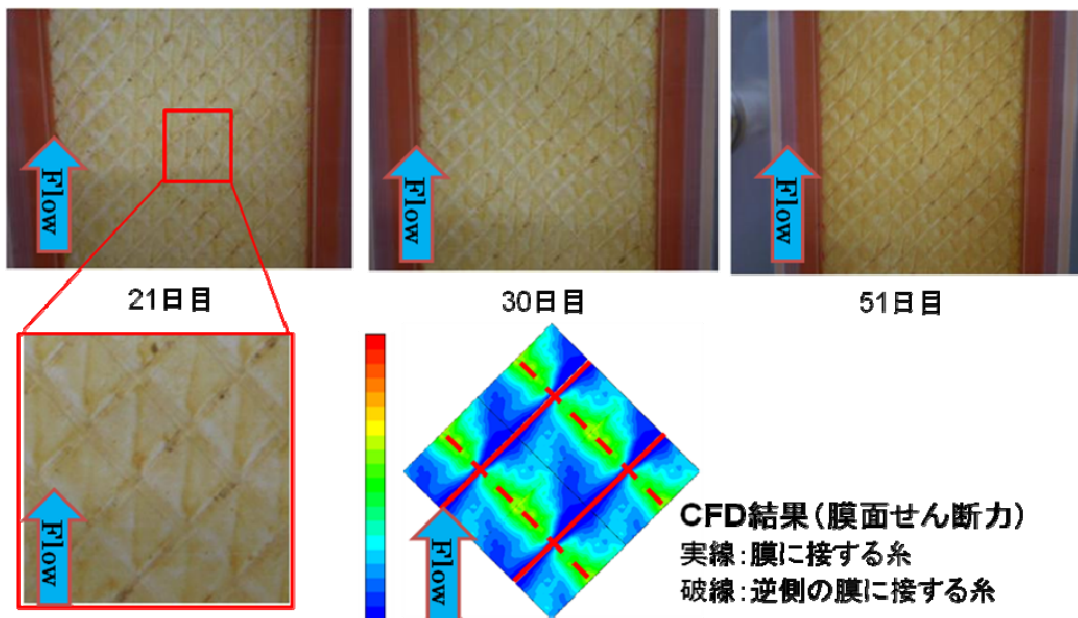
図Ⅲ. 2. 2-22 各セルの電導度変化率



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、膜面の流れの断力を求めるとダイヤ形状の対角線上で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

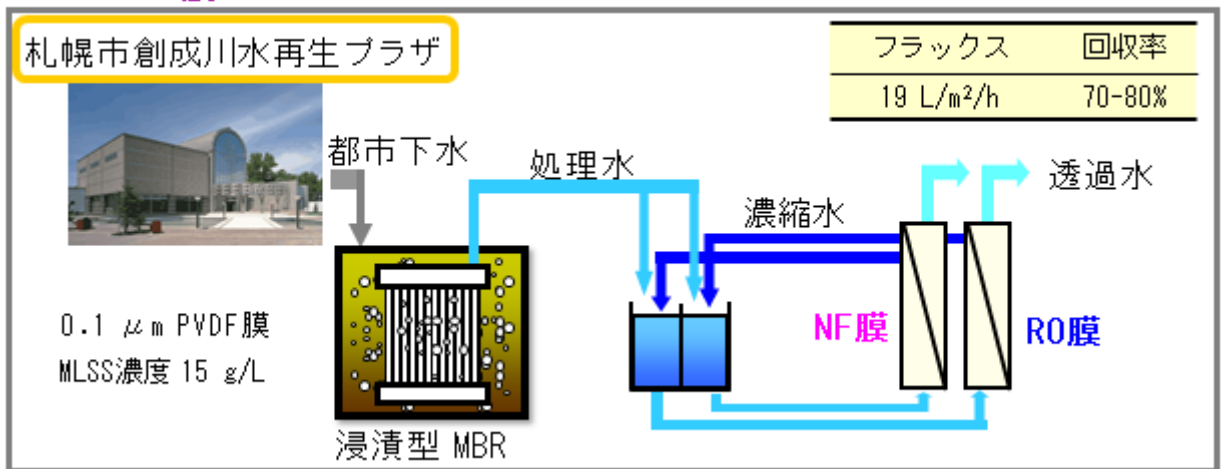
| 実行計画 | 20年度 | 21年度 | 22年度 | 23年度 | 24年度 |
|-------------|-------|---------------|--------|------------------|------|
| 現行NF・RO膜評価 | 現行膜評価 | 再現性確認 | | | |
| 革新的NF膜評価 | | 現行NF膜評価(分析関連) | | | |
| | | 平膜基礎評価 | | 革新的NF膜(平膜、MOD)評価 | |
| 2インチ膜評価装置 | 設計・製作 | 試運転 | 平膜セル設置 | | |
| 長期運転による効果検証 | | 現行NF膜検証 | |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

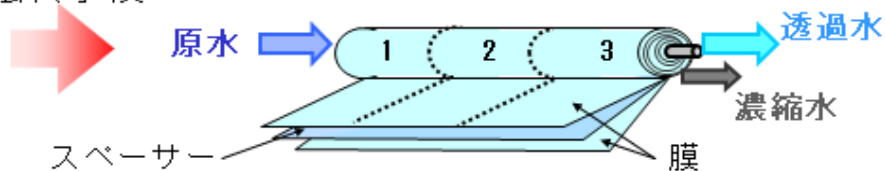


★酸性医薬品 (Ibuprofen, Ketprofen, Diclofenac) について分析

② 膜ファウリング

運転終了後

膜モジュールの解体

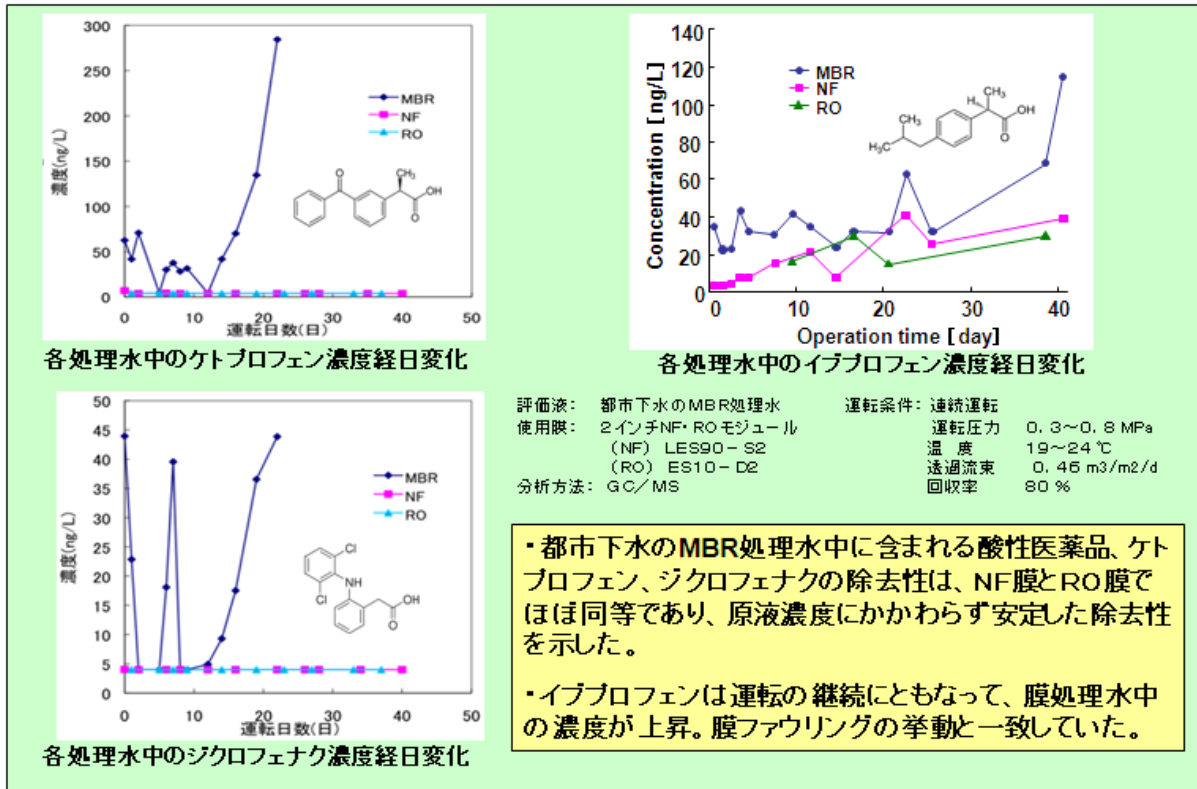


図Ⅲ. 2. 2-26 各種評価方法の概要

(2) 汚染物質(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 (ES 9 0) とRO膜 (ES 1 0) 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。

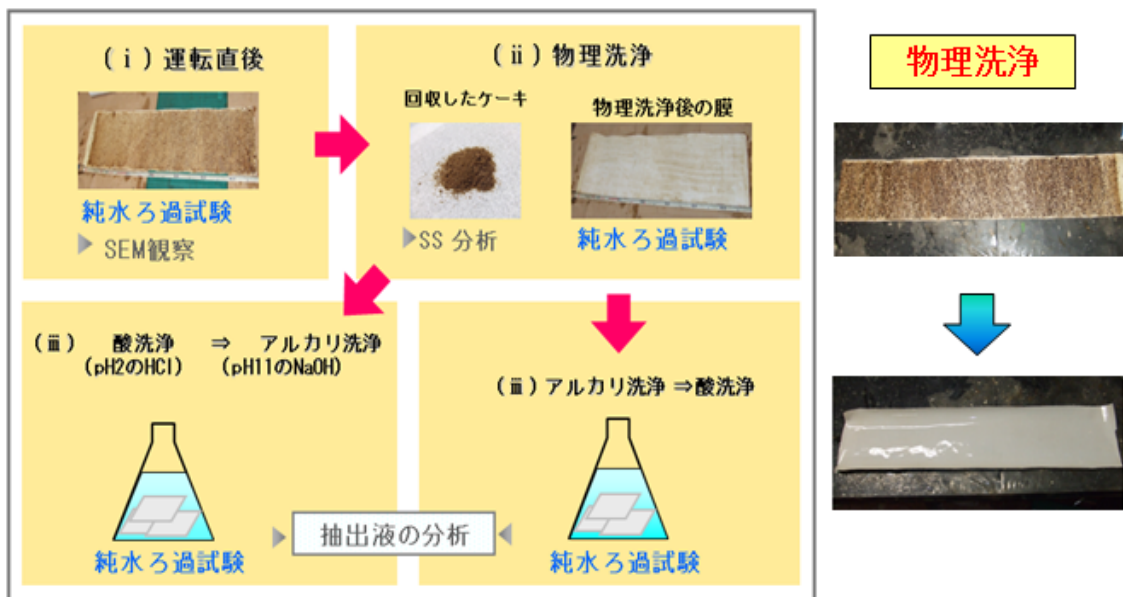


図Ⅲ. 2. 2-27 各種医薬品の除去性

(3)膜ファウリング

長期運転後の各種NF/R O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

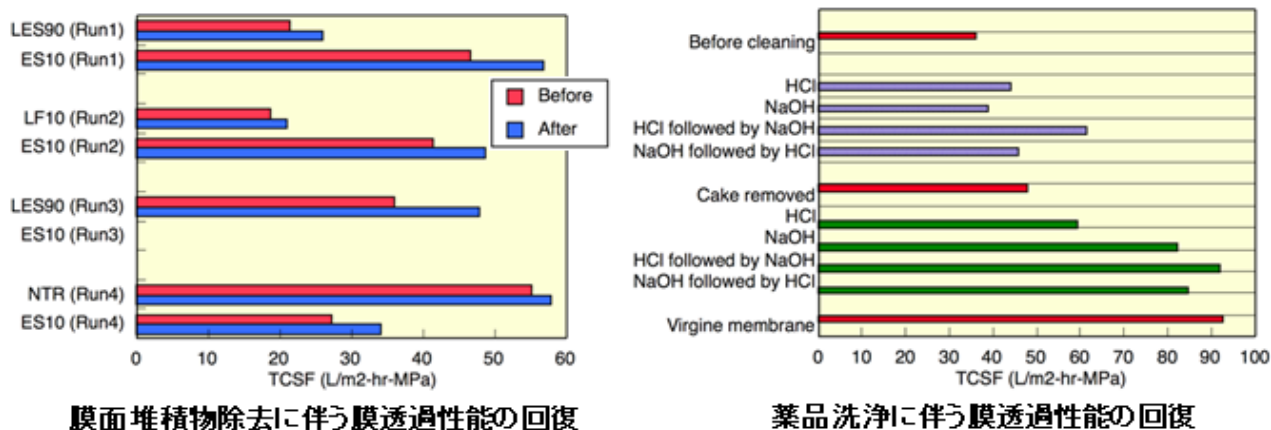


図Ⅲ. 2. 2-28 ファウリング物質の分析手順と洗浄回復性評価

(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。

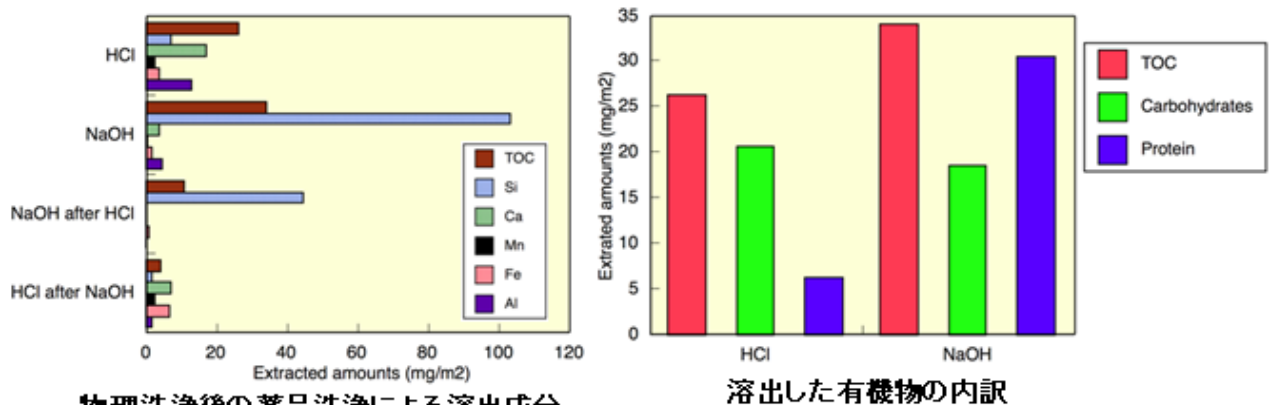
薬品洗浄による膜性能の回復については、酸およびアルカリ単独での洗浄効果は限定的であり、両方の薬品で洗浄した場合最も効果が高くなった。ただし、酸とアルカリの洗浄順序については、NF／ROにかかわらず運転時期によって最も効果の高い順序が異なっており、水質変動によってファウリング発生機構に差異が生じることが示唆された。また、物理洗浄を行った後では薬品洗浄効果が高くなる傾向があることから、膜面に堆積したケーキは薬品洗浄の効果を著しく低減させることが判明した。



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

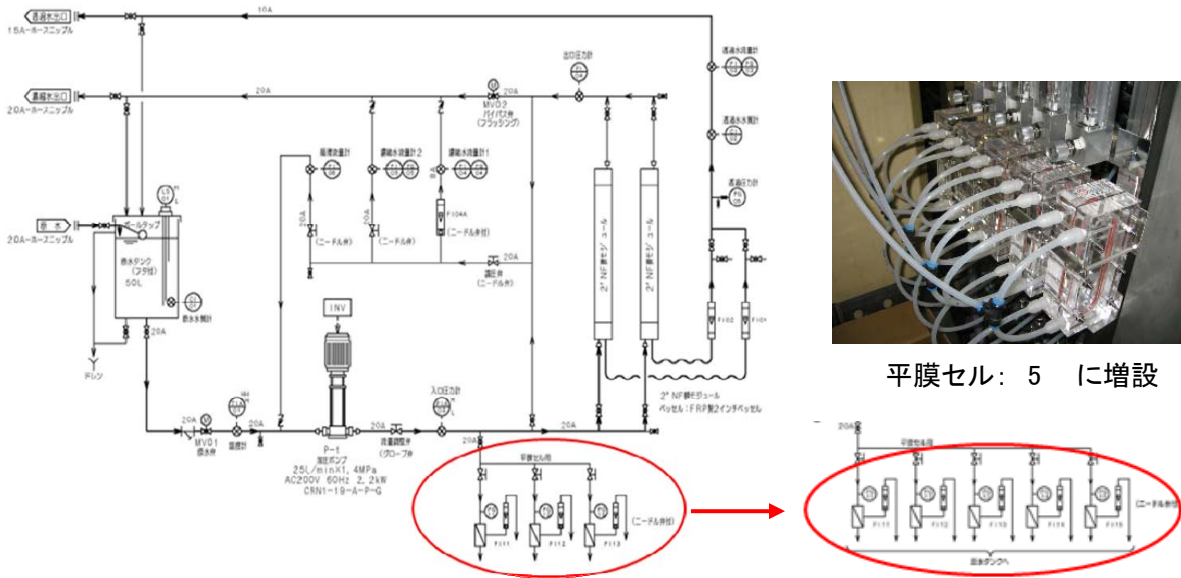
(d)-2 MBR浄化システムにおけるNF膜長期運転実証

(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 25L/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 |



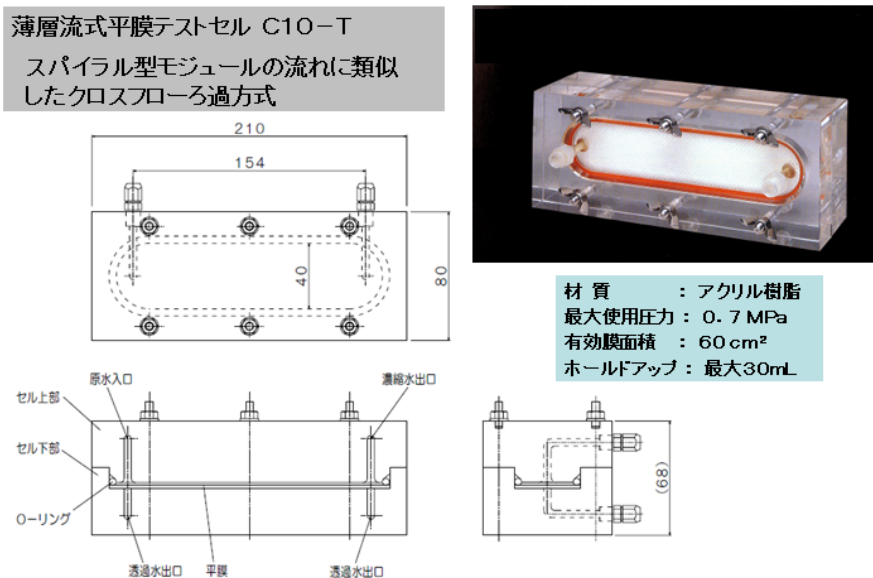
図Ⅲ. 2. 2-31 小型評価装置のフロー

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 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を構築した。

(2) 小型評価装置の

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

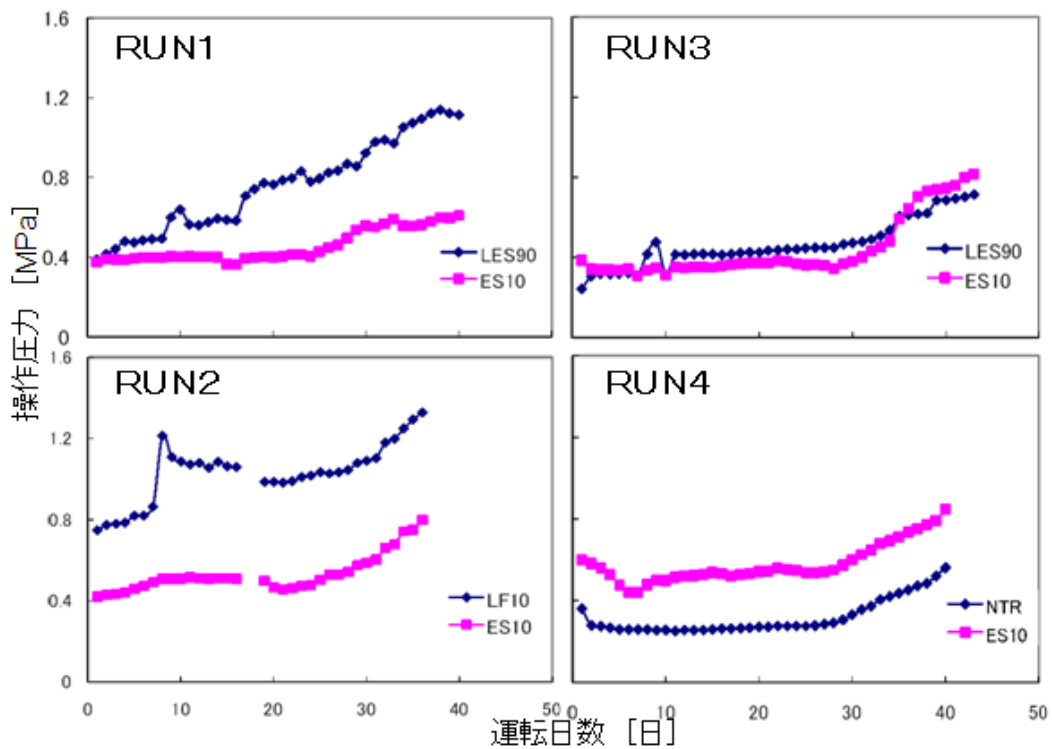
アクリル樹脂製の平膜セルは透明であり、膜面の状態を外部から観察することが可能である。この平膜セルを2インチモジュールと同時運転することで、モジュール内部の膜面状態を可視化し、モニタリングする手法を新たに考案した。また、同時運転を行う5台の平膜セルを順次分析に供することで、モジュールを解体することなく経時的に膜面状態の分析を行うことが可能となった。

(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、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。

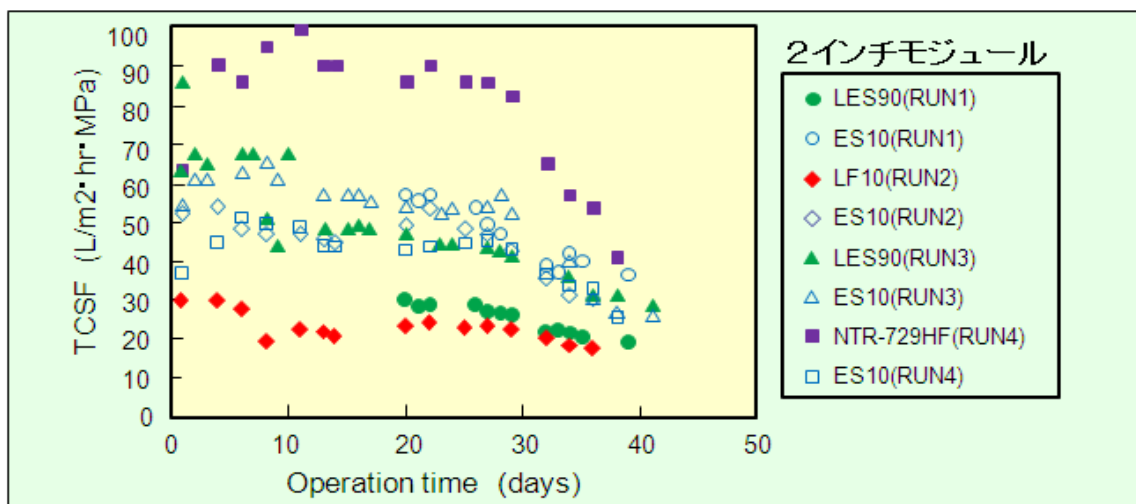
連続運転における膜透過性能の変化を図Ⅲ.2.2-33に示す。対照試験のES10では実施時期にかかわらず4回の試験でほぼ同様の結果が得られたが、現行NF膜では膜種の違いにより異なる結果が得られた。ES90はRUN1とRUN3で異なる挙動を示した。RUN1とRUN3では実施時期が異なるため、下水の水質組成（下水の基となる上水の水質組成）や運転条件が若干異なっている。RO膜（ES10）はこのような水質変化の影響を受けにくい一方で、NF膜（ES90）はより感に水質変化や運転条件の影響を受けていた可能性がある。



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、標準化透過流量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。

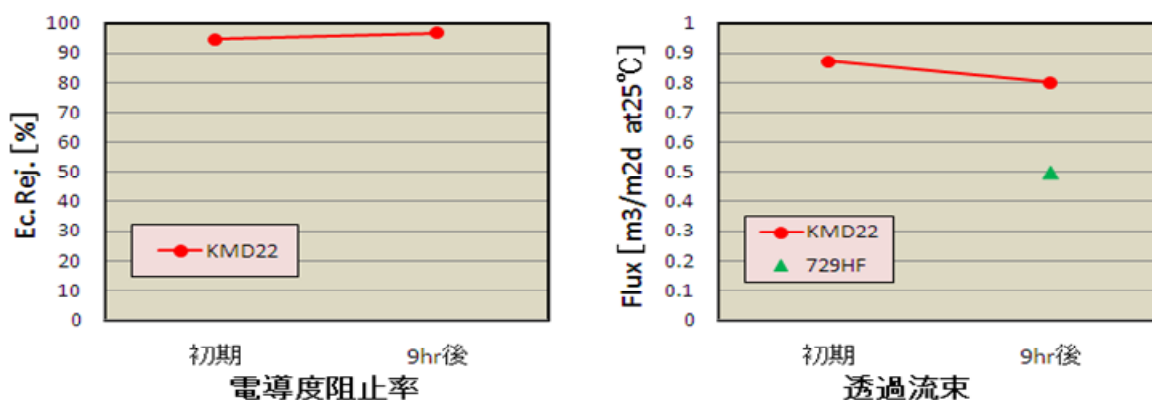
- ・ KMD 2 2 : 新規に開発された有機添加膜
- ・ 7 2 9 H F : 現行NF膜

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 [m ³ /m ² d] | 99.5/2.1 | 92/1.3(NaCl) |
| 評価条件: | MgSO ₄ 、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

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=Flu 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年度中間目標である20%の省エネ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、以下の2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 | 1件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 2件 |
| H22FY | 1件 | 0件 | 0件 | 4件 | 0件 | 0件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(4) 成果の普及

査付きの論文を4件投稿するとともに、研究発表会で1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可能性

最終目標を達成するための課題と対応策を表Ⅲ2.2-16に示す。

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50%省エネシステムを開発できる可能性は高い。

表Ⅲ. 2. 2-16 課題と対応策

| | 課題 | 対応策 |
|---|--------------------------------------|---|
| ① | 有機・無機ハイブリット技術の導入により最終目標である省エネ50%膜の開発 | 開発された膜の膜透過メカニズムに関するシミュレーション及び陽電子消滅法による結果から高性能化メカニズムの解明を行い、それによって新たな膜の設計へフィードバックを行って最終目標を達成する。 |
| ② | 開発された膜の安定性及び量産技術の開発 | 各種基礎データ取り(モジュール性能、圧、耐汚れ性等)及び実証評価での結果をモジュール開発にフィードバックする事で省エネ運転に最適なモジュール設計を行う。 |
| ③ | 長期運転技術の確立 | フィールドテストで得られデータを膜開発とモジュール設計にフィードバックする事で開発された最適なモジュールにより長期安定運転の実証を行う。 |

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。

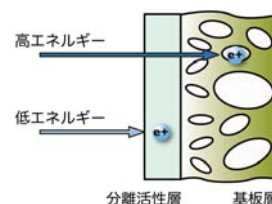
(1)不確かさ評価によるビーム測定技術の高度化研究

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。

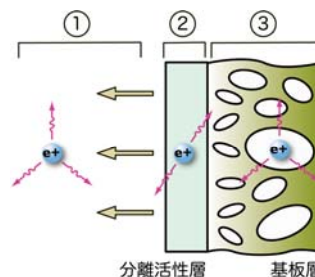
低速陽電子消滅法を適用して分離膜の分離活性層を選択的に評価するためには、図Ⅲ.2.3-1に示すとおり、プローブとなる陽電子の膜中への打ち込み深さを適切に制御することが必要である。膜試料表面から注入した陽電子の消滅は、その照射エネルギーが増大する順に、①表面から飛び出した後に3光子消滅する過程、②分離活性層の細孔で2光子消滅する過程、そして、③基板層のメソ細孔での3光子消滅する過程、の3様式に分けることができる(図Ⅲ.2.3-2)。そこで低速陽電子消滅ガンマ線分光法を適用して、陽電子消滅パラメータの陽電子照射エネルギー依存性を検討することにより、これら消滅様式の解析を行い、分離膜評価の最適条件を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

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℃、10⁻⁶Pa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0.5keV 20keVの範囲で変化させながら測定した。Sパラメータは510.3keV 511.7keV間のガンマ線カウンターの積算値の506.8keV 515.2keV間の積算値に対する比として求めた。陽電子3光子



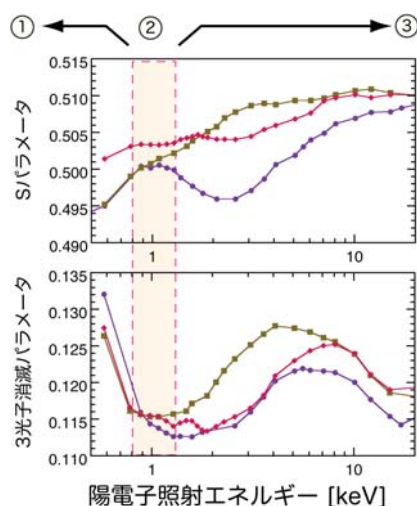
図Ⅲ.2.3-1 分離膜試料表面に打ち込まれた陽電子



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

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、413keV 493keV 間のガンマ線カウントの積算値と 511keV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0.8keV-1.2keVの範囲でほぼ一定の値を示した後、20keV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0.8keVまでの増加で減少し、1keV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0.8keV-1.2keV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。



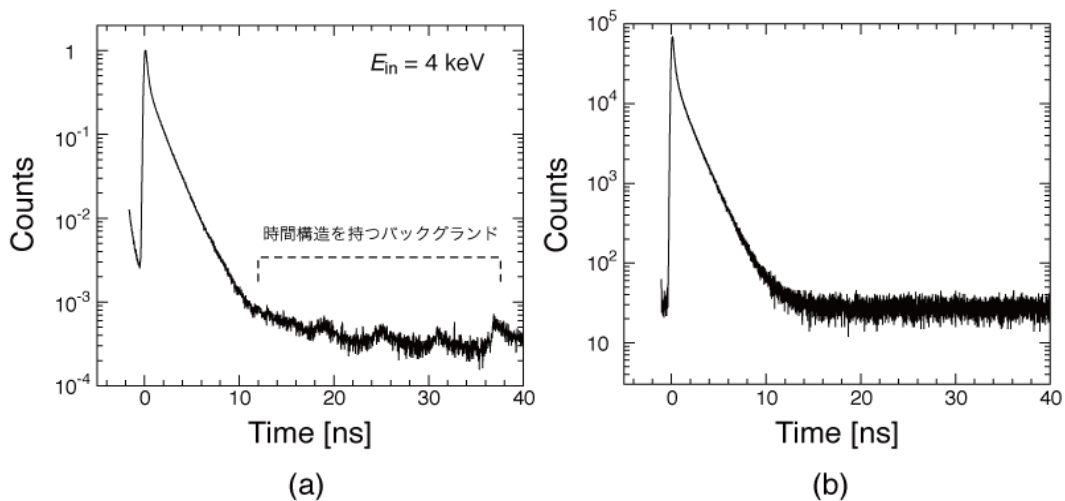
図Ⅲ. 2. 3-3 ポリビニルアルコール系分離膜試料で観測されたSパラメータおよび陽電子3光子消滅率の陽電子照射エネルギー依存性

(2)細孔測定 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ため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

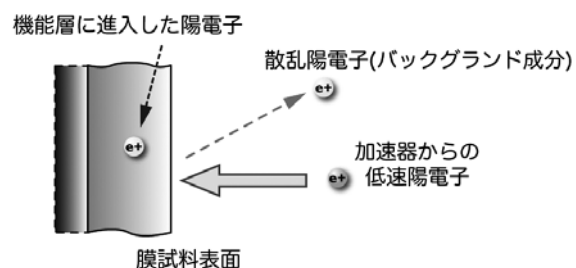
バルク陽電子寿命測定では一つの陽電子の発生・消滅の時間差を計測する際に異なる陽電子の発生・消滅に起因する 発消滅ガンマ線がバックグランドとなるが、この成分は時間によらず一定である(図Ⅲ. 2. 3-4(b))。一方、低速陽電子寿命測定法では得られた観測データに含まれるバックグランドは時間構造をもつ(図Ⅲ. 2. 3-4(a))ためデータ解析時に補正する必要がある。



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徴、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、



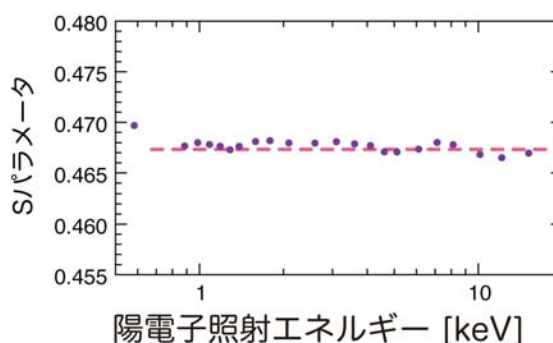
図Ⅲ. 2. 3-5 パルス化低速陽電子寿命測定におけるバックグラウンドの要因

、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 1g/cm^3)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。

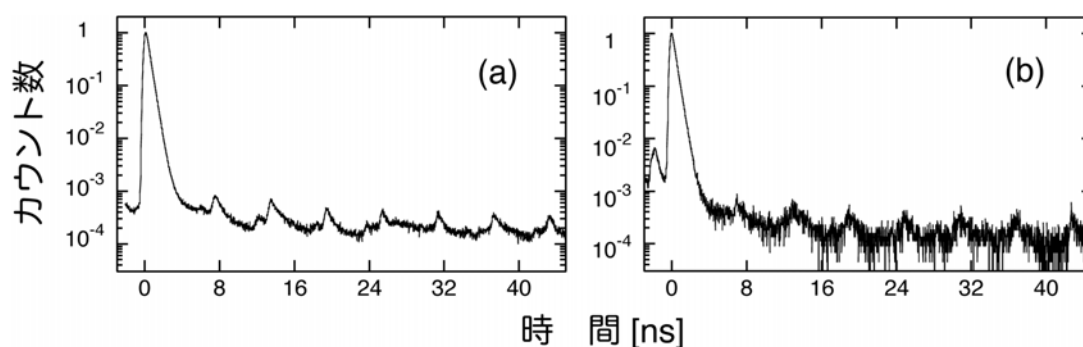
本(1)節で述べたとおり、分離膜試料の低速陽電子寿命測定では陽電子照射エネルギーを最適化する必要がある。そのため、バックグラウンド補正用データについても測定時と同条件のエネルギーでなければならぬことから、基準試料として用いるカプトンの陽電子消滅特性は陽電子照射エネルギーの依存性が小さいことが望ましい。そこで、基準試料の候補材料として選定した市販のカプトンフィルムの低速陽電子消滅ガンマ線分光測定を行い、Sパラメータの陽電子照射エネルギー依存性を評価した。図Ⅲ. 2. 3-6に

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 ($>0.8\text{keV}$) 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 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

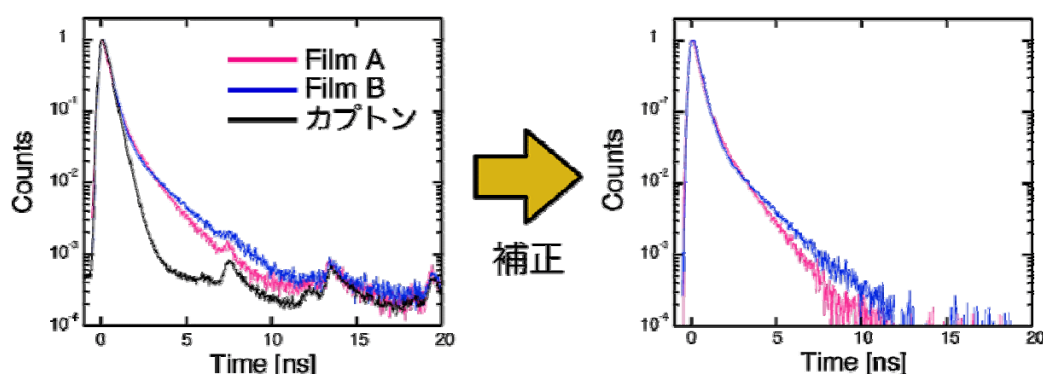


図Ⅲ. 2. 3-7 バックグラウンド補正用カプトンの陽電子寿命データ例
[照射エネルギーは、それぞれ、(a)1keV、(b)5keV]

イオン分離膜の細孔評価では、おおむね5ns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。

b. イオン分離膜の解析例

図Ⅲ.2.3-8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、5ns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.2.3-8 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0.08ns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、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。

図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℃ 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 1.34ns から条件(2)の 2.50ns 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。

(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、0.8keV-1.2keV 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。

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 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 12.6cm²、19.6cm²の試験装置の膜セル(直径 4.7cm、5cm、6cm)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 800rpm 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(0.5~5MPa)とし、測定温度 25℃で実験を行った。測定溶液としては、純水と、塩類(NaCl、Na₂SO₄、MgCl₂、MgSO₄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 0.1wt%水溶液を、さらに、海水淡水化用RO膜は、3.0wt%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 Rej. (%) で評価した。

$$\text{Flux} = (\text{膜透過量}) / (\text{膜面積}) \times (\text{測定時間})$$

$$\text{Rej.} = (1 - (\text{膜透過液濃度}) / (\text{原液濃度})) \times 100$$

まず、純水の透過量に関する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、分子構造が違うために、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. 3-3 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. 3-3 純水の膜透過流束の経時変化

| | 操作圧力 (MPa) | FLUX ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$) | | | | |
|---|---------------|---|-------|-------|--------|--------|
| | | 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. 3-4 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 と分子量が近い尿素、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. 3-5 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. 3-4 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 |
| ショ糖 | 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. 3-5 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。

$$J_v = (P - \sigma)$$

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

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 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)、 P は、膜両側の圧力差 (通常は加えた圧力) (Pa)、 σ 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 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$) 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 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.2.3-9 と図 III.2.3-10 に示す。なお、圧力範囲として、1.0MPa から 5.0MPa 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、0.1wt%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。

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

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

各種溶質を用いて得られた結果を、表 III.2.3-6 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。

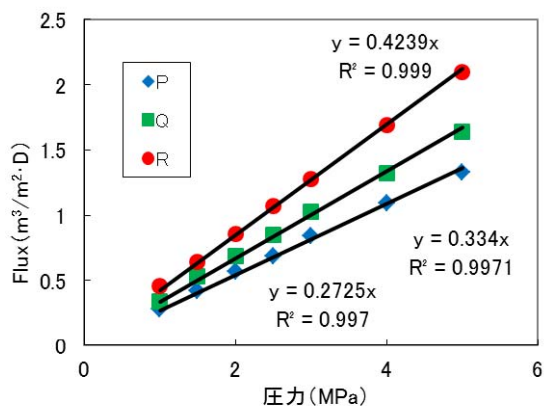


図 III.2.3-9 純水の膜透過流束の圧力変化

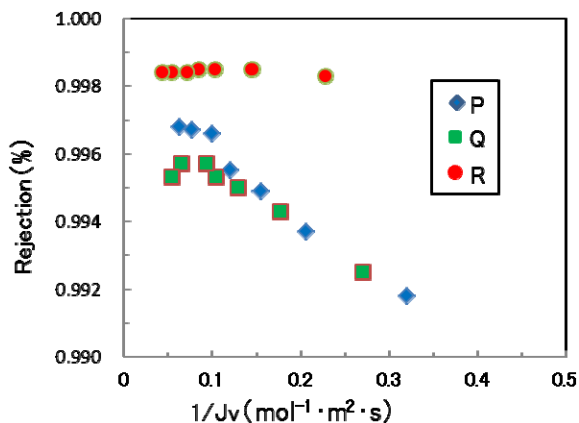


図 III.2.3-10 NaCl水溶液における膜分離性能

表Ⅲ. 2. 3-6 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) | $L\rho$ | 3.22E-12 | 3.98E-12 | 5.06E-12 |
| | ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$) | 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、1.5MPa以下で測定した結果を、表Ⅲ. 2. 3-7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。

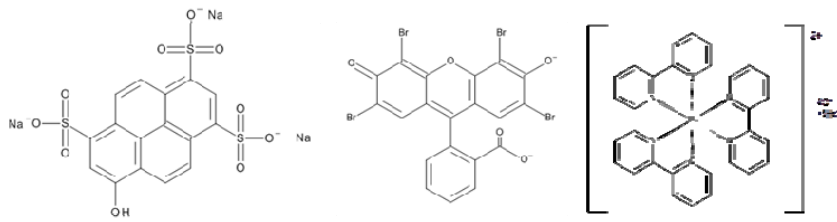
表Ⅲ. 2. 3-7 各種RO膜の各輸送係数

| | | M | N | O |
|--------------------|------------------|----------|----------|----------|
| 純水 (最初) (最後) | Lp | 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 |

(2)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、1ppb での計測も可能とすることを目指した。

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. 3-11 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。



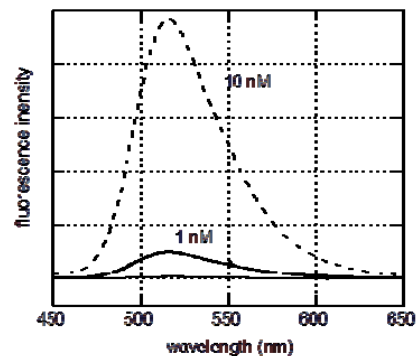
図Ⅲ.2.3-11 高い蛍光性能を示す分子(ピラニン、ローダミン6G、ピピリジルルテニウム錯体)

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、365nm の波長で励起し、発光を分光器と検出器を組み合わせることで検出できるシステムである。

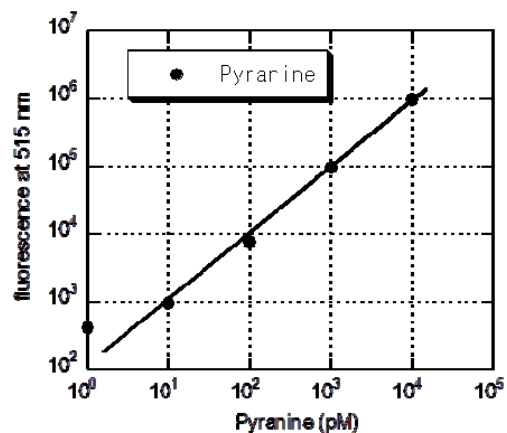
時間分解型システムは、IBH 社製 Compact lifetime spect R0 fluometer system を用いて測定した。励起は 408nm のパルスレーザーダイオードによって行った。試料は、スクリーキャップ付石英セルに入れて、ホコリなどの混入を避けて測定した。

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.2.3-12 に示す。なお、励起波長は 365nm 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。



図Ⅲ.2.3-12 ピラニン水溶液の蛍光スペクトル

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.2.3-13 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



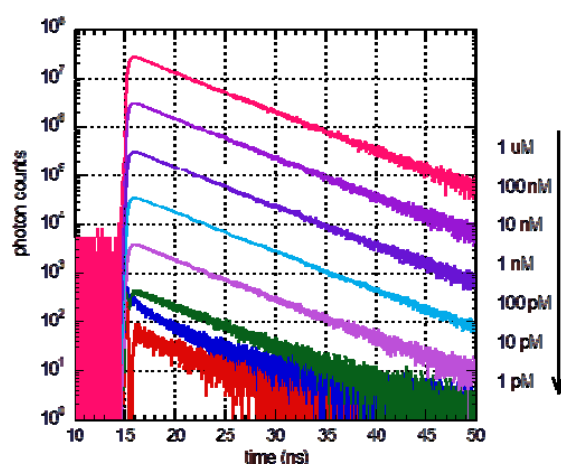
図Ⅲ.2.3-13 ピラニンにおける検量線

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 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、部の照明による 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.2.3-14 に示す。ここで、 に蛍光強度の対数値、横 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.2.3-14 ピラニン水溶液における蛍光寿命測定結果

今後は実際の分析プロトコールの確立に取り組み、特に試料の取り扱いに注意して信頼性の高い分析技術の確立を目指していく予定である。

(3)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。

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 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 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（スプレー）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、有機物は油の場合はLAS系界面活性剤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、浸漬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、1mg/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、浸漬試験での結果から、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.2.3-8のとおりであり、原水中の分離対象の問題物質は、表Ⅲ.2.3-9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.2.3-10に示す。

表Ⅲ.2.3-8 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.2.3-9 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.2.3-10 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、 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、

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、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 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 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0.2keV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0.5nm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。

以上のことから、中間目標を達成した。

(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用の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。

中間評価までに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、最終年度までに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）に発表するとともに、学会等で発表を行った。（表Ⅲ.2.3-11 参照）

(5) 成果の最終目標達成可能性

中間評価までに、RO膜中に存在する大きさが1.0nm以下の細孔の計測方法に関する校正技術基準を確立した。次に、NF膜の評価を行う上で、NF膜が有すると考えられる1.0nm以上の細孔計測に対して上記校正基準を応用するために、陽電子消滅寿命時間データの測定時間を200ns以上の帯域まで拡大した寿命計測技術を新たに開発し、NF膜にも適用可能な校正技術基準を新たに確立することにより、最終目標（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）が達成できると考えられる。

さらに、国際標準化を目指す上では、本プロジェクトの研究開発成果である細孔測定規格の有用性を実証し、膜開発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、普及型標準評価装置を利用した関係技術者などユーザを含めた実証試験による同規格の適用範囲や技術内容の妥当性の検討が必要不可欠である。

表Ⅲ.2.3-11 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 | 査付き | その他 | |
| H21F | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 4件 |
| H22F | 0件 | 0件 | 0件 | 1件 | 0件 | 3件 |

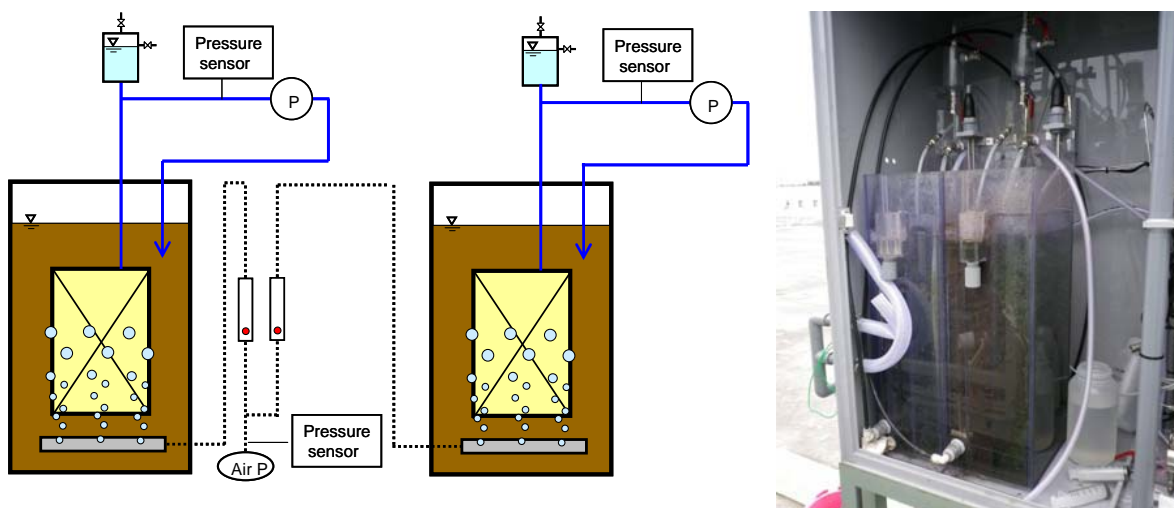
(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

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 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 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 ほとん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。



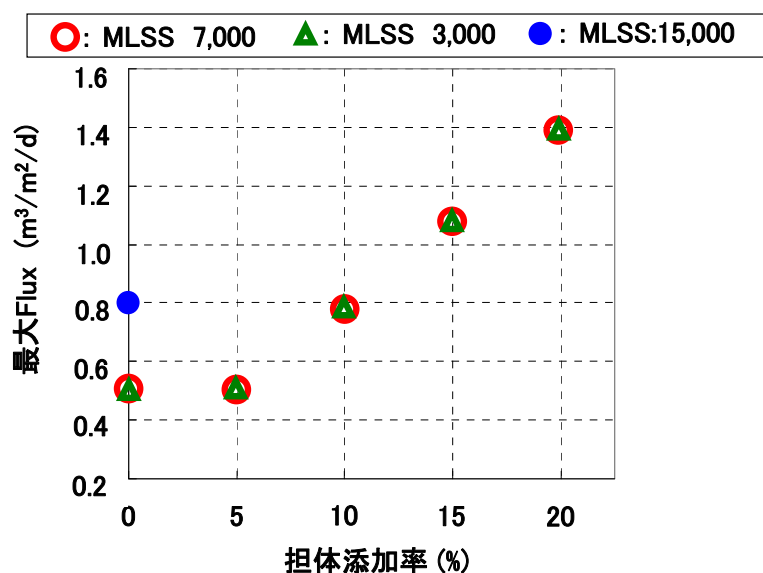
図Ⅲ. 2. 4-1 小型ろ過実験装置

表Ⅲ. 2. 4-1 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 () |
| ろ過ポンプ | 最大流量 0.2L / min |
| 膜面洗浄用散気ポンプ | 最大 量 60L / min |

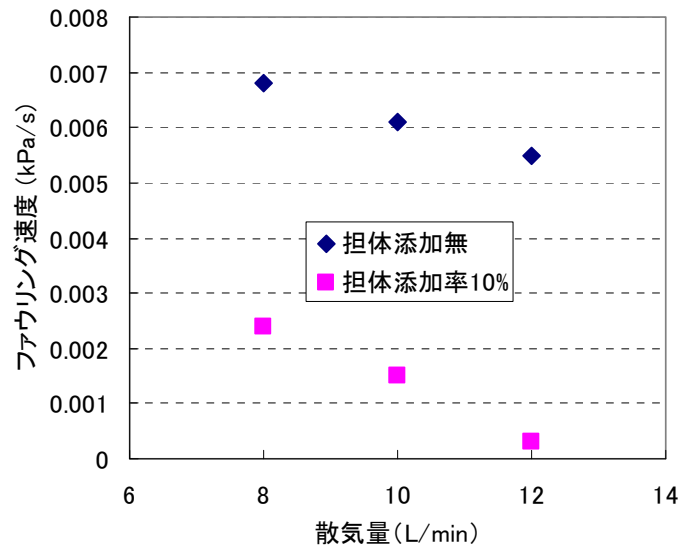
従来型MBRの MLSS 運転範囲以下の汚泥濃度 (10,000mg/L 以下) 条件における担体添加の効果を示す結果として、図Ⅲ. 2. 4-2 に MLSS と担体添加率 (体積比率) が Flux に及ぼす影響を示す。担体充填率が高くなるに従い、運転可能な最大 Flux が増加する傾向が示されている。また、担体添加型のろ過条件では、従来型MBRの運転条件範囲

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. 4-2 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。



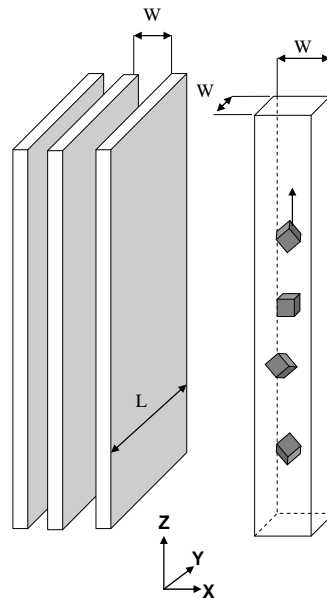
図Ⅲ. 2. 4-2 MLSS と担体充填率が Flux に及ぼす影響

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. 4-3 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. 4-3 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. 4-4 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. 4-4 解析モデル模式図

ここでは、膜間流路の z 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小さくなく、従って流速差も大きくないので Re 数は小さくなく、 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。

$$u_p = u_F - \sqrt{\frac{2\Delta\rho \cdot Vol \cdot g}{\rho_L \cdot A \cdot C_D}} = \frac{J - \alpha_p \cdot u_p}{(1 - \alpha_p)} - \sqrt{\frac{2\Delta\rho \cdot Vol \cdot g}{\rho_L \cdot A \cdot C_D}} \quad (4)$$

$$Re = \frac{(u_F - u_p) \cdot d_e}{\nu} \quad (5)$$

$$C_D = \frac{K}{Re} \quad (6)$$

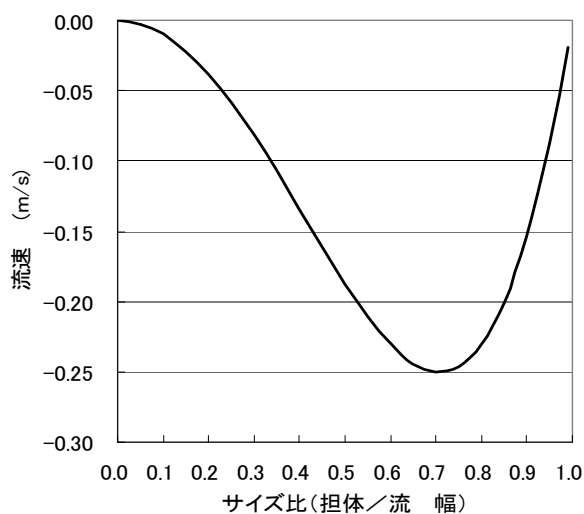
$$u_p - J = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho \cdot g}{\rho_L \cdot \nu \cdot K} \cdot (1 - \alpha_p) \cdot d_e^2 \quad (7)$$

$$\alpha_p = \left(\frac{d_e}{W}\right)^2 \quad (8)$$

$$u_p - J = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot W^2}{\rho_L \cdot \nu \cdot K} \cdot \left(1 - \left(\frac{d_e}{W}\right)^2\right) \cdot \left(\frac{d_e}{W}\right)^2 \quad (9)$$

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 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. 4-5 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. 4-5 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.2.4-5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。

$$(\rho_p + C_v \cdot \rho_w) \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} \rho_w \cdot \frac{\pi \cdot D_p^2}{4} \cdot C_D \cdot |\vec{v} - \vec{u}|(\vec{v} - \vec{u}) + (\rho_w - \rho_p) \cdot \frac{\pi \cdot D_p^3}{6} \cdot g \quad (11)$$

・・・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

$$C_D = \frac{45}{Re} + \frac{3}{Re^{0.5}} + 1 \quad (12-2)$$

$$Re = \frac{|\vec{v} - \vec{u}| \cdot D_p}{\nu} \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \vec{u}_i) + \nabla(\rho \cdot \vec{u}_i \vec{u}_j) = -\nabla p + (\mu \cdot (\nabla \vec{u}_i + \nabla \vec{u}_i^T)) + \vec{F}_D \cdot \mathbf{Q} \cdot \Delta t \quad (14)$$

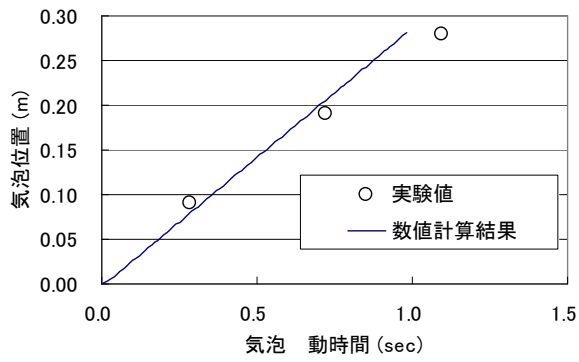
$$\vec{F}_D = \frac{\mu}{\rho_p \cdot d_p^2} \cdot \frac{18 \cdot C_D \cdot Re}{24} \cdot (\vec{u} - \vec{v}) \quad (15)$$

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。

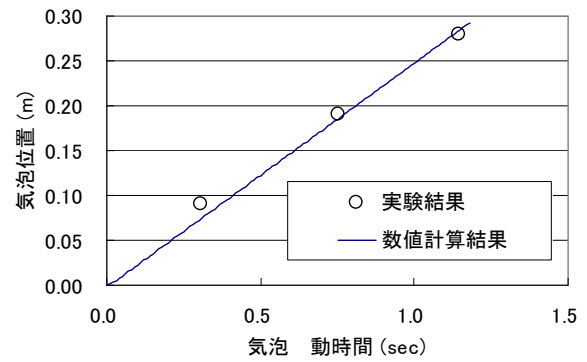
ρ_p …担体もしくは気泡の密度、 ρ_w …液相密度、 C_v …仮想質量係数、
 D_p …担体もしくは気泡の径、 C_D …担体もしくは気泡の抵抗係数、
 g …重力加速度、 \vec{v} …担体もしくは気泡の速度、 \vec{u} …液相の流速、
 Re …担体もしくは気泡のレイノルズ数、 p …圧力、 μ …液相の粘性係数
 \vec{F}_D …抗力、 \mathbf{Q} …粒子(担体もしくは気泡)流量 [kg/m³],
 Δt …シミュレーションでのタイムステップ

図Ⅲ.2.4-8 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。

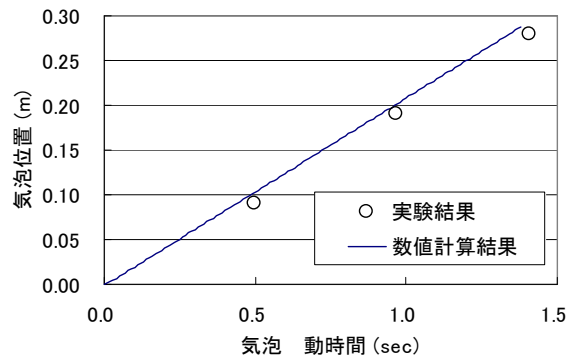
図Ⅲ.2.4-9 に、担体の抵抗係数の検証結果を示す。図には、静止流体中で自然沈降する担体の終端速度の計測結果と、式(12-2)に与えた抵抗係数を用いて算出した沈降速度の計算結果を示し比較している。計測には、本研究開発で用いた包括固定化担体と同種類の立方体形状の担体でサイズの異なる担体を用いた。計算結果と計測結果との違いはどなく、式(12-2)に示した抵抗係数の妥当性を確認することができた。



(a) 性 1mPa·s

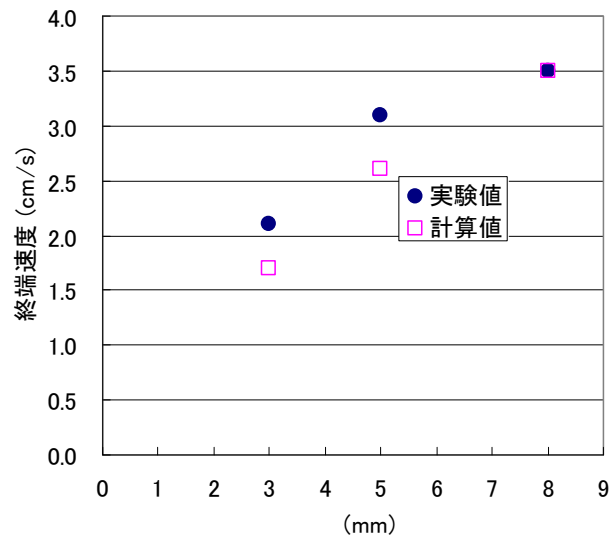


(b) 性 10mPa·s



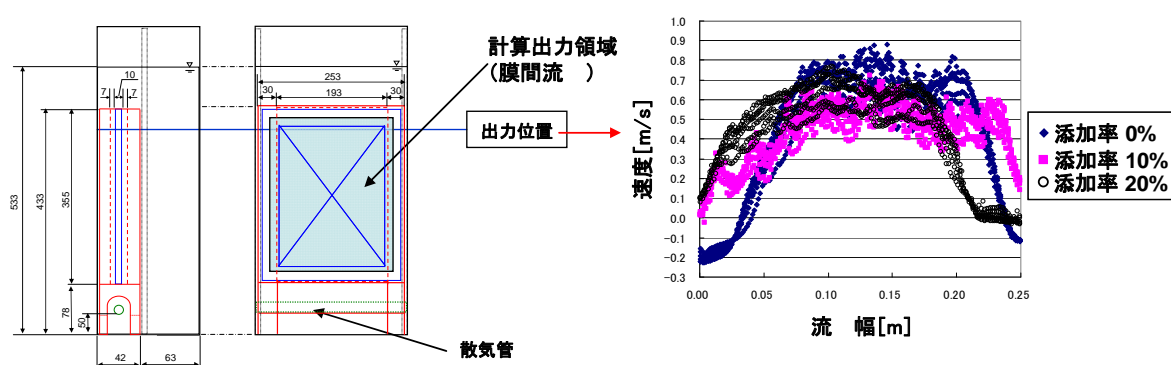
(c) 性 20mPa·s

図Ⅲ. 2. 4-8 気泡上昇速度の計算及び計測結果

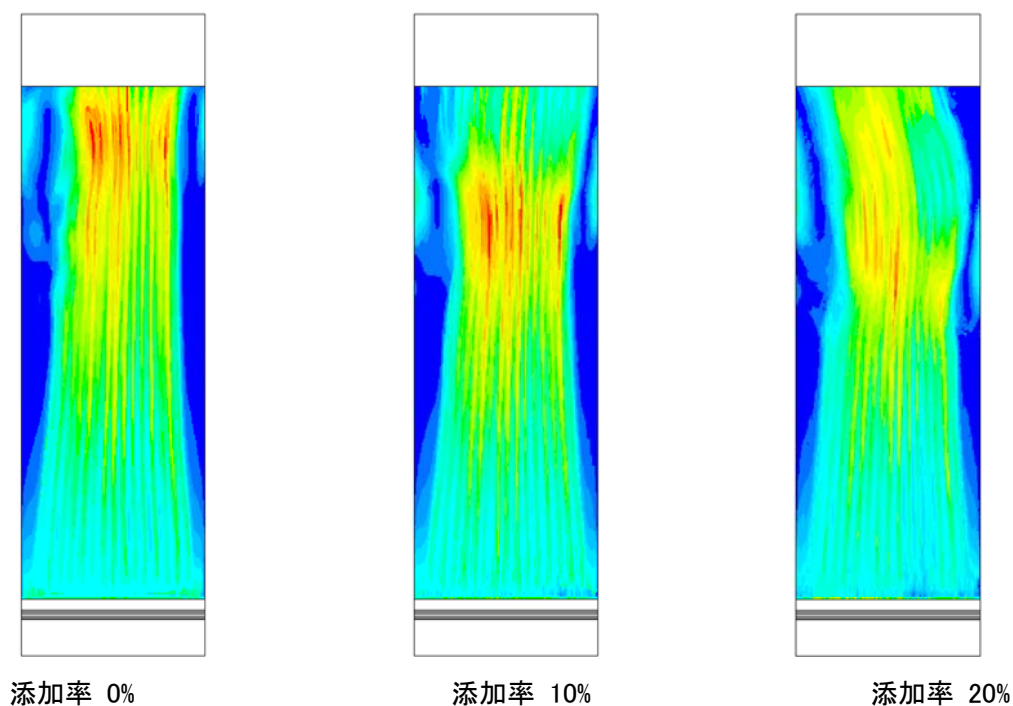


図Ⅲ. 2. 4-9 担体沈降速度の計算及び計測結果

図Ⅲ. 2. 4-10 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. 4-11 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. 4-10 担体添加が流速分布に及ぼす影響



図Ⅲ. 2. 4-11 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。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22年度はベンチスケール装置等の計製作を行った。平成23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。

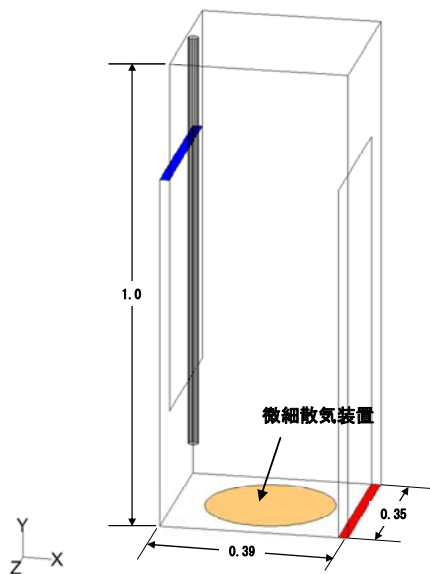
非公開部分あり

(5) 生物処理散気量制御方式の検討

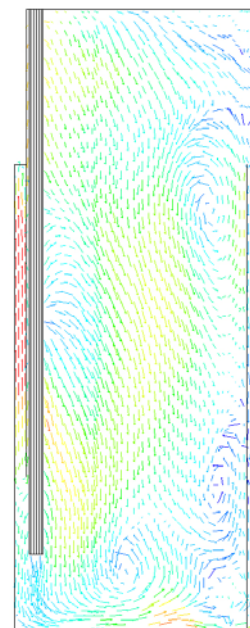
本研究開発の目的である散気量削減は、膜面洗浄散気と生物処理用散気（好気槽内の微細散気）である。本節では、生物処理散気の効率化検討に関し、流体力学的な評価検討内容について述べる。

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。

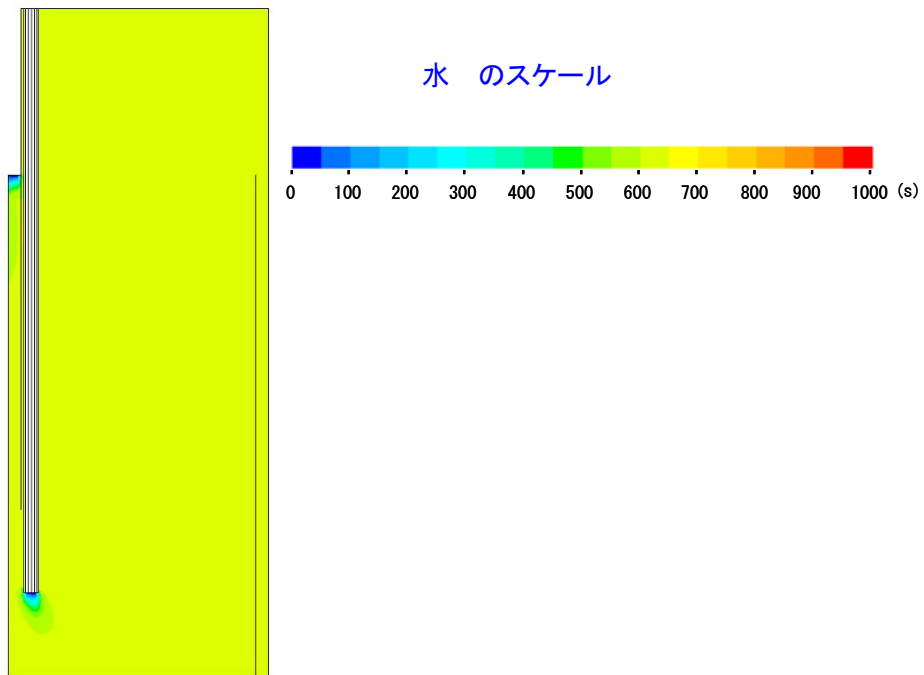
図Ⅲ.2.4-33 に本解析の対象モデルの模式図を示し、図Ⅲ.2.4-34 から図Ⅲ.2.4-36 に解析結果を示す。本解析では、ベンチスケール装置の好気槽についての検討結果を示す。本解析結果は、ベンチスケール装置の設計に適用した。図Ⅲ.2.4-34 は該反応槽内の流速分布（ベクトル図）、図Ⅲ.2.4-35 は当該反応槽内の液体が完全に置換される時間分布を示す水の解析結果、図Ⅲ.2.4-36 は槽内の乱流エネルギー散率である。図Ⅲ.2.4-34 においては、反応槽内に流体の短部が生じる状態は認められない。短部の有無を確認する手法としては、このような定性的な手法の他に、滞留時間を定量的に評価する手法がある。通常、滞留時間の設計値は槽の容積を流量で除した水理学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 に対し、図Ⅲ.2.4-35 に示した結果では略 600 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。



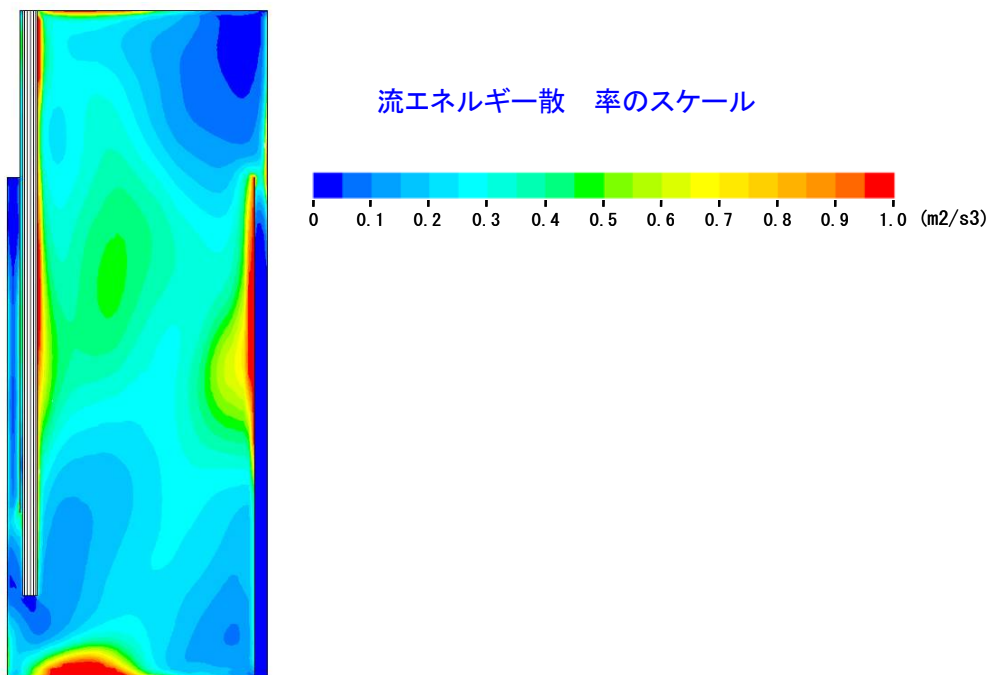
図Ⅲ.2.4-33 解析対象モデル



図Ⅲ.2.4-34 流れ場計算結果
(ベクトル図)



図Ⅲ. 2. 4-35 水齡計算結果



図Ⅲ. 2. 4-36 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(21)と式(22)に反応槽中の酸素溶解効率のモデル式を示す。式(22)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(22)で示す。式(22)を与えるにあたっては、式(23)に示すDankertの提する表面更新モデルを採用した。接触度 s は速度配であり、次元解析から乱流状態では速度配は乱流エネルギー散率 ε を用いて式(24)で与えられることがわかる。そこで、式(24)を式(23)に代入することにより、総括移動容量係数 k_L を式(22)で表した。

$$\frac{dC_l}{dt} = k_L a \cdot (C_s - C_l) \quad (21)$$

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot \rho_L}{\mu_L} \right)^{0.25} \quad (22)$$

$$k_L = \sqrt{D \cdot s} \quad (23)$$

$$s = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (24)$$

ここで、式(21)と式(22)中のパラメーターは次の通りである。

C_l ・・・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 ・・・乱流エネルギー散率、 k_L ・・・総括物質移動容量係数、
 s ・・・接触度、 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.2.4-36の結果からは、乱流エネルギー散率 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。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日の以降、県日立市の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により停止中である。当該状況が回復次第、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

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、膜の課題の抽出を行うための実験を行った。

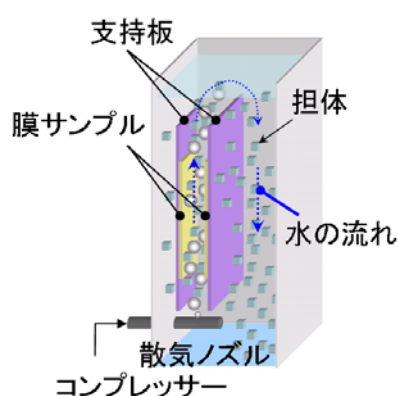
(担体接触実験)

① 実験方法

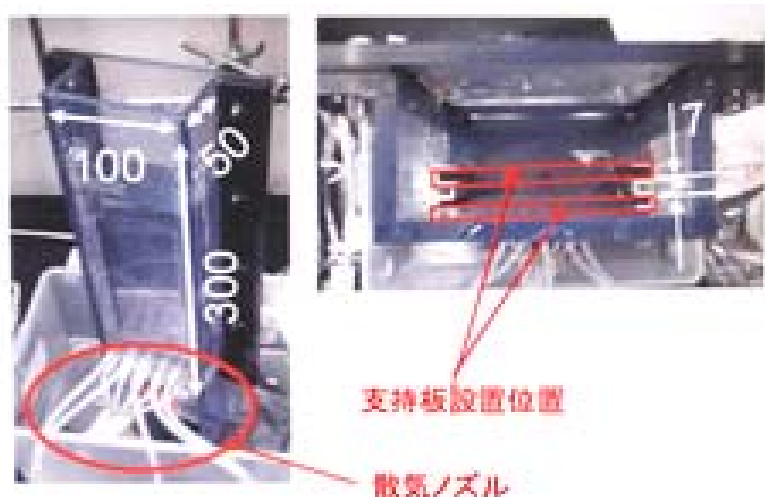
膜の課題を抽出するために、実担体を用いて膜の担体接触実験を日立プラントテクノロジーにて実施した。

装置仕様（図Ⅲ. 2. 4-44、図Ⅲ. 2. 4-45）

- ・ 槽容積：1.5L（100mm×50mm×300mm）
- ・ 支持板に膜（最大 80mm×150mm）を 付
- ・ 支持板間 7mm
- ・ 槽側面からコンプレッサーで送
- ・ 支持板間流路に送 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. 4-44 装置概略図



図Ⅲ. 2. 4-45 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 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 付
2. 図のように実験装置に膜を設置
3. 送 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. 4-13 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。

各膜サンプルの中心部を 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. 4-13 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 |

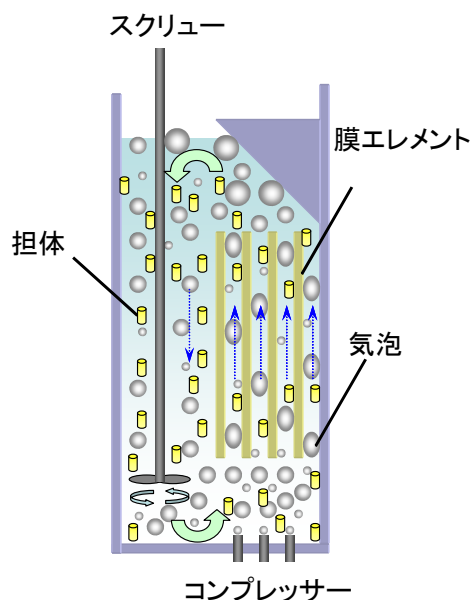
③結論

- ・ 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) 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 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開きペレットを用いることにより、短時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. 4-46 に、実験装置の 真を図Ⅲ. 2. 4-47 に示した。



図Ⅲ. 2. 4-46 摩耗加速試験装置概略図



図Ⅲ. 2. 4-47 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 付
- ・ 支持板間 3mm

- ・槽底面から送
- ・支持板間流路への送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 開きペレット (Φ2mm×2mm) (図Ⅲ.2.4-48) を添加
- ・粒子充填数：4000 個 (0.4vol%)
- ・送 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.2.4-48 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 付
2. 図のように実験装置に膜を 付した支持板を設置
3. 送 、スクリー回転開始
4. 支持板から膜を がし、評価用のサンプルとした

(3) 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 E S B - 2 1 ~ 2 3 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.2.4-14 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.2.4-14 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) 変化率(-) | 1.70 | 1.78 | 2.58 | 1.61 |
| PSt阻止性能 変化率(-) | 0.93 | 0.92 | 0.83 | 0.99 |

ESB-21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。ESB-22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。ESB-23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。ち、膜の耐久性はESB-23>ブランク膜≒ESB-21>ESB-22であることが分かった。

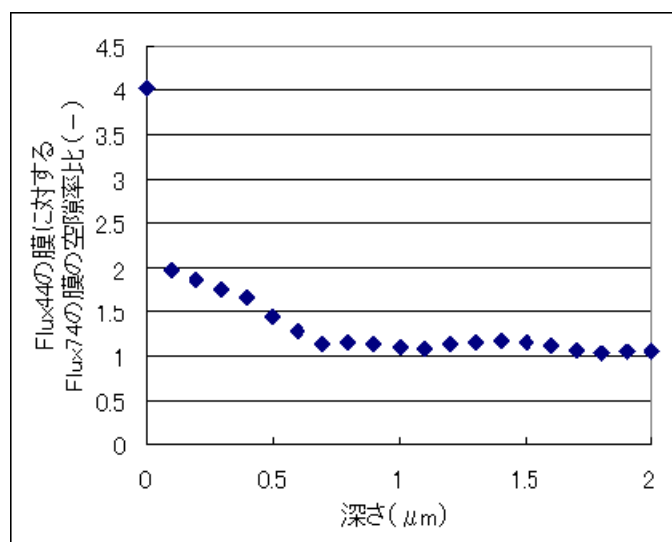
以上のように、摩耗加速試験装置を用いることにより、ブランク膜と対比して膜の耐久性の差異を比較評価することが可能であることが確認された。しかし、ESB-23は透水性が低く、耐久性と透水性を両立した膜の創出が必要である。

(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.2.4-49(図中、純水透過係数をFluxと記載)に示した。



図III.2.4-49 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。

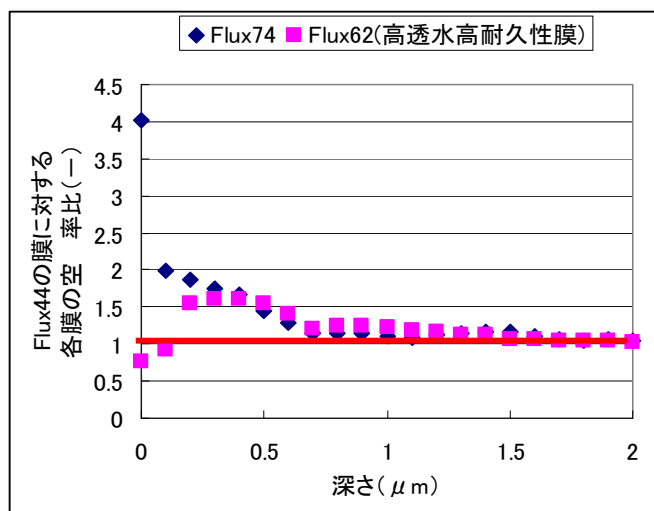
②製膜技術検討

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。

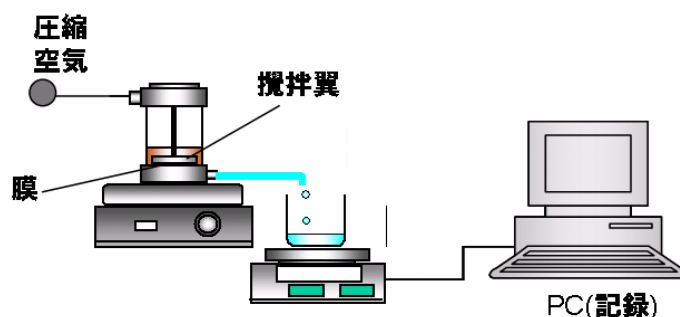
また、この膜について、FIB-SEM による膜表層部の断面構造の観察を外注した。影された画を解析し、空隙率を算出した結果を図 III.2.4-49 に追加する形で、図 III.2.4-50 に示した。この高透水高耐久性膜では、最表層部付近の空隙率は低く、内部になると空隙率が急激に高くなっており、狙い通りの膜構造を実現することができていることが確認された。



図Ⅲ. 2. 4-50 膜表層部空隙率

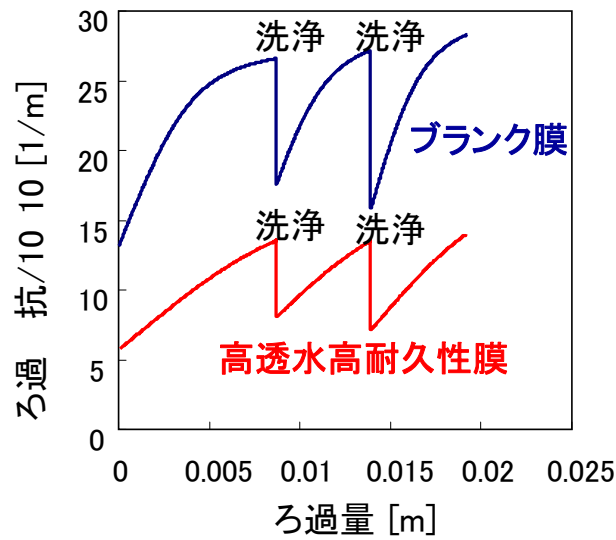
高透水高耐久性膜の耐汚れ性の評価

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、離れ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. 4-51 に示した。

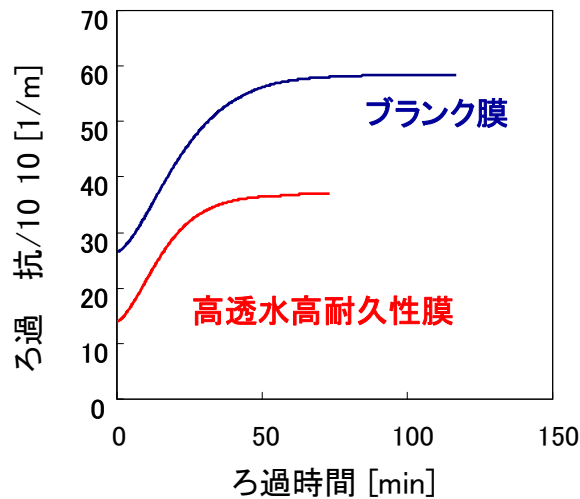


図Ⅲ. 2. 4-51 耐汚れ性試験装置概略図

図Ⅲ. 2. 4-52 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. 4-53 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も小さいことが分かった。



図Ⅲ. 2. 4-52 間欠ろ過実験結果



図Ⅲ. 2. 4-53 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 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 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 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. 4-15)。

表Ⅲ. 2. 4-15 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 |

2.4.3 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

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。今後は、生物処理散気を含めた散気方法、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する見通しである。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た。また、モジュールを含めた膜分離反応槽として 動力の損 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。該構造検討により、現時点で膜面洗浄散気を従来法（非開発膜を使用し、担体無添加の条件）の条件において、30%程度削減できる見通しを得た。

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 $0.2\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 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。日立 PT の A 4 サイズ小型ろ過試験装置での評価は地 被害から回復次第行うが、平成 23 年 10 月には、目標達成の見込みである。

(2) 成果の意義

MBR における $1.0\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 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、散気に係わる動力を 50%削減することができるため、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2件、海外3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。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 に1件、平成22年度には学会発表2件（水環境学会年会、し により中止）を発表した。（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 | 1件 |
| H22年度 | 2件 | 3件 | 0件 | 0件 | 0件 | 2件 |
| H23年度 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 | 0件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(5) 成果の最終目標達成可能性

処理水量1m³あたりの散気動力中間目標0.21 kWh/m³（散気動力50%削減）を、平成24年1月までに達成の見通しである。今後は、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化の開発を継続する。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、パイロットプラントによる実証試験により平成24年2月までに達成する見通しである。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、パイロットプラントによる実証試験により、平成24年2月までには到達する見通しである。平成23年3月11日の以降、日立市 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る。影響が復 次第、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する。

高耐久性 PVDF 平膜の開発における残課題は、1.0 m³/m²/d 以上の運転の実証、スケールアップ機の実用化（大量生産技術の獲得、生産条件の確立を含む）である。実証設備が地 の被害を被ったが、回復次第、運転性を評価する。また、ベンチ製膜機を用いた生産技術検討/試作、生産機を用いた長 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、生産条件を確立する。

表Ⅲ.2.4-17に、これら最終目標に向けた課題と解決法についての一 を示す。

表Ⅲ.2.4-17 課題と解決法

| 研究テーマ | 最終目標 | 研究内容 | 課題 | 解決法 |
|-----------------|------------------|------------------------------|-------------------------|---|
| 散気動力削減 | 50%削減 | 膜面洗浄及び生物処理散気動力の削減 | スケールアップ時の最適構造と運転方法の適用検証 | パイロットプラント装置による実下水処理連続運転による実証と設計基準理論の構築 |
| システム動力 | 30%削減 | 散気に係わる動力を含めたシステム全体動力の削減 | 1.0m/d 以上の運転の実証 | |
| 生物処理能力の評価 | 生物処理散気量 25%削減 | 好気槽内の生物処理散気量の削減 | 本システムに最適な最適制御方法の探索 | |
| 処理水安全性 | ウイルスの吸着性と不活性化の評価 | 処理水中のウイルス分析と評価 | 本システム処理水の安全性確認 | ベンチスケール装置による実下水処理連続運転による処理水質評価 |
| 高耐久性 PVDF 平膜の開発 | 1.0m/d 以上の運転性能 | PVDF 膜の構造制御による耐久性、汚泥る過運転性の向上 | 1.0m/d 以上の運転の実証 | 実証設備による運転性評価 |
| | | | スケールアップ機の実用化 | ベンチ製膜機を用いた生産技術検討/試作、生産機を用いた長 検討/試作による生産条件確立 |

2.5 省エネ型MBR技術の開発

2.5.1 膜素材・膜孔 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

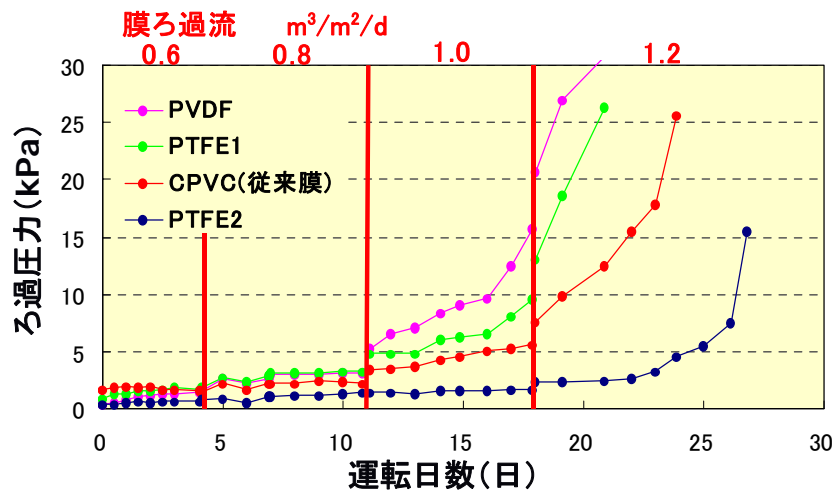
前述の膜シートの基本特性調査において膜孔径分布や膜透水性能等基本特性が優れていた膜シートについてA4サイズの膜エレメントを用いた小型試験を実施し、活性汚泥中での性能確認を行った。小型試験装置の真及び仕様を図Ⅲ.2.5-3に示す。浄化槽汚泥を対象にA4膜エレメント2枚を1系列とする系列を4系列同時に運転できる膜分離槽を2槽製作し、膜ろ過流束（フラックス）とろ過圧力の関係等実液中の性能確認を行った。これまで小型試験はRun1～Run12まで実施しており、主な性能確認結果を図Ⅲ.2.5-4及び図Ⅲ.2.5-5にそれぞれ示す。図Ⅲ.2.5-4では材質がCPVCである従来膜シートとPVDF1種類及びPTFE2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 2槽

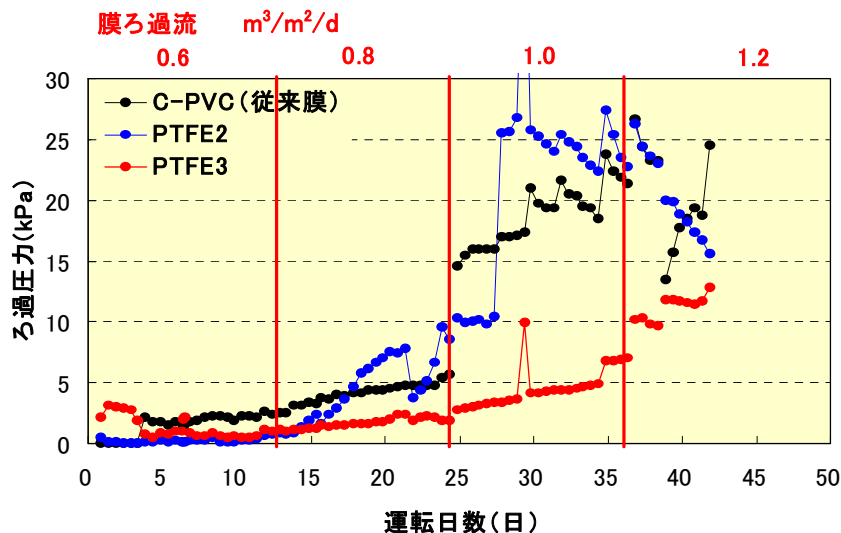


| | |
|----------|---|
| 処理対象 | 浄化槽 |
| 膜分離槽 | 2槽 |
| 膜エレメント仕様 | A4膜エレメント 2枚/系列×4系列×2槽 |
| 膜面積 | 0.22m ² /系列 |
| 膜ろ過流束 | 0.6, 0.8, 1.0, 1.2m ³ /m ² /d |
| 処理規模 | 1系列当たり～270L/d |
| 試験期間 | 1～2ヶ月 |

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

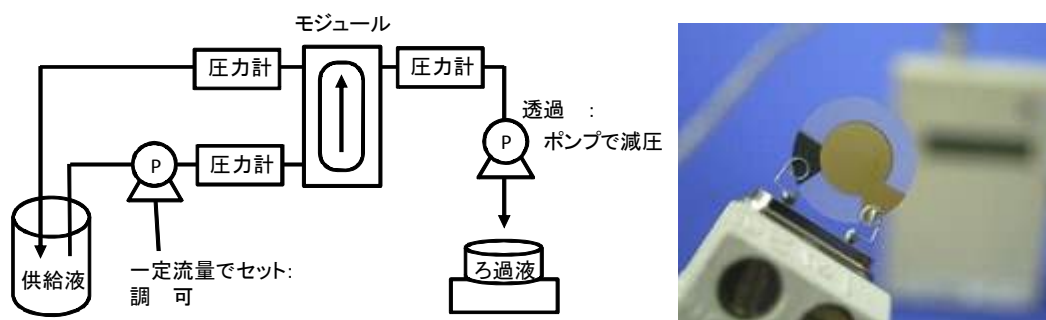


図Ⅲ. 2. 5-5 小型試験における膜シートの性能確認結果 その2

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 類はアスパラギン酸ナトリウム、たん く質はウシ 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。



図Ⅲ.2.5-6 小型試験装置及び水晶振動子の概要

(2) 膜シートの実液評価

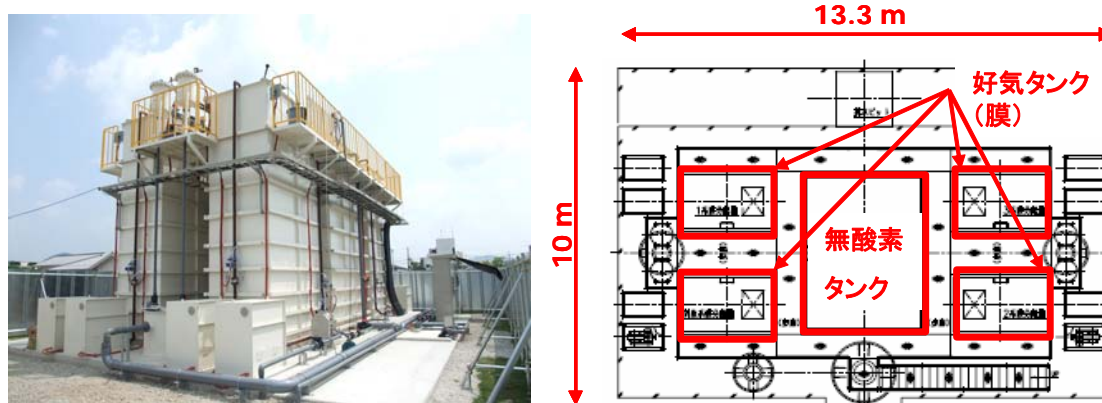
前述したA4膜エレメントを用いた小型試験において従来膜シートに比べて膜ろ過性能が優れていた2種類のPTFE製新膜シートについて実規模膜エレメントを製作し、浄化槽や下水を対象とするパイロット試験を実施した。また、上記とは別に膜エレメントの構造、束方法、処理水集水方法等を抜本的に見直すことで膜充填密度を高めた大規模下水向け新型モジュールについて、パイロット試験にて性能確認を実施した。

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 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 真及び配置平面図を図Ⅲ.2.5-7にそれぞれ示す。下水パイロット試験装置は既設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

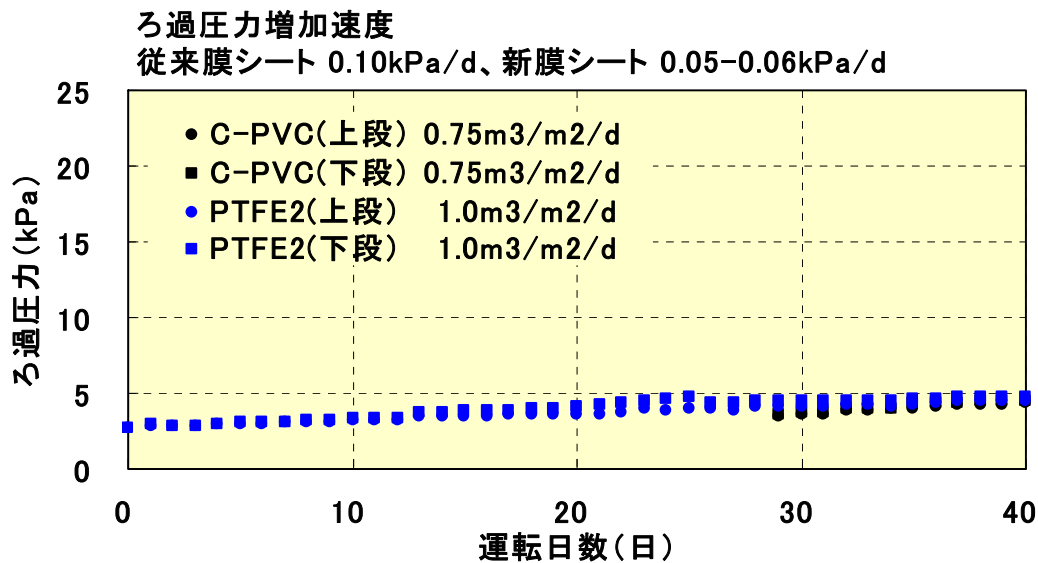
| 項目 | | 数値等 |
|----------|------------|-------------------------------|
| 設置場所 | | 県 崎 崎浄化センター内 |
| 処理規模・系列数 | | 100-150m ³ /d、4 系列 |
| 取水先 | | 既設流量調整槽 |
| 処理方式 | | 循環式硝化脱窒法 |
| 反応タンク仕様 | 無酸素タンク | 1 槽、66m ³ |
| | 好気タンク (膜) | 4 槽、各 19m ³ |
| 膜ユニット仕様 | 系列 1 (対照系) | 従来膜シート+従来散気管 |
| | 系列 2 | 新膜シート+従来散気管 |
| | 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) |



図Ⅲ.2.5-7 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.2.5-8 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. 5-8 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

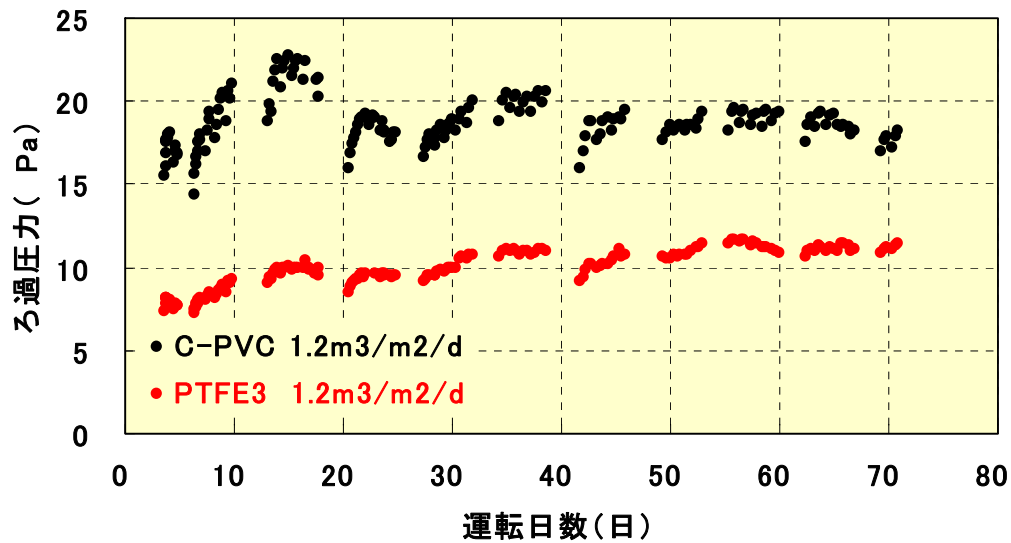
2) 新膜シート PTFE3

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 真及び運転条件と性能確認結果を図Ⅲ. 2. 5-9 及び図Ⅲ. 2. 5-10 にそれぞれ示す。図Ⅲ. 2. 5-10 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。新膜シート PTFE3 については現在、前述の下水パイロット試験装置で性能確認を開始しており、今後、下水向け運転フラックスを実証確認していく予定である。



| 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. 5-9 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



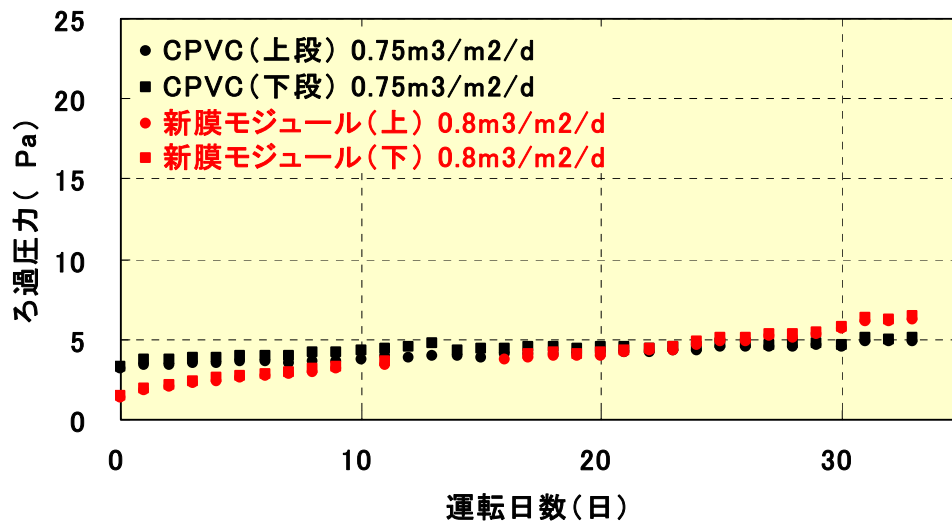
図Ⅲ. 2. 5-10 既設浄化槽における新膜シート PTFE3 の性能確認結果

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、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. 5-12 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。

新型膜ユニットについては現在、下水パイロット試験装置にて運転を継続しており、適用性確認を継続する予定である。

非公開部分あり



図Ⅲ. 2.5-12 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。現在、下水パイロット試験装置にて性能確認を実施中である。
- 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

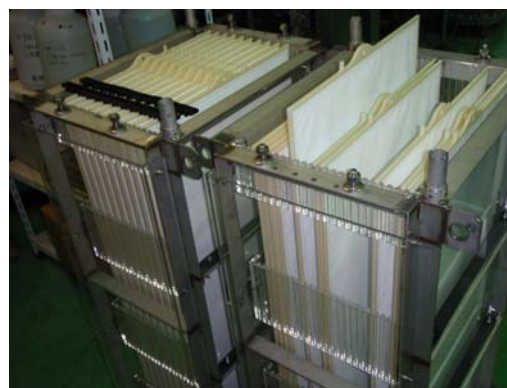
a. 膜洗浄に影響を与える因子の検討

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.2.5-13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、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

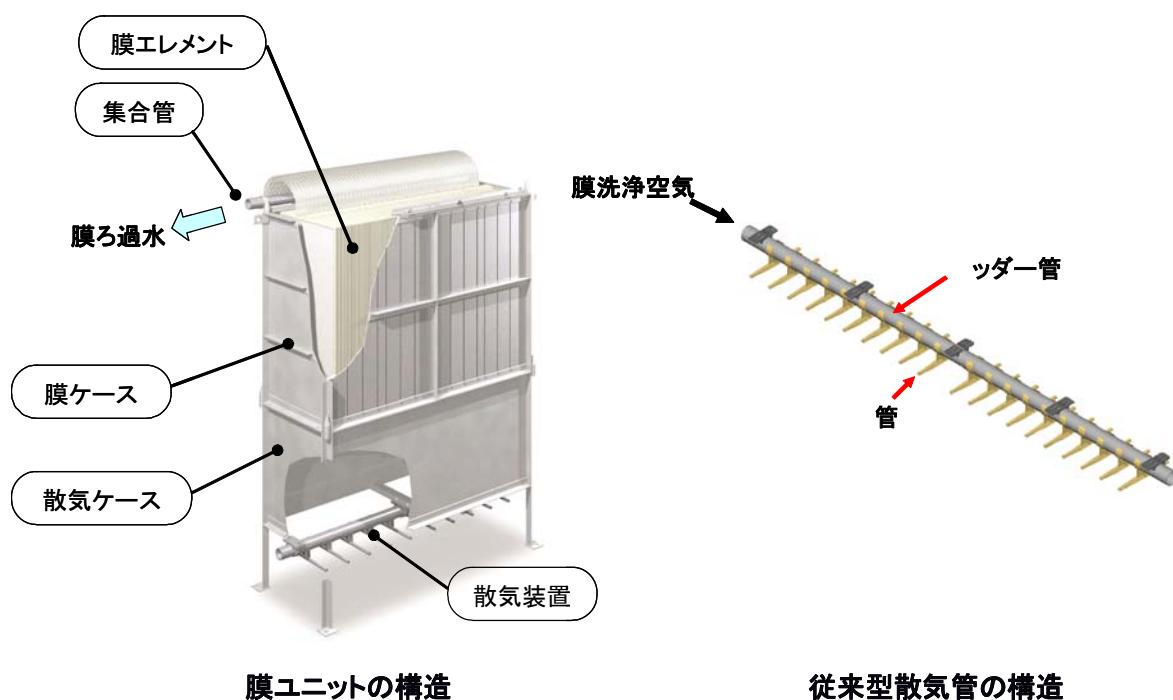


実規模膜ユニット

図Ⅲ.2.5-13 A4膜ユニット・実規模膜ユニットの写真

b. 型散気装置の性能確認

MBR用途向け膜ユニットは図Ⅲ.2.5-14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の一般的な特徴を比較した結果を表Ⅲ.2.5-2に示す。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の適用をそれぞれ検討した。



図Ⅲ. 2. 5-14 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 | |
|---------|---------|------|------|--|
| 気泡種類 | | 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 | | | |

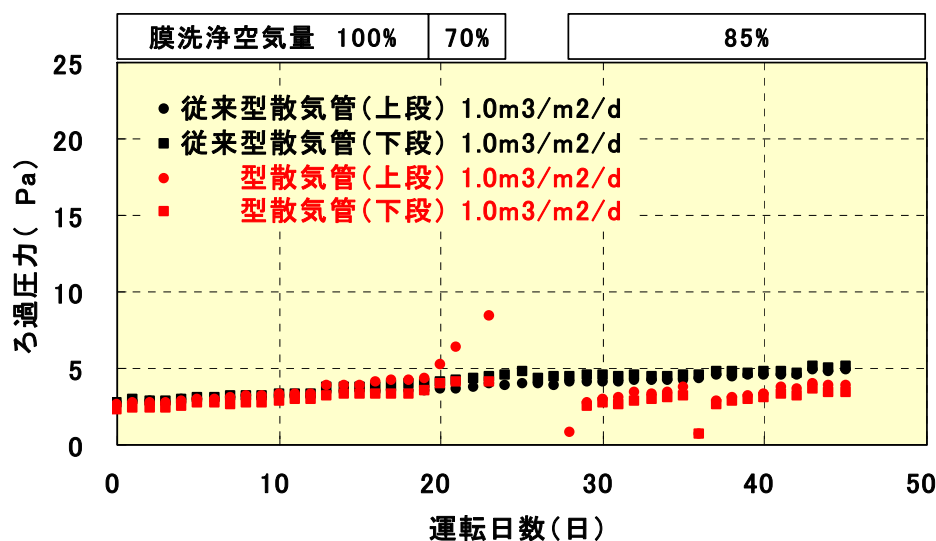
1) 粗大気泡散気管の改良

従来の 大気泡散気管は図Ⅲ. 2. 5-14 中に示すように 1 本のヘッダー管と複数の 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 管に分配・供給され、最終的には各 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。大気泡散気管の改良においては主として 管の改良に取り組み、様々な 管構造を持つ散気管を試作し、水試験を行った。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 管から均等に膜洗浄空気が噴出されるように 管内径を従来に比べて大きくするとともに 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. 5-16 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り、現時点では改良型散気管による膜洗浄空気量の削減効果は実証確認できていない。今後も引き続き、運転フラックスと改良型散気装置の膜洗浄空気量削減効果の関係や後述するモニタリングを活用した膜洗浄空気量の削減等について検討を継続していく。



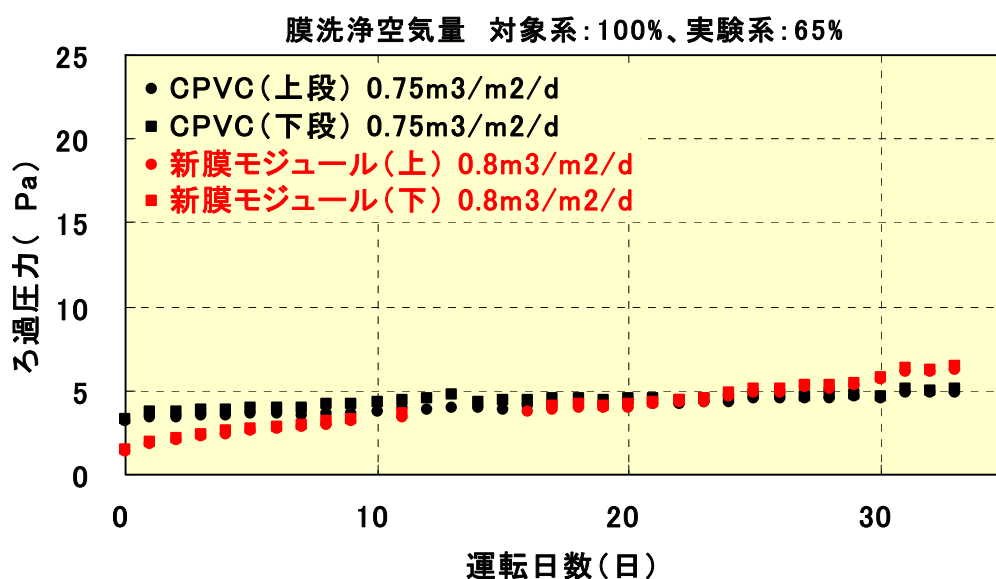
図Ⅲ. 2. 5-16 下水パイロット試験における粗大気泡散気管の性能確認結果

2) 微細気泡散気 の適用

微細気泡散気 の適用においては弊社にて独自開発した微細気泡散気 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 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. 5-18 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

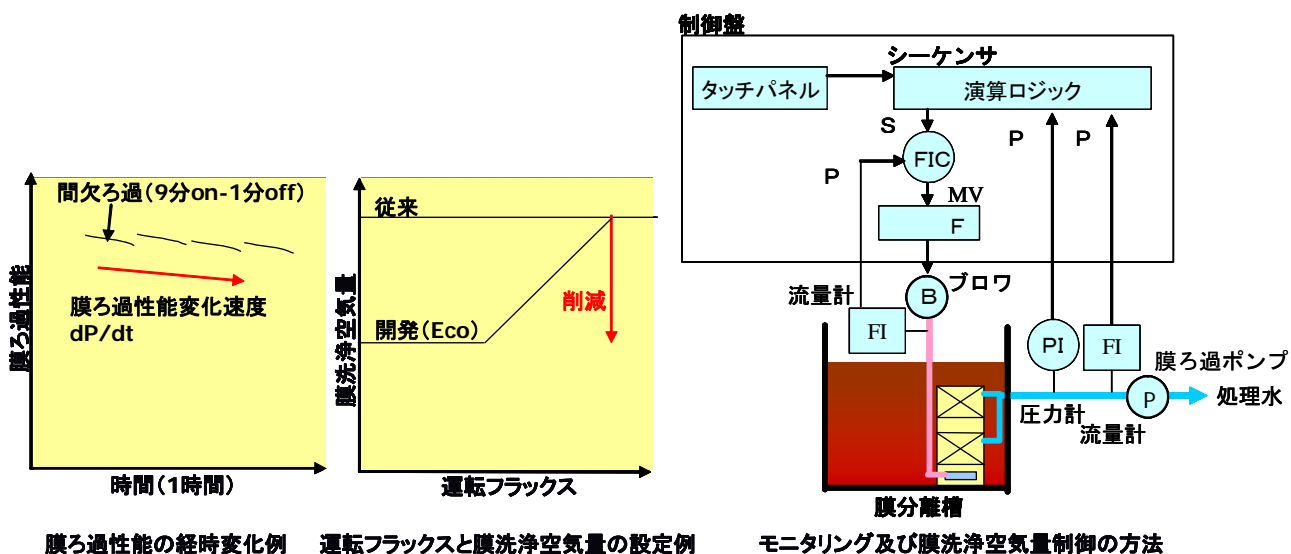


図Ⅲ. 2. 5-18 下水パイロット試験における微細気泡散気管の性能確認結果

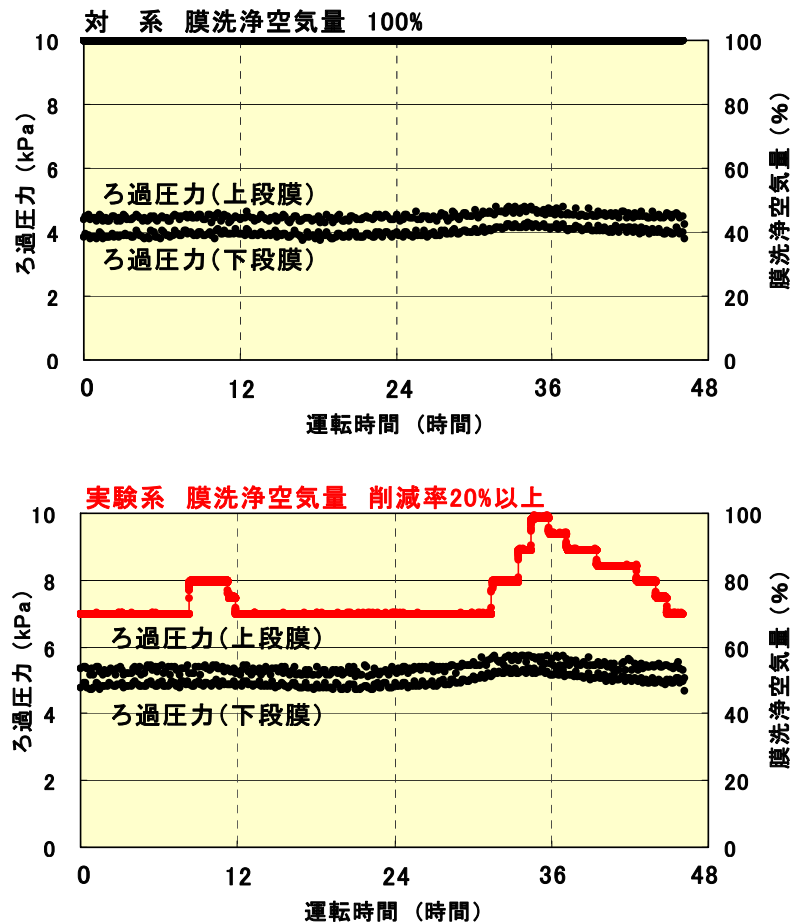
(2) 膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量の制御

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. 5-19 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 下水パイロット試験装置にて得られた結果を図Ⅲ.2.5-20 に示す。 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。



図Ⅲ.2.5-19 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. 5-20 旧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ものの、膜洗浄空気量の削減効果は現時点で確認できていない。
- ②微細気泡散気 の適用においては独自開発した微細気泡散気 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 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。

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。

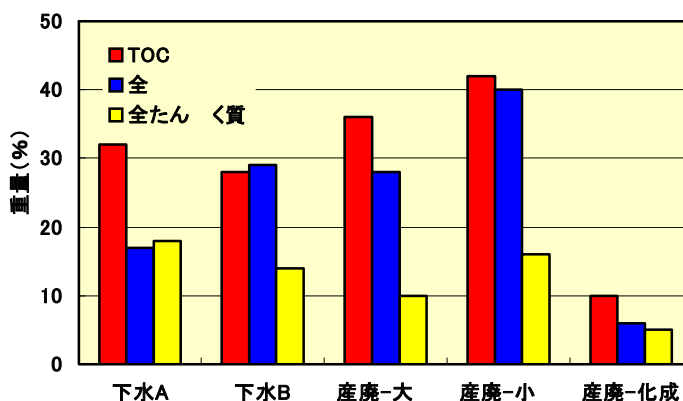
(1) 膜分離槽内の汚泥性状の評価・制御

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)

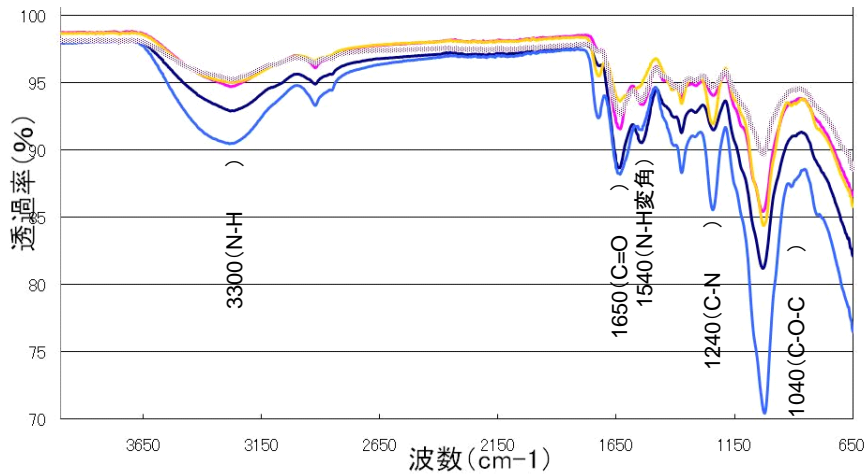
ここでは実下水、産業廃水を対象とする小型試験、実施設調査を実施し、膜面付着物質の詳細分析、汚泥性状の評価方法検討及び膜ファウリングを抑制するMBR運転条件に関する検討等を実施した。

1) 膜面付着物質の詳細分析

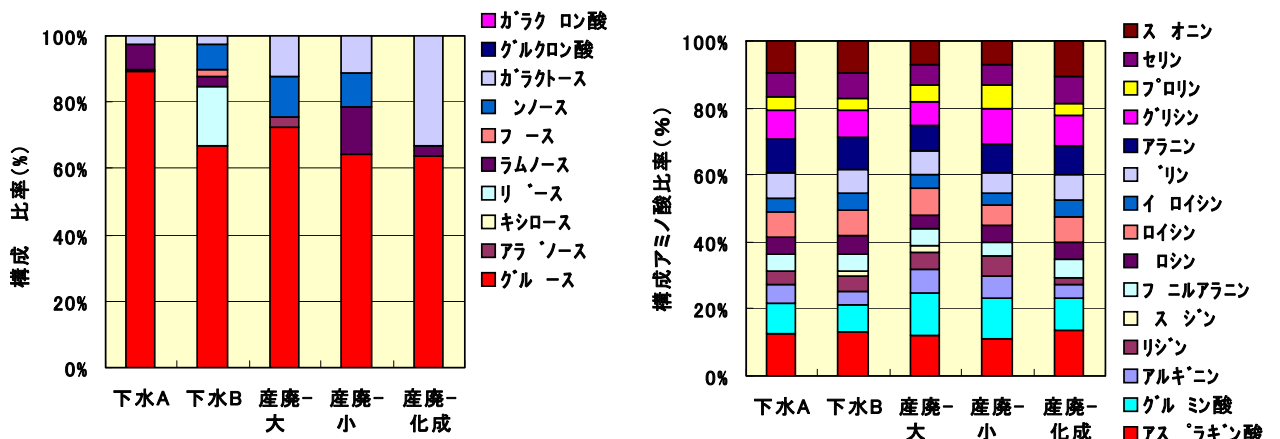
膜ファウリング物質は膜表面と膜孔内に存在するものに大別されるが、ここでは膜表面に付着しているゲル状物質に着目し、実下水や産業廃水を対象とする小型試験、実施設調査を実施し、膜シート表面に付着している膜ファウリング物質の詳細分析を行った。図Ⅲ.2.5-21 に示す成分分析及び図Ⅲ.2.5-22 に示す FT-IR 分析の結果より、膜表面に付着している膜ファウリング物質としては下水、産業廃水等の廃水種に関わらず有機物、特に **やたん く質** が比較的多く含まれていることがわかった。さらに上記サンプルについて **やたん く質** の構成成分の詳細分析を実施した結果を図Ⅲ.2.5-23 に示す。その結果、各サンプル間で構成 **やたん く質** 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、**やたん く質** 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）等の汚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.2.5-21 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. 5-22 膜面付着物質のFT-IR分析結果



図Ⅲ. 2. 5-23 膜面付着物質の構成糖及び構成アミノ酸分析結果

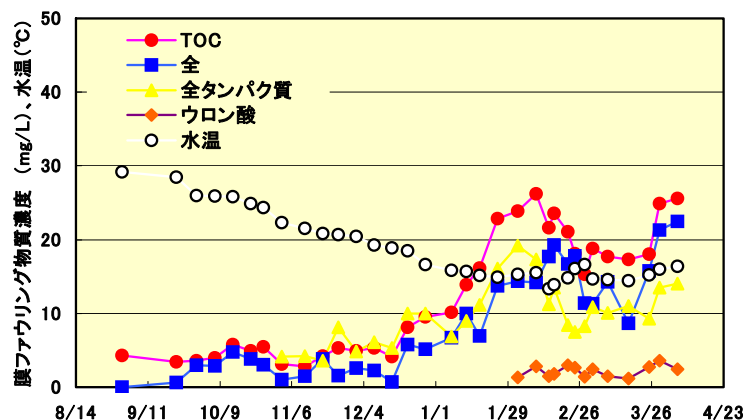
2) 汚泥性状の評価手法検討

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 液中の TOC 濃

度、全量濃度、全たんく質濃度、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。

非公開部分あり

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（平成22年9月～継続中）。図Ⅲ.2.5-25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℃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。



図Ⅲ.2.5-25 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 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

真を図Ⅲ.2.5-26 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 TOC や全 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こりやすく、高 MLSS、長 SRT、低 BOD-SS 負荷条件において膜ファウリングが起こ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 使用)

図Ⅲ.2.5-26 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 TOC 濃度 | mg/L | 43 | 37 | 27 | 13 | 9.4 |
| | 汚泥上 全 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 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。なお、本成果については平成 22 年に土 学会で発表している。

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 を 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。

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 ($0.20\text{kg-BOD/kg-SS/d}$ 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 ($0.15\text{kg-BOD/kg-SS/d}$ 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 数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 調査

活性汚泥中の菌 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 配ゲル電気 動法 (DGGE 法) により菌 調査を実施した。図 III. 2. 5-27 に細菌及び糸状菌の経時的な菌 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 数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 数が変化し、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。

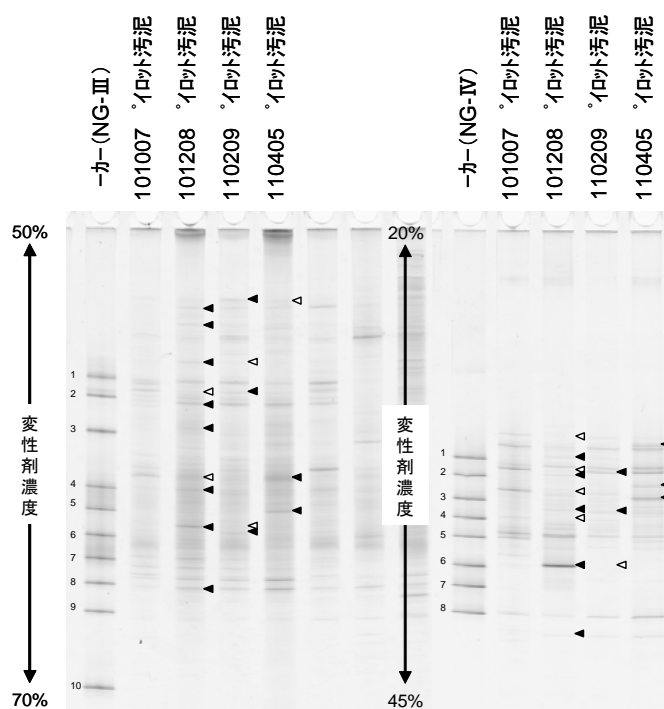
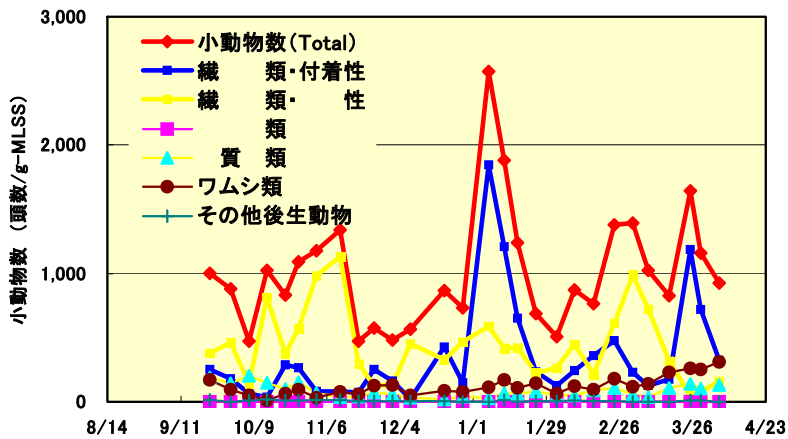


図 III. 2. 5-27 下水パイロット試験における汚泥の菌叢変化

2) 下水向け小動物数調査

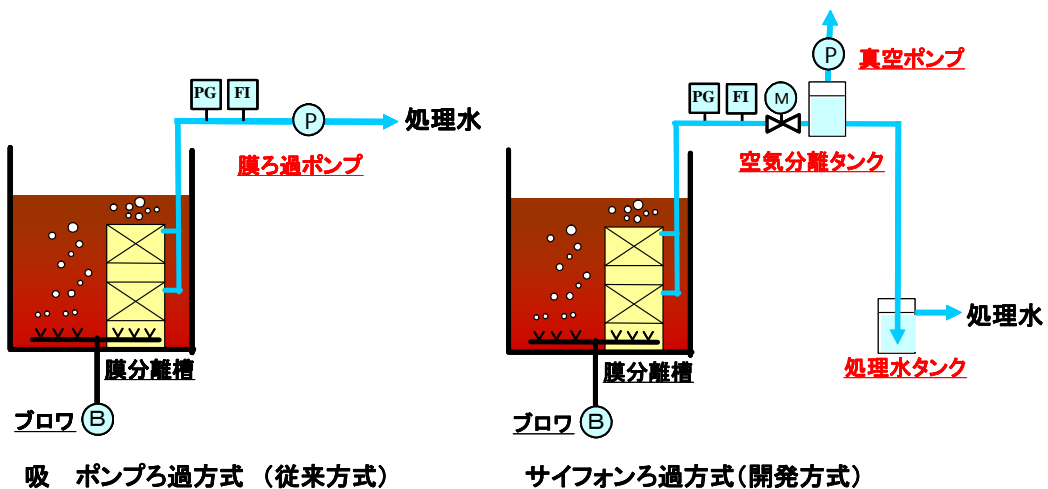
活性汚泥中の小動物数変化を経時的に調査するために前述の下水パイロット試験装置において約 6 ヶ月間、顕微鏡による小動物数調査を実施した。図 III. 2. 5-28 に汚泥中小動物数の経時変化を示す。本図および前述の図 III. 2. 5-25 より、膜ファウリング物質の増加に伴って付着性の繊 類 (Vorticella 属等) が増加する傾向が確認された。増加した汚泥中の有機物が繊 類の になっているものと推測されるが、小動物の推移も少なからず膜ファウリング物質の挙動に影響を及ぼしているものと推察された。



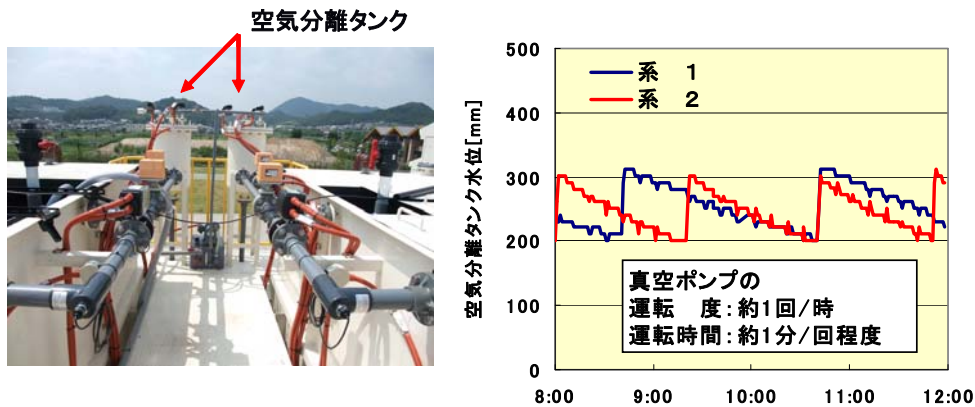
図Ⅲ. 2. 5-28 下水パイロット試験における汚泥中の小動物数変化

(2)付 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. 5-29 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 真及び空気分離タンクの水 位変動例を図Ⅲ. 2. 5-30 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 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. 5-29 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. 5-30 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、汚泥上液中の TOC、全窒素、全タンパク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液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こ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 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

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。

(2) 成果の意義

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ロワ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ロワ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の成果と高効率ブロワを組み合わせることで、ブロワ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。

(3) 知的財産権等の取得

表Ⅲ.2.5-4に示すように本研究開発項目におけるこれまでの特許出願件数は1件である。具体的には研究開発項目水処理システム全体の効率化の中でMBRの膜ファウリング評価方法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、国内において特許出願を行った。

表Ⅲ.2.5-4 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 | 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

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 2010 及び 2011 への参加を通じて研究成果の発信を行っている。

(5) 成果の最終目標達成可能性

膜素材・膜孔径の最適化では開発した2種類の新膜シートの内、残りの1種類について今年度は下水パイロット試験にて性能確認を行うとともに平成24年度以降にはパイロット試験装置を改造して製作する実証試験装置において性能確認を行う。また、膜洗浄手法の効率化では膜ろ過性能のモニタリング及び新型膜モジュール用散気装置の適用可能性検討において膜洗浄空気量をそれぞれ20、35%削減できたものの、改良型散気装置や新型膜モジュール用散気装置と膜ろ過性能のモニタリングによる膜洗浄空気量制御との組み合わせによる膜洗浄空気量削減効果は未確認であることから今年度はパイロット試験装置にて上記事項を確認する。さらに水処理システム全体の効率化においては平成24年度以降に実証試験装置において、膜ろ過ポンプ以外の機器の省略・高効率化に取り組む。上記研究開発を通じて、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で30%以上削減し、0.50kwh/m³を達成する予定である。

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

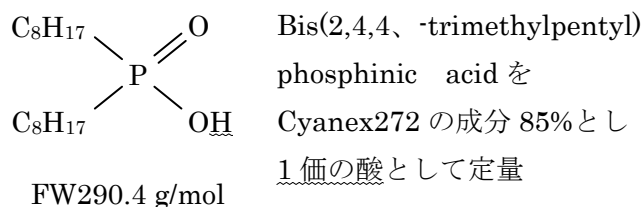
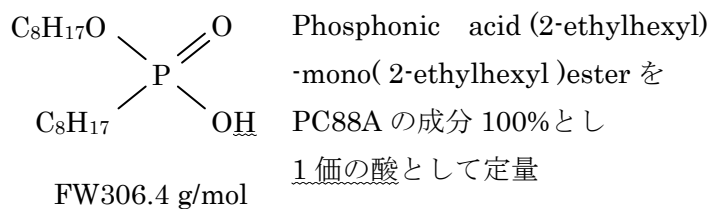
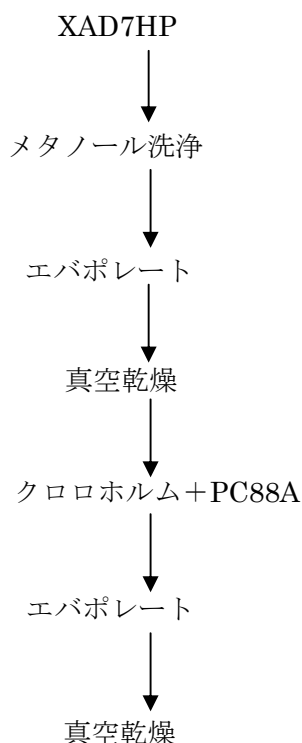
2010年9月7日 閣 島付近で中国 の不審 と海上保安庁の 視 が衝 、海上保安庁が中国 の 長を公務執行妨害容疑で 捕後、通関上の手続きを表向きの理由として、中国から日本へのレアアースの輸出が全て止まるという事態が発生した。また、エネルギーに着目すれば、世界的にはジャスミン革命を皮切りに北アフリカ・中東の情 の不安定から原油価格が高騰し、国内では東日本大 の影響により電力不足も起きている。政治・経済いずれの観点から考えても、今後のレアメタルやエネルギーの省資源化は早急の問題である。無電解ニッケルめっき廃液中にはレアメタルであるニッケルを建浴時と同量程度含んでいる。めっき液の長寿命化技術によ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り、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 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 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 と亜鉛抽出剤ー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)。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. 6-2)。



| | | | | |
|--------------------|-----|------|------|------|
| 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 |

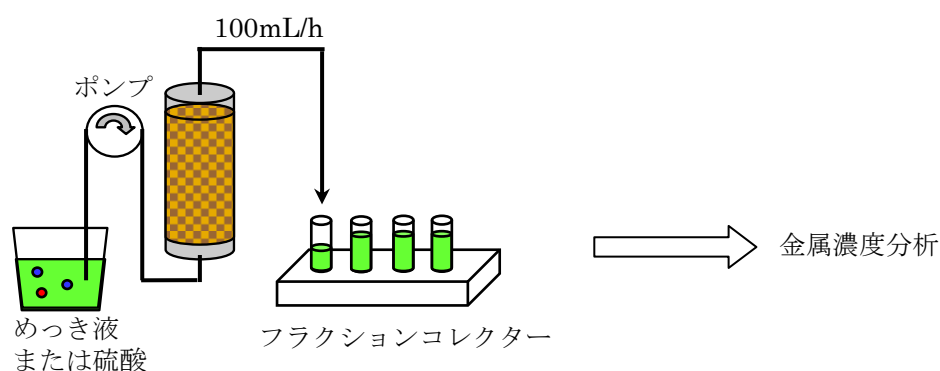
図Ⅲ. 2. 6-1 含浸樹脂の作製工程

図Ⅲ. 2. 6-2 中和滴定による含浸率の定量

(1)-3 最適含浸樹 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. 6-3)。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. 6-4、図Ⅲ. 2. 6-5)。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 を用いて作製した含浸樹脂を最適含浸樹脂と見なした。

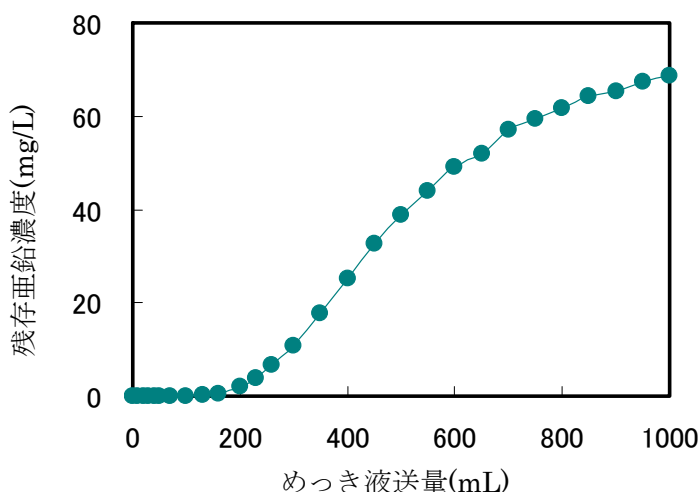


図Ⅲ. 2. 6-3 亜鉛除去操作の概略

非公開部分あり

(1)-4 めっき廃液への適用

PC88A を用いて作製した含浸樹脂が、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. 6-6)。



| 金属成分 | 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 |

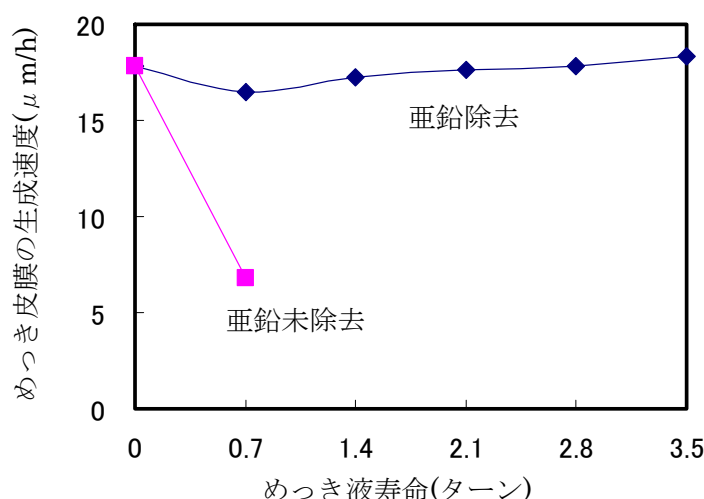
図Ⅲ. 2. 6-6 PC88A を用いた含浸樹脂に実際の老化めっき廃液を送液し 10mL 毎に残存亜鉛濃度定量(上)めっき液送液後、含浸樹脂が吸着していた金属を硫酸により溶離・定量(下)

(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 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.2.6-7)。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 |

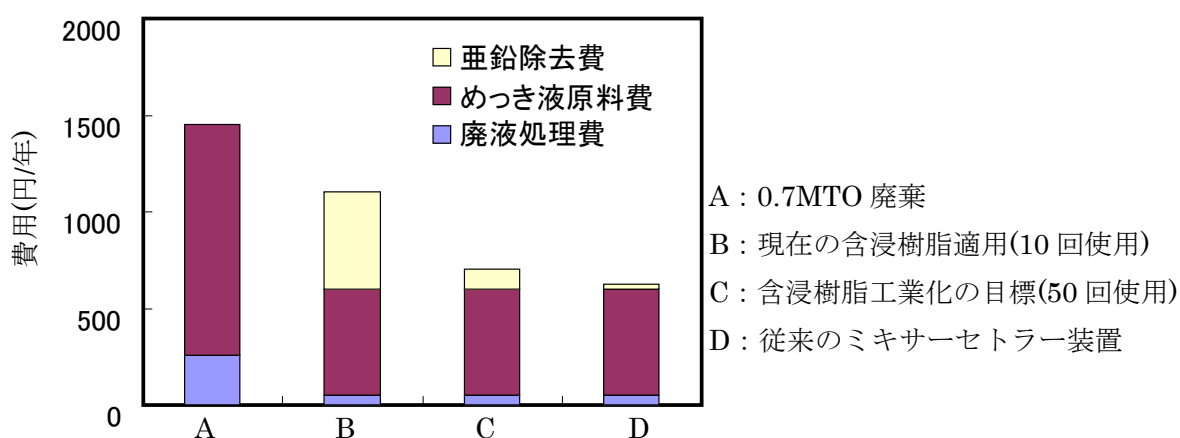
図Ⅲ.2.6-7 亜鉛除去装置の導入が連続めっきの皮膜生成速度に与える影響(上)
亜鉛除去装置の導入が連続めっき中の亜鉛濃度に与える影響(下)

(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ー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ー法は 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.2.6-8)。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れ廃棄に至る。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。



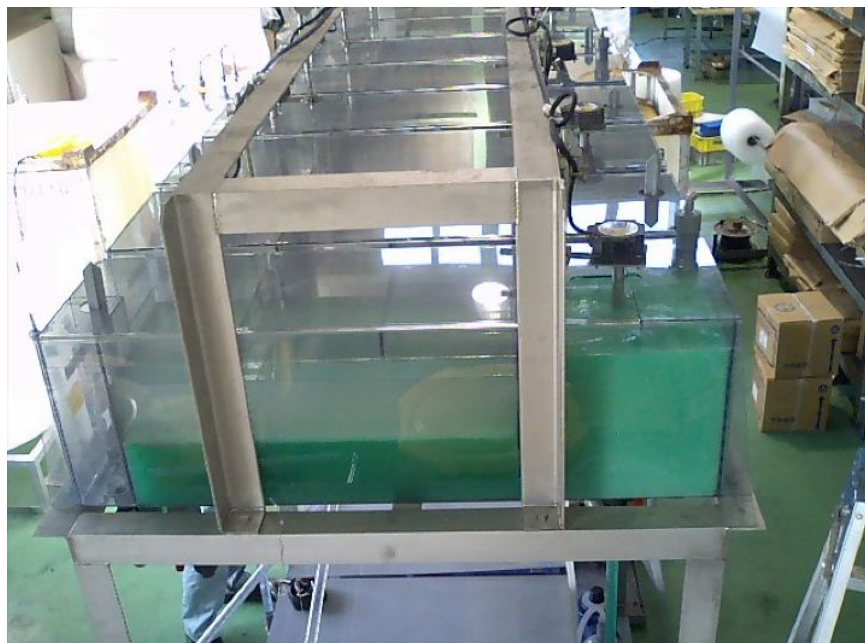
図Ⅲ.2.6-8 亜鉛除去装置の導入がめっき加工にかかるコストに与える影響

(1)-7 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イオン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ー法の課題を解決し、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 めている。

(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. 6-9)。

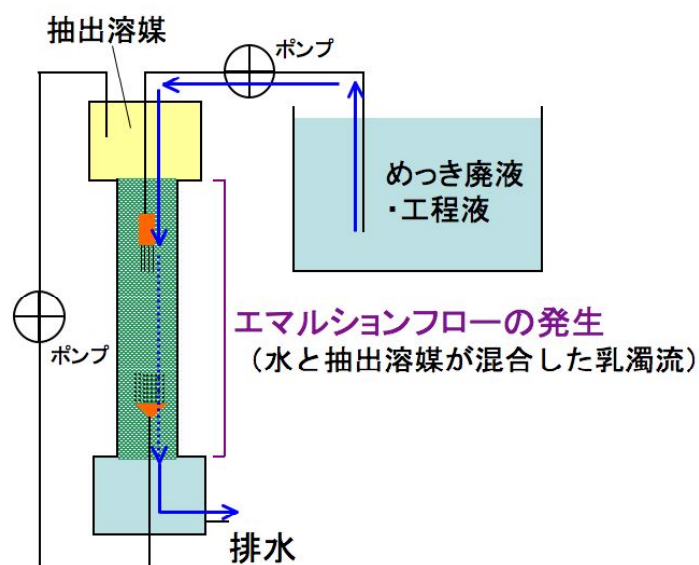


図Ⅲ. 2. 6-9 日本カニゼン(株)群馬工場に設置されたニッケル回収用ミキサーセトラー

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。

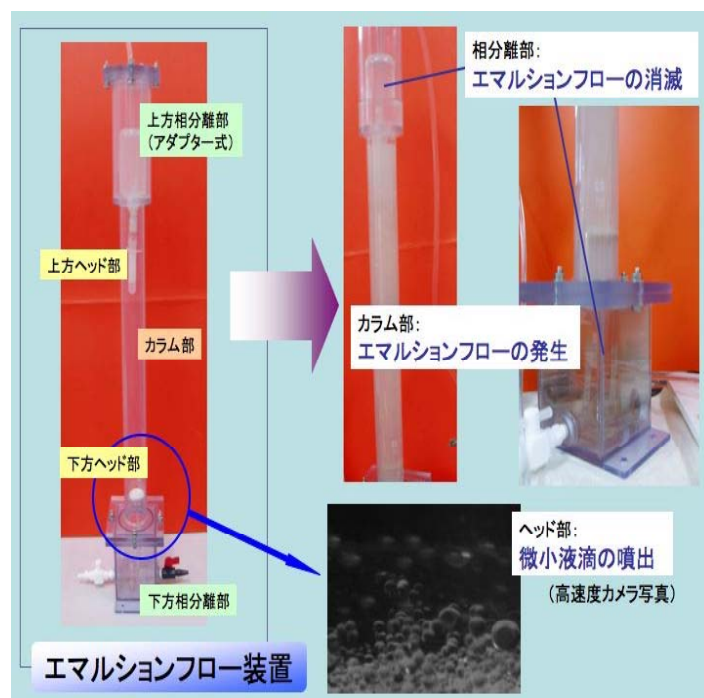
そこで、これらの問題を解決できる可能性がある新規装置“エマルションフロー”について、検討を行っている。エマルションフローは、最近、日本原子力研究開発機構において開発された新しいタイプの装置であり、1) 初期コスト、ランニングコスト、メンテナンスコストが低い、2) 簡便な操作で安定な性能が得られる(扱いやすい)、3) 迅速に大量の溶液を処理できる、4) 装置のサイズをコンパクトにできる、5) 地盤などに対する耐震性に優れ使用する有機溶媒の量が少ないので安全性が高い、といった特徴を有している。エマルションフローは、ミキサーセトラーのように攪拌を行う必要がなく、重力による相分離を待たなければならない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. 6-10 に、エマルションフロー(向流式)の概要を示す。



図Ⅲ. 2. 6-10 エマルションフロー装置（向流式）の概要

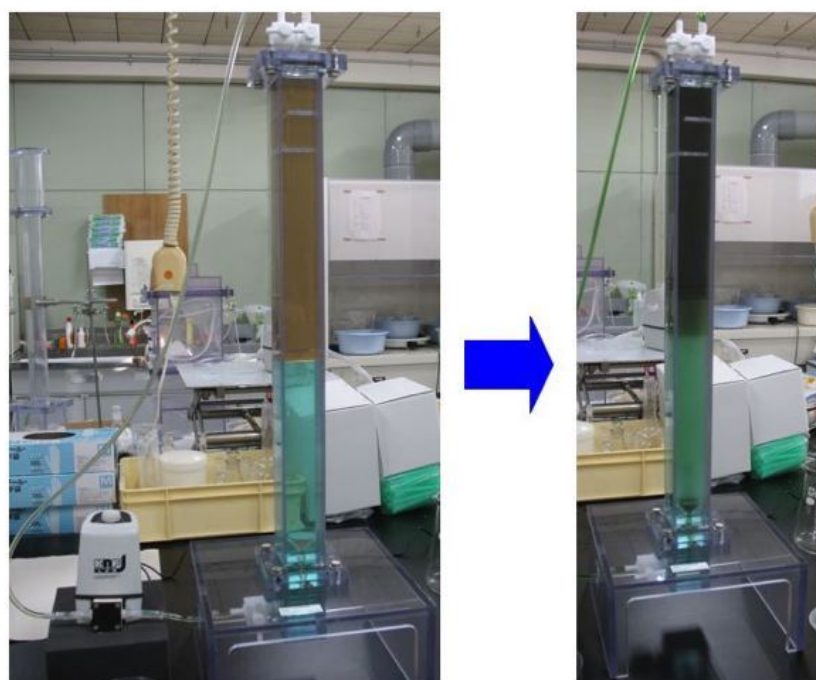
エマルションフローでは、従来の攪拌、振とうといった機械的な外力を持続的に加えることで水相と油相を混ぜ合わせる方法とは異なり、水相もしくは油相あるいは両方の液相を微細な液滴として噴出させることで 2 液相を混合し、濁状態の流れ（エマルションフロー）を発生させる点に特徴がある。図Ⅲ. 2. 6-11 に、上型エマルションフロー装置の外観と運転中の様子を示す。



図Ⅲ. 2. 6-11 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.2.6-11 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滅して 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、従来の方法と比べて、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く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 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.2.6-12 に、そのときの実験の様子を示す。



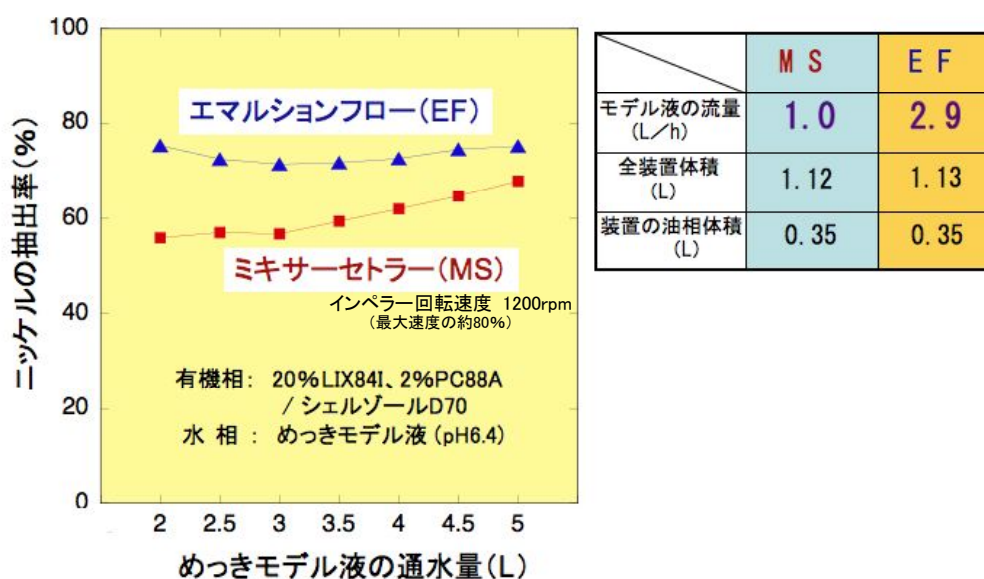
図Ⅲ.2.6-12 卓上型エマルションフロー（向流式）による無電解ニッケルめっき擬液からのニッケル抽出の様子

ニッケルを抽出する前には黄色だった有機相が、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.2.6-15以下に示す。



図Ⅲ.2.6-15 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 かつ、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 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 がなく、装置本体に 動部がないことから地 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 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。

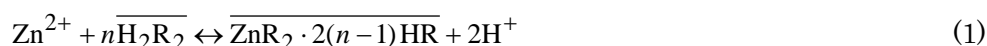
非公開部分あり

(3) 亜鉛およびニッケルの抽出分離回収

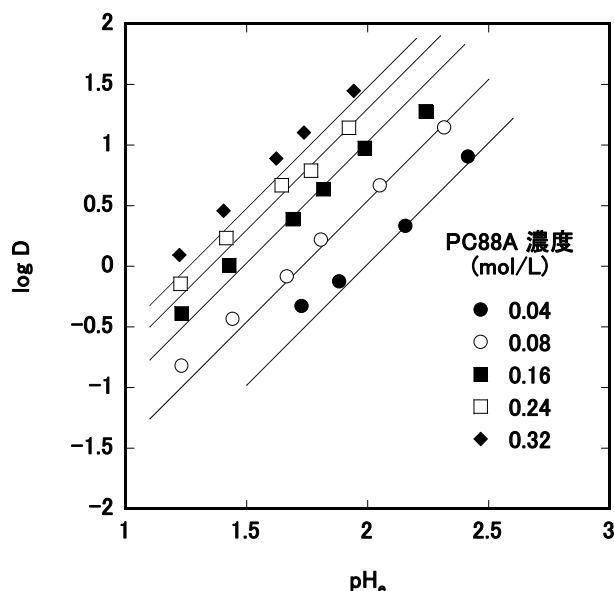
(3)-1 亜鉛の抽出分離回収

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. 6-18 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°C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. 6-18 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。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ZnR}_2 \cdot 2(n-1)\text{HR}][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]\overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^{*n}} \quad (4)$$

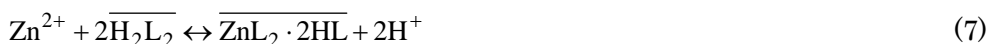
ここで以下の亜鉛と硝酸イオンの錯体生成も考慮する。



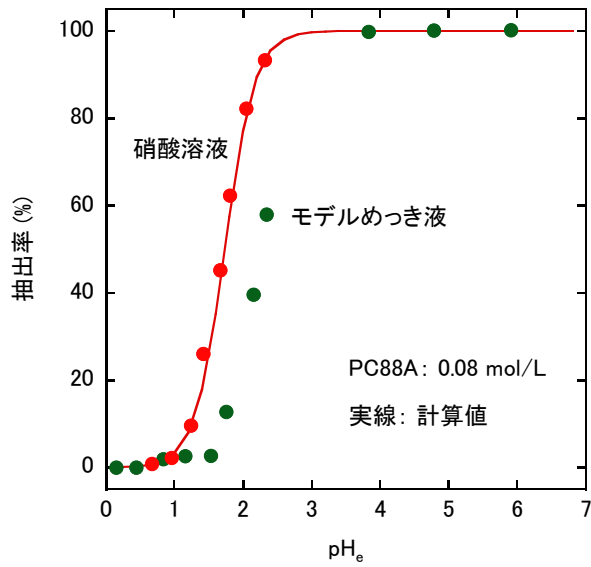
ここに安定度定数 β_1 は $10^{-0.76} \text{ L/mol}$ である²⁾。式(5)は、 $\text{ZnL}_2 \cdot 2(n-1)\text{HR}$ が唯一の抽出種であると仮定すると、以下のように変形される。

$$\log D = 2\text{pH} + n \log \overline{[\text{H}_2\text{R}_2]}^* - \log(1 + \beta_1[\text{NO}_3^-]) + \log K_{\text{ex}} \quad (6)$$

いろいろな n 値を仮定し、図Ⅲ. 2. 6-18 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. 6-18 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。

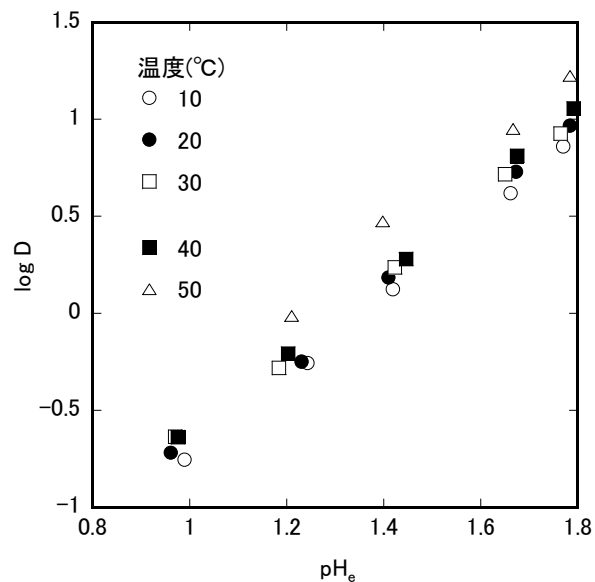


実際の無電解ニッケルめっき液およびそれに近い組成になるように試薬で調製したモデルめっき液を用いた抽出実験を、PC88A 濃度を 0.08 mol/L (5 vol%)として行った。どちらも亜鉛濃度は 1.5 mmol/L である。その結果、抽出率は実めっき液もモデルめっき液もほとんど変わらなかった。図Ⅲ. 2. 6-19 は、上記硝酸溶液ならびにモデルめっき液からの抽出率と平衡 pH の関係を示している。図中の実線は、硝酸溶液からの抽出に関する計算値である。この図から、同じ pH で抽出率を比較した場合、モデルめっき液の方が硝酸溶液よりも低くなることがわかる。これは、亜鉛イオンとめっき液中の各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。



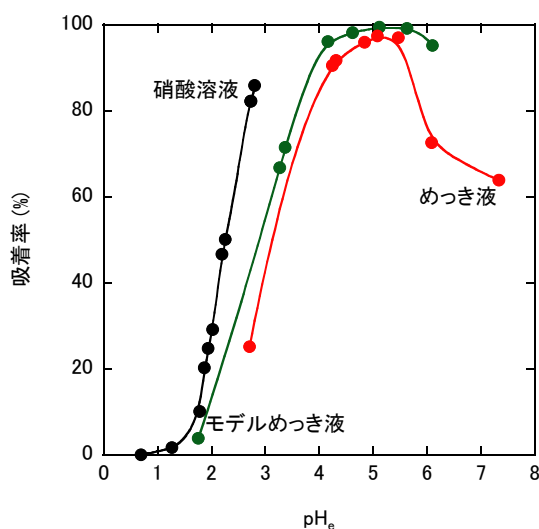
図Ⅲ. 2. 6-19 硝酸溶液およびモデルめっき液からの亜鉛の抽出率の比較

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. 6-20 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。



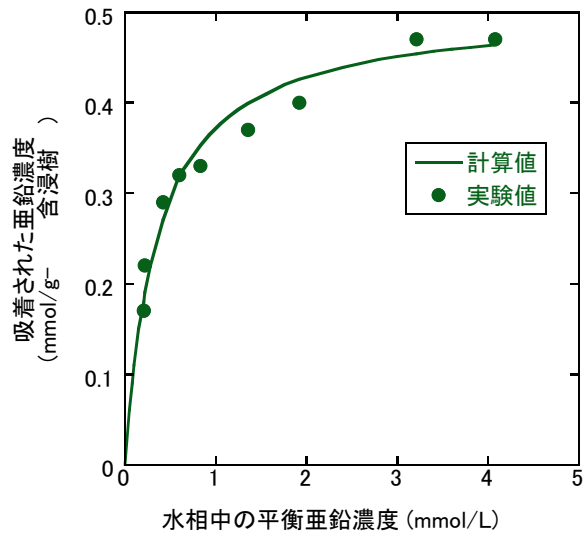
図Ⅲ. 2. 6-20 PC88A による亜鉛の溶媒抽出における温度の影響

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. 6-21 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。



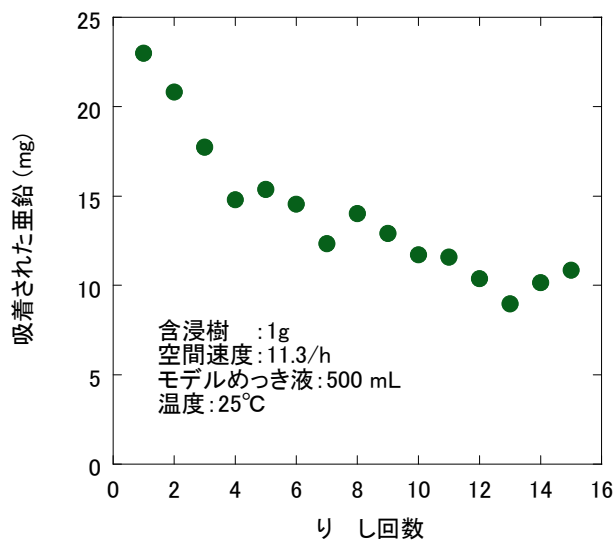
図Ⅲ. 2. 6-21 含浸樹脂による亜鉛の吸着率に及ぼす平衡 pH の影響
(PC88A 濃度 30 wt%)

図Ⅲ. 2. 6-22 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. 6-22 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 nR_2 が生成することが示唆される。



図Ⅲ. 2. 6-22 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. 6-23 に示す。



図Ⅲ. 2. 6-23 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、この PC88A の溶解損 を抑制することが必要である。

非公開部分あり

(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

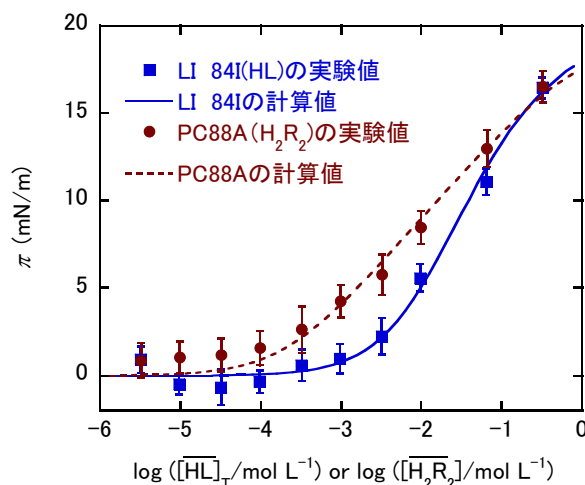
使用済み無電解ニッケルめっき液からキレート抽出剤である LIX84I によってニッケルを抽出し、硫酸により逆抽出するプロセスにおいて、LIX84I の単独使用では、抽出、逆抽出とも遅く、連続運転に適さない。そこで、有機相に少量の PC88A 等の酸性有機リン系試薬を添加すると、ニッケルの抽出および逆抽出とも 5~6 倍に加速することが判明し⁴⁾、この系を利用して、ミキサーセトラを抽出装置とした連続操業の実用化につなげることができた⁵⁾。ここでは、PC88A による加速機構を考察することにより、よりこの系の理解を深め、効果的な抽出装置の開発ならびに操作条件の設定に資することを目的とした。

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. 6-24 の四角 は、LIX84I 単独系における LIX84I 全濃度 $[\overline{\text{HL}}]_{\text{T}}$ と界面圧の関係を示している。ここで界面圧 \cdot は、水相-有機溶媒間の界面力からその試料についての界面力を差し引いた値である。同様に \cdot は、PC88A 単独系における PC88A 濃度 $[\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]$ 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 2 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 $K_{\text{ad}}(\text{HL})$ 、 $S(\text{HL})$ 、 $K_{\text{ad}}(\text{H}_2\text{R}_2)$ 、 $S(\text{H}_2\text{R}_2)$ の値を表Ⅲ. 2. 6-1 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. 6-24 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. 6-24 LIX84I-Shellsol D70 系および PC88A-Shellsol D70 系の界面圧 π
水相 : 0.1 mol/L H_2SO_4

次いで、界面 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. 6-25 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 if は、界面における平衡定数という意味を表している。



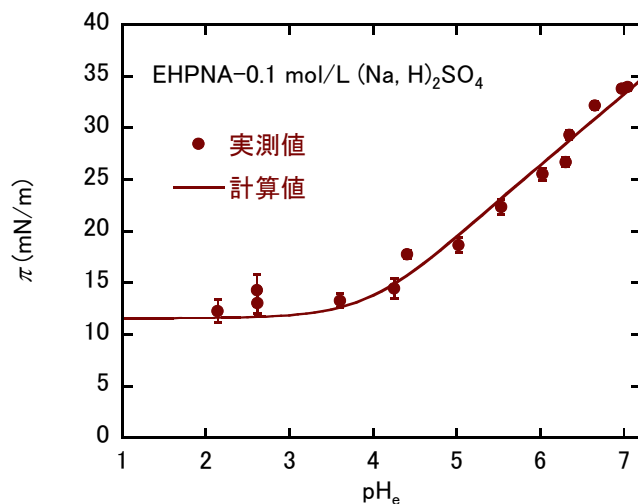
その結果、表Ⅲ. 2. 6-1 に示した値が得られた。

表Ⅲ. 2. 6-1 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. 6-25 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. 6-25 の実測値へのあては

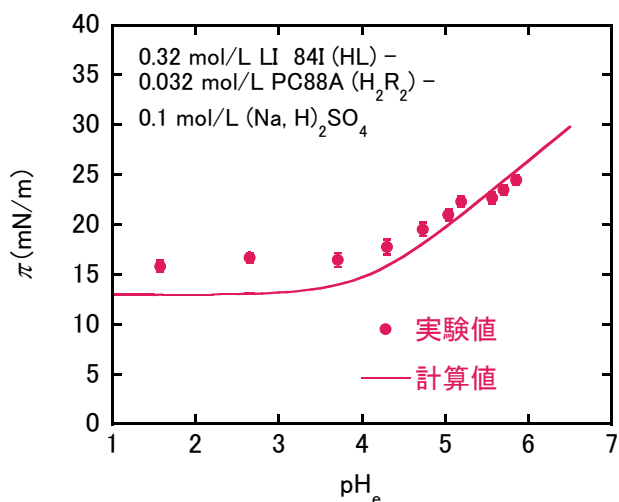
めを行ったが、本解析の結果ほど実測値との一致は良くなかった。実際には H_2R_2 、 HR 、 HR_2^- 、 R^- の4種が吸着種となるように思われるが、本実測値から関連の定数すべてを求めることは難しかった。



図Ⅲ. 2. 6-25 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. 6-26 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 ($[HL]_T = 0.32$ mol/L) - PC88A ($[H_2R_2] = 0.032$ 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 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。

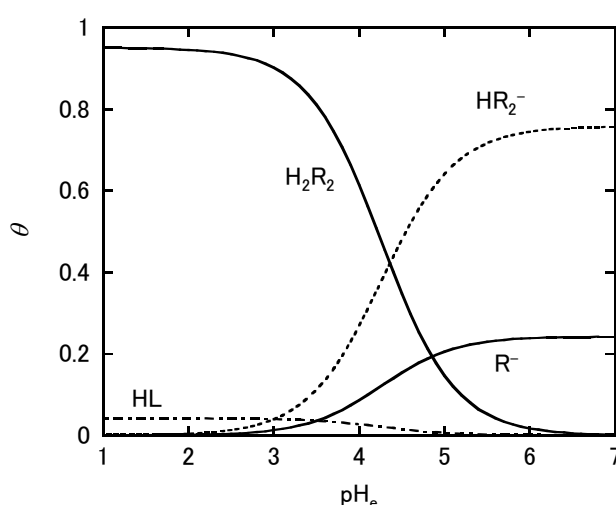


図Ⅲ. 2. 6-26 LIX84I-PC88A-Shellsol D70 系の界面圧に与える pH の影響

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. 6-27 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 H_2R_2 であり、pH が 5~7 では、75%以上が HR_2^- 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、 HR_2^- 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 NiL_2 を生成すると推測される。



図Ⅲ. 2. 6-27 LIX84I-PC88A-Shellisol 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 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 NiL_2 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 NiL_2 溶液と、PC88A、Shellisol D70 の各所定量を混合し、610 nm の吸収が NiL_2 に基づくものとして 20℃にて吸光光度測定を行った。

その結果、PC88A 濃度が増えるに従い、 NiL_2 錯体濃度が双曲線関数的に減少した。

非公開部分あり

③定界面積セルによる抽出速度測定

モデルめっき液からの抽出速度を、界面積を一定とした定界面積セルを用いて測定した。温度は 25°C 一定とし、PC88A 濃度、pH、LIX84I 濃度を変化させた。所定時間毎に少量の有機相を採取し、全ニッケル濃度を、いったん過剰量の酸によりニッケルを完全に逆抽出した後、原子吸光測定により測定し、抽出速度 $d[\text{Ni}]_T/dt$ を求めた。

抽出速度は、水相中の全ニッケル濃度に比例する正反応速度と有機相中の全ニッケル濃度に比例する逆反応速度の差により表わすことができると仮定すると、以下のように表わすことができる。

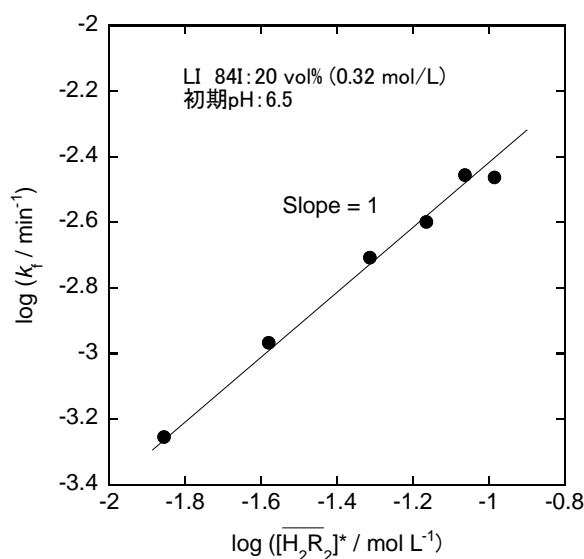
$$d[\overline{\text{Ni}}]_T/dt = k_f[\text{Ni}]_T - k_b[\overline{\text{Ni}}]_T \quad (12)$$

ここに k_f および k_b はそれぞれ見かけの正抽出速度および逆抽出速度定数である。反応の初期では、これらの値は一定と考えることができる。(12)式を積分すると

$$\ln\{([\overline{\text{Ni}}]_{T,e} - [\text{Ni}]_{T,t=0})/([\overline{\text{Ni}}]_{T,e} - [\text{Ni}]_{T,t})\} = k_f \cdot t \quad (13)$$

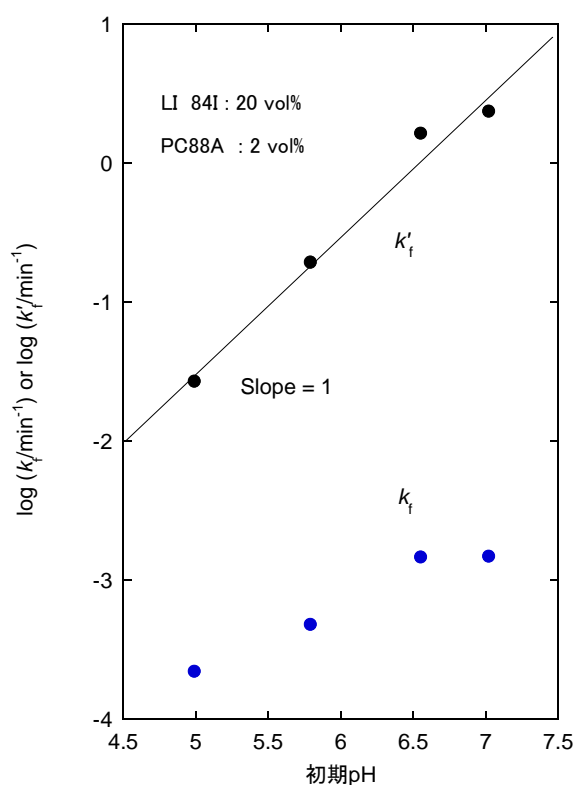
が得られる。ここに下添え e は平衡時の値であることを表わす。各実験結果について、反応開始後 30 分以内の実験データを用いて(13)式の左辺を、時間 t を横にとつてプロットすると直線が得られたので、(12)式の仮定が妥当であることがわかる。それゆえ、これらの直線の傾きから k_f 値を求めた。

図Ⅲ. 2. 6-29 の は、LIX84I 濃度を 20 vol% 一定とし、PC88A 濃度を 1~10 vol% としたときの k_f と有効 PC88A 濃度 $[\text{H}_2\text{R}_2]^*$ の関係を両対数表示したものである。図中の直線の傾きは 1 となり、 k_f は $[\text{H}_2\text{R}_2]^*$ に対して 1 次の依存性があることがわかった。なお PC88A を加えない時の k_f は $6 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ($\log(k_f/\text{min}^{-1}) = -4.2$) であり、PC88A の添加量が 1 vol% で 9 倍、2 vol% で 18 倍の加速効果が認められた。



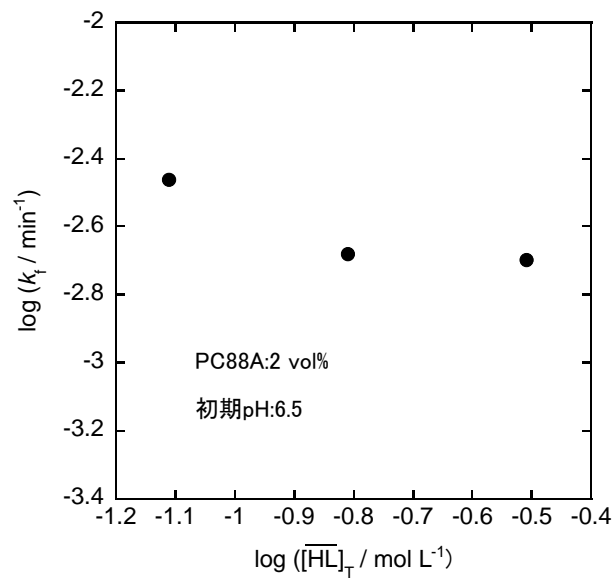
図Ⅲ. 2. 6-29 PC88A 濃度が k_f に与える影響

図Ⅲ.2.6-30の色のプロットは、LIX84I 20 vol%、PC88A 2 vol%とした時の k_f の対数と初期pHの関係を示している。(12)式において、正反応の項は、本来は全濃度ではなく、遊離の水和ニッケルイオン濃度 $[Ni^{2+}]$ を考えるべきである。pHが一定であれば、 $[Ni^{2+}]$ は $[Ni^{2+}]_T$ に比例するから(12)式のようにおいて問題ない。しかし、pHが変わる場合は、もはや $[Ni^{2+}]$ と $[Ni^{2+}]_T$ の比例関係は成り立たない。そこで、 k_f の代わりにpHによる錯生成度の違いを考慮して補正した k'_f を用いると図Ⅲ.2.6-30の色のプロットが得られた。これによると、 k'_f はpHに対して1次の依存性があることがわかる。



図Ⅲ.2.6-30 初期pHが k_f および k'_f に与える影響

図Ⅲ.2.6-31は、初期pH6.5、PC88A濃度2 vol%としたときの、 k_f とLIX84I濃度の関係を両対数表示したものである。 k_f 値はLIX84I濃度の増加によってわずかに減少している。PC88A等の酸性有機リン抽出剤とLIX84I等のヒドロキシオキシム抽出剤は、有機相中でHL・HRのような付加錯体を生成することが報告されている⁶⁾。このような付加錯体が生成すると、結果として、HLおよび H_2R_2 の有効濃度(活量)が減少することになる。本実験では、LIX84Iの濃度が増加すると、付加錯体の生成によってPC88Aの有効濃度が減少し、PC88Aの加速効果が小さくなることが考えられ、見かけ上このような k_f の漸減傾向がみられたものと考えられる。



図Ⅲ. 2. 6-31 LIX84I 濃度が k_f に与える影響

非公開部分あり

以上、ニッケル抽出の加速に関し、現段階で考えられるおおよその機構を提示した。今後、PC88A 濃度の範囲をさらに広げるなどデータ数をさらに増やすとともに、ニッケルとともに共抽出されるナトリウムの影響についても調べる予定である。そのうえで抽出の時間曲線が定量的に再現できるかどうかを検討し、機構の妥当性をさらに確認する予定である。また逆抽出に関しても速度を測定し、その機構に関し考察したい。

【 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) 平 , 上 利, 和治, 山 : 日化, 1995, 407-412 (1995)
- 4) 田中幹 , 成田 一, 佐 子 : 資源と素材, 120, 440-445 (2004)
- 5) 田中幹 , 成田 一, 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) Inoue, K., Tomita, S. Maruuchi, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, 18, 445-449 (1985)

2.6.2 沈殿法による有価金属回収、汚泥削減技術開発

(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

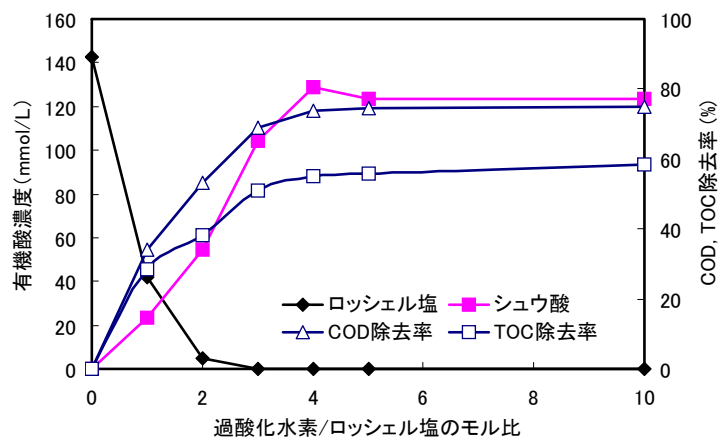
無電解銅めっき工場から排出される銅めっき廃液には、銅イオン以外に錯化剤や 元剤などの有機成分が多量に含まれている。その組成分析の一例を表Ⅲ. 2. 6-2 に示す。

表Ⅲ. 2. 6-2 銅めっき廃液の組成

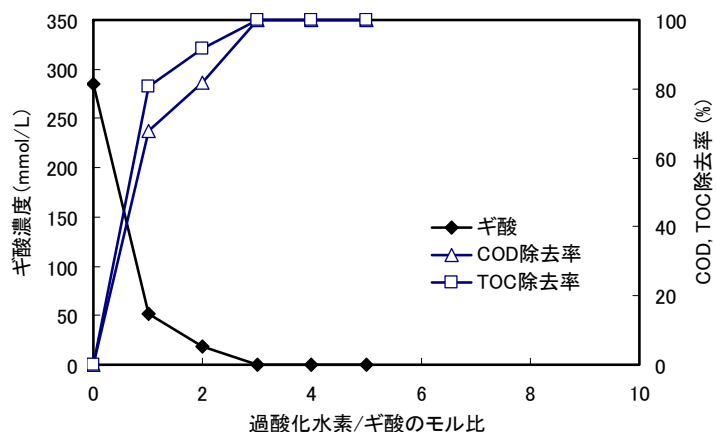
| | | 有機酸濃度から めた理論TOC | 有機酸濃度から めた理論COD値 | 理論値/測定値 (%) |
|--------|---------------|--------------------|---------------------|----------------|
| TOC | 17,000 mg-C/L | 14,496 mg-C/L | | 85.3 |
| COD | 14,400 mg-O/L | | 13,727 mg-O/L | 95.3 |
| H | 10 | | | |
| 銅 | 1,461 mg/L | | | |
| ギ酸 | 23,460 mg/L | 6,120 mg-C/L | 82 mg-O/L | |
| 石酸 | 15,300 mg/L | 4,893 mg-C/L | 7,497 mg-O/L | |
| ルムアルデド | 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 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、 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。 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 石酸は完全に分解された(図Ⅲ. 2. 6-32)。ギ酸も同様に 3 倍モル量の過酸化水素添加で全て分解された(図Ⅲ. 2. 6-33)。また、0.2~0.3 倍モル量以上の鉄(II)添加で、 石酸およびギ酸はそれぞれ全て分解された。

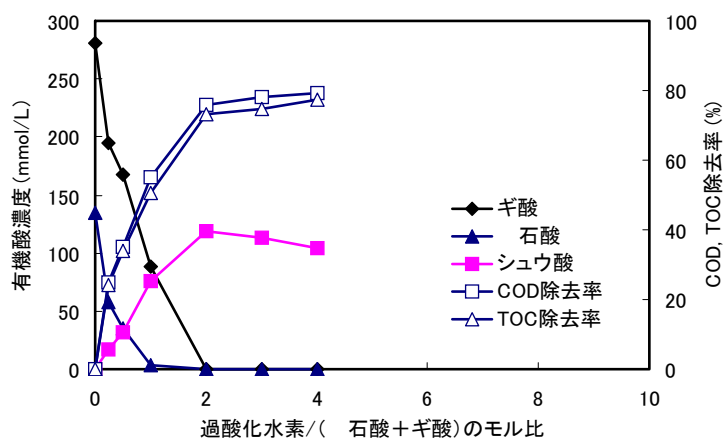


図Ⅲ. 2. 6-32 ロッシェル塩の Fe-フェントン酸化での過酸化水素の影響



図Ⅲ. 2. 6-33 ギ酸のFe-フェントン酸化での過酸化水素の影響

次に、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. 6-34)。しかし、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。

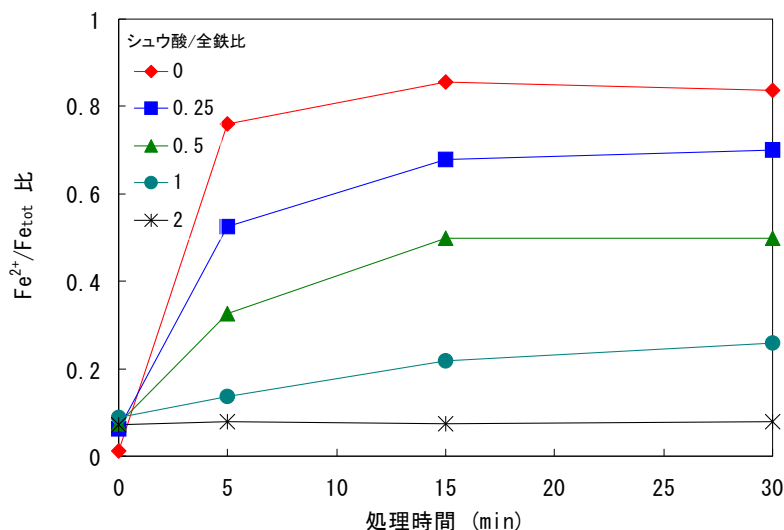


図Ⅲ. 2. 6-34 酒石酸-ギ酸混合液のフェントン酸化での過酸化水素の影響

(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価鉄イオンに戻して、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(Fe₃O₄)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. 6-35)。前述のように、石炭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理

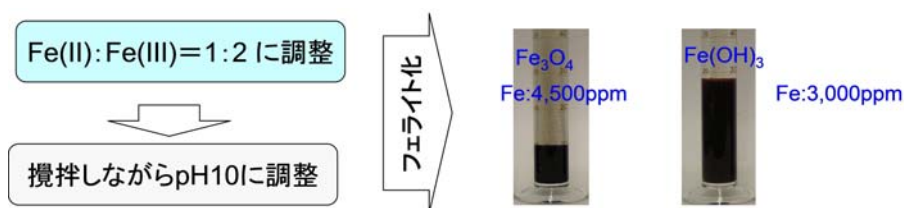


図Ⅲ. 2. 6-35 3 価鉄の還元におけるシュウ酸の影響

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. 6-36 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. 6-36 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.2.6-37)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。

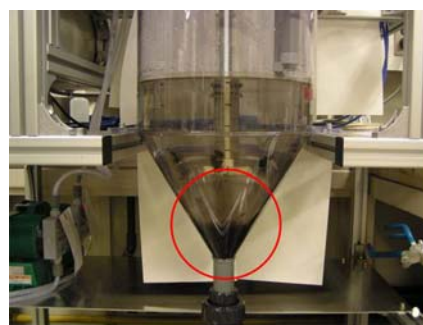
石酸(ロッシェル塩)とギ酸のモデル廃液を所定の処理条件 (Fe(Ⅱ) : 0.2 倍モル量、過酸化水素 : 5 倍モル量)で 30 分フェントン酸化したところ、石酸およびギ酸は完全に分解された(除去率 100%)。しかし、石酸の分解に伴いシュウ酸が生成されるため、COD 除去率 77%、TOC 除去率 79%であった。

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.2.6-38)。

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.2.6-37 酸化装置



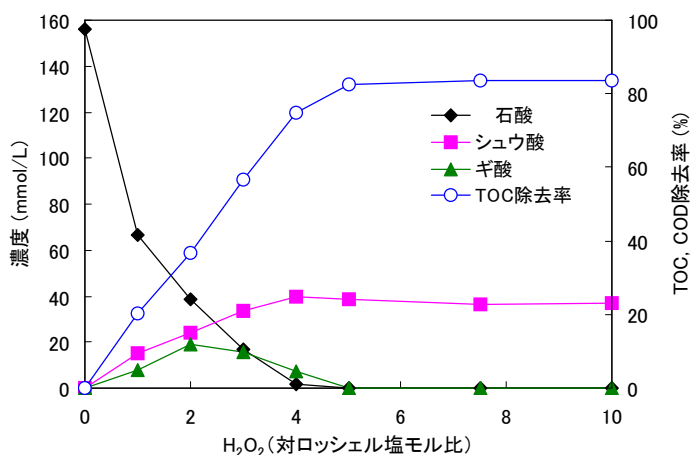
図Ⅲ.2.6-38 酸化装置での 3 価鉄のフェライト化

(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

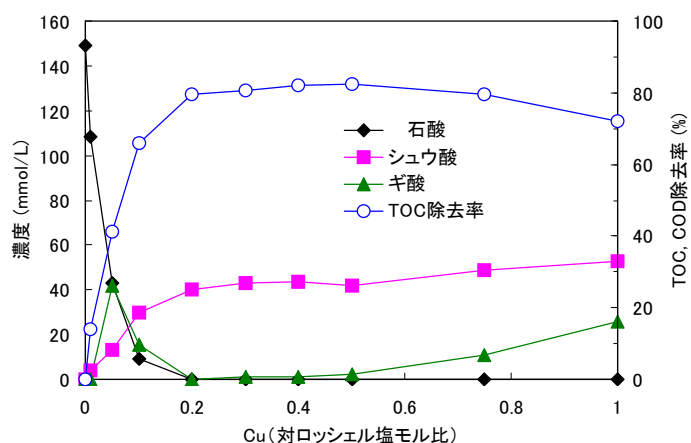
フェントン酸化では 2 価鉄を触媒とする Fe-フェントン酸化以外に、銅イオンを触媒として利用する Cu-フェントン法がある。一方、銅めっき廃液には数十 mmol/L 程度の濃度の銅イオンが含まれている。ここでは、廃液中の銅を利用した Cu-フェントン処理条件を明らかにするため、モデル廃液による Cu-フェントン酸化の最適処理条件を検討

した。

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 石酸は完全に分解された(図Ⅲ. 2. 6-39)。同様に、 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. 6-40)。Fe-フェントン酸化と同様に、 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。



図Ⅲ. 2. 6-39 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. 6-40 ロッシェル塩の Cu-フェントン酸化での銅の影響

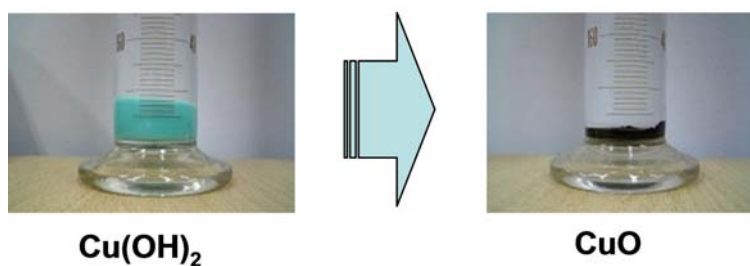
(1)-1 に示した表Ⅲ. 2. 6-2 の銅めっき廃液の有機酸組成に準拠して、 石酸(ロッシェル塩) 92 mmol/L、ギ酸 481 mmol/L、ホルムアルデヒド 360 mmol/L を含む銅めっきモデル廃液を調製して、Cu-フェントン反応を行った。種々の反応条件での検討から、各

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. 6-42)。



図Ⅲ. 2. 6-42 銅の CuO 化処理

フェントン処理液中に 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 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、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 石酸の分解機構

めっき廃液に含まれる 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、 石酸の分解機構を検討した。

非公開部分あり

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經由し、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 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、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。

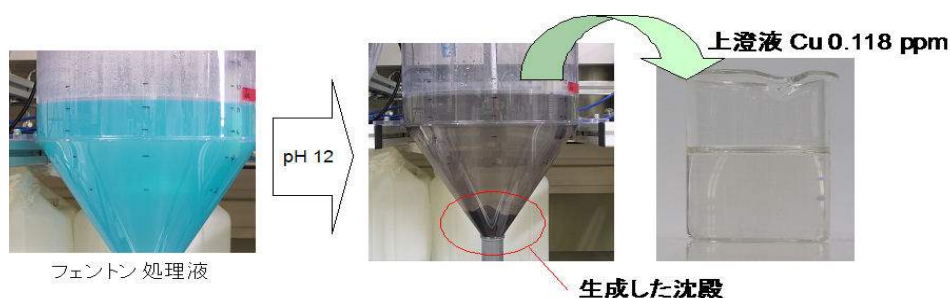
非公開部分あり

(1)-8 酸化装置によるめっき廃液の Cu-フェントン酸化

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

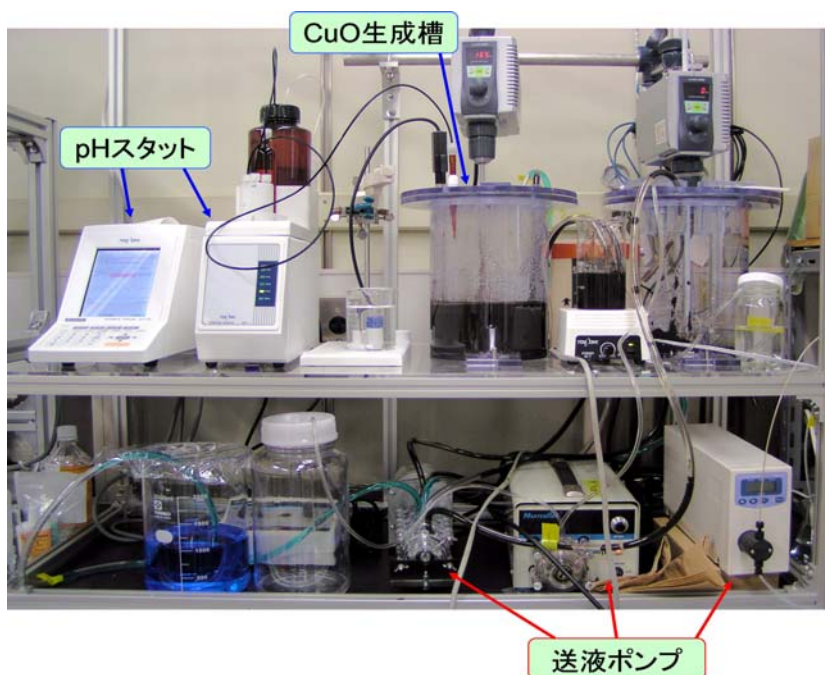
めっき廃液をフェントン酸化した処理液中に残る銅イオンの CuO 化による処理を検討した(図Ⅲ. 2. 6-47)。前節のフェントン酸化処理液を pH 12 に調整することで酸化銅の色沈殿が生成し、これを静置することで沈殿物として容易に分離することができた。反応液の上液は無色透明であり、その銅濃度は 0.12 mg/L と低かった。水酸化銅ではなく CuO として沈殿させることにより、汚泥の含水率は 52.5%で、汚泥量を半分以下に削減することができた。



図Ⅲ. 2. 6-47 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. 6-48 に連続処理装置の構成を示す。



図Ⅲ. 2. 6-48 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 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。

(2)硫化物沈殿法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術開発

(2)-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

この研究は前年度の先導研究の一部が残り、継続研究になったものである。

①液中膜ろ過機構の 、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.2.1.6-1 のように液中膜を 2 枚準備し、一方を使用中に残りの 1 枚の逆洗と行う方法を採用したことと、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できることを確認した。

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 : 4,570 mg/L、P : 5,560 mg/L、pH4.58)を上記システムで処理したところ、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 0.5 mg/L 以下になることを確認し目標を達成した。

(2)-2 金属硫化物からの有用金属回収と汚泥の削減

①調査及び確認試験

硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズム解明と最適酸化条件の探索は、シャーレや小型酸化促進器を用いた実験と 3 回の工場実態調査により行った。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った。乾燥して酸化が停止した硫化ニッケル汚泥に加 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.2.6-49 は脱水直後の汚泥を示す。全体が く、硫化ニッケル汚泥が生成された。一方、1 ヶ月後の現場に置かれた硫化ニッケル汚泥は図Ⅲ.2.6-50 のように い色をしている。

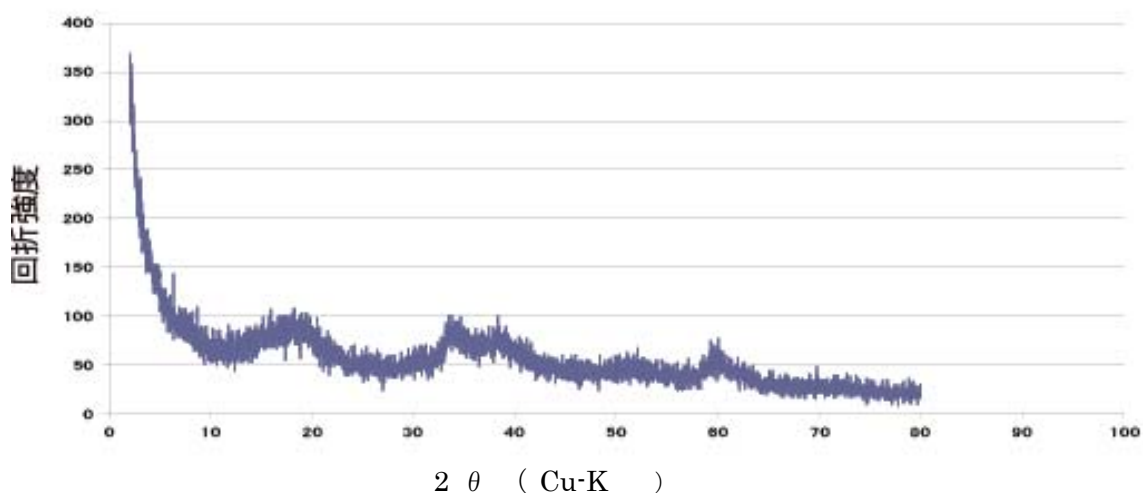


図Ⅲ. 2. 6-49 脱水直後の脱水ケーキ(硫化ニッケル汚泥)

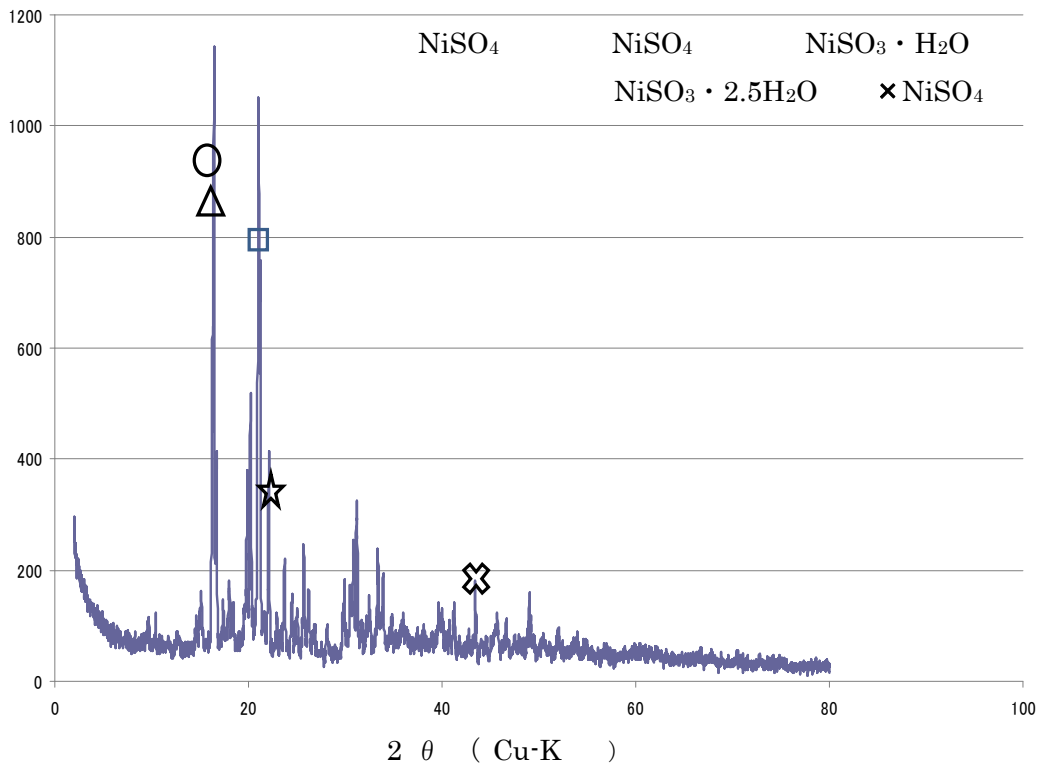


図Ⅲ. 2. 6-50 1ヶ月後

脱水直後の汚泥の X 線回折結果を図Ⅲ. 2. 6-51 に示す。この汚泥は結晶化が進んでおらず、アモルファスな状態であった。また、1 週間後の汚泥の X 線回折結果を図Ⅲ.2.6-52 に示す。結晶化が進行し、亜硫酸ニッケル化していることがわかった。

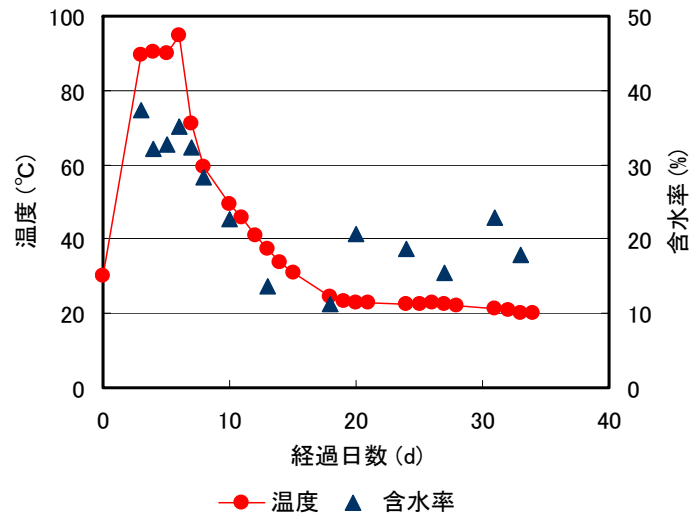


図Ⅲ. 2. 6-51 脱水直後の硫化ニッケル汚泥の X 線回折図

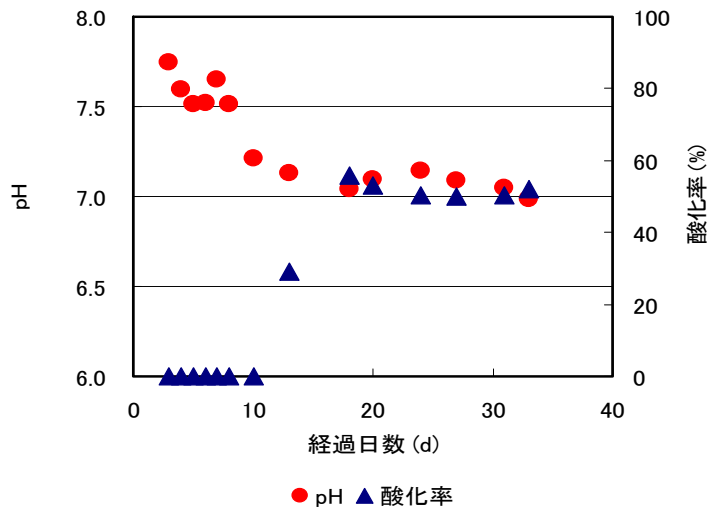


図Ⅲ. 2. 6-52 1週間後の硫化ニッケル汚泥のX線回折図

現場硫化ニッケル汚泥(リパルプ洗浄無し)約 700 kg 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(35 日間)。汚泥温度とその含水率の経時変化を図Ⅲ. 2. 6-53 に示す。同時に、汚泥の酸化率(汚泥 1 から水 100 mL に溶け出すニッケル量 汚泥 1g 中ある全ニッケル量 $\times 100\%$)および汚泥 1 g を 100 mL に溶かした液の pH の経時変化を図Ⅲ. 2. 6-54 に示す。図Ⅲ. 2. 6-53 より、脱水直後の汚泥温度は 30°C程度であるが、4~7 日で 80°Cを越し 15 日後にもとの温度 30°C近くまで戻った。含水率は脱水直後 45%程度であったが発熱と共に下がり、11 日経過後は 10~20%の間で推移した。最初の 10 日目まではかなり発熱していることにより、何らかの酸化反応が起こっていると推定された。図Ⅲ. 2. 6-52 の X 線回折図によると経過 7 日目には一部硫酸ニッケルの存在が認められるが、図Ⅲ. 2. 6-54 の結果をみると、最初の 10 日まで汚泥中のニッケルは水に 溶出せず、14 日目より溶出し始めるので、硫化ニッケル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経由して、水に可溶な硫酸ニッケルになると推定される。

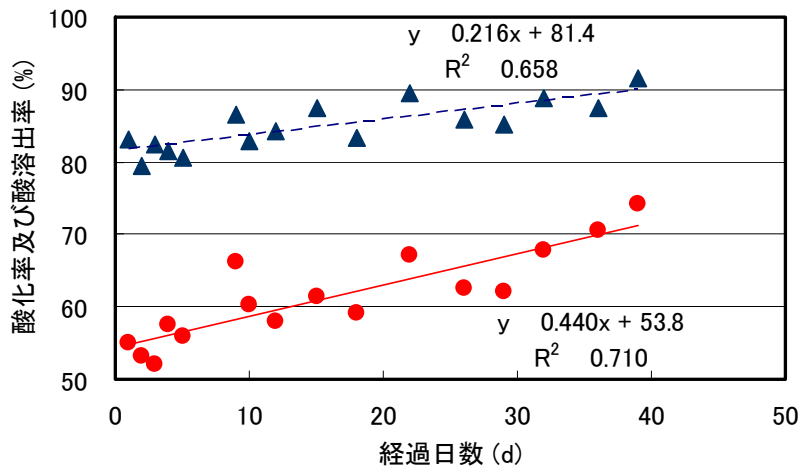


図Ⅲ. 2. 6-53 現場汚泥の温度と含水率の経時変化



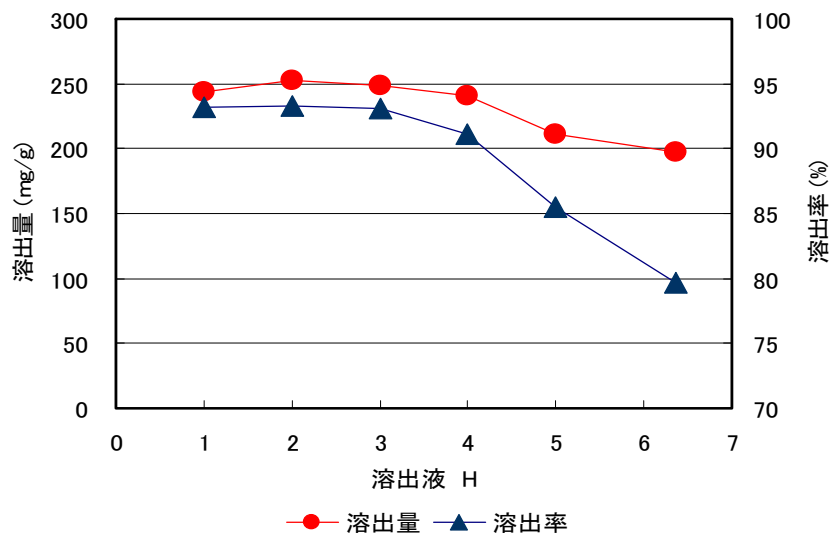
図Ⅲ. 2. 6-54 現場汚泥の酸化率と汚泥 pH の経時変化

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 機能がある小型酸化促進器 (図Ⅱ. 2. 1. 6-2 右側) に入れ、加 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 1 から 0.1 mol/L 塩酸 100 mL に溶け出すニッケル量÷汚泥 1g 中ある全ニッケル量×100%)の経時変化を図Ⅲ. 2. 6-55 に示す。この図より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。次に溶解 pH とニッケル溶出率の関係を図Ⅲ. 2. 6-56 に示す。この図より比較的弱い酸すなわち pH4 以下で酸化済み汚泥から約 90%のニッケルが常温で容易に溶出することが判明した。



● 酸化率 ▲ 酸溶出率 — 線形 (酸化率) - - - 線形 (酸溶出率)

図Ⅲ. 2. 6-55 反応停止現場汚泥の再加湿による酸化率および酸溶解率の経時変化



図Ⅲ. 2. 6-56 各 pH におけるニッケル溶出量・溶出率

②まとめ

- ・硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムに関し、概ね解明できた。
- ・硫化汚泥の最適酸化条件に関しては、ほぼ解明できた。

尚、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合しているので、大規模でも実施できると考えているが、今後、加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し、実装置設計のためのデータを得る必要がある（23年度実施する）。

(2)-3 金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減

①金属水酸化物汚泥の解 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。その結果を表Ⅲ.2.6-3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.2.6-4に示す。

表Ⅲ.2.6-3 金属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 | 0.00 |
| B社 - Cu系 | 69.1 | 0.03 | 0.55 | 3.50 | 0.30 | 0.00 | 7.45 | 0.00 | 3.60 | 22.58 | 0.52 | 2.49 |
| B社 - Ni系 | 74.3 | 0.02 | 0.11 | 0.15 | 0.11 | 0.00 | 0.51 | 0.00 | 38.48 | 0.21 | 0.36 | 0.11 |
| C社 | 61.9 | 0.08 | 5.60 | 0.15 | 1.29 | 0.20 | 1.96 | 0.00 | 1.50 | 3.28 | 0.80 | 0.00 |
| 平均 | 65.4 | 0.21 | 1.58 | 1.11 | 0.63 | 0.11 | 8.67 | 0.08 | 12.80 | 6.52 | 0.43 | 0.65 |

表Ⅲ.2.6-4 金属水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 | Sn |
|-----------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-----|
| A社 | 261 | 0 | 419 | 44.5 | 146 | 4750 | 180.0 | 5443 | 49.8 | 10.7 | 0.0 |
| B社 Cu系 | 0 | 0 | 1900 | 62.2 | 0 | 1073 | 0 | 1071 | 7265 | 249 | 0.0 |
| B社 Ni系 | 4.9 | 11.5 | 49.8 | 66.5 | 4.7 | 263 | 6.6 | 15905 | 76.1 | 166 | 0.0 |
| C社 | 52.9 | 320 | 13785 | 864 | 13.1 | 135 | 0.6 | 1126 | 2105 | 53.7 | 0.0 |
| 平均 | 79.7 | 82.8 | 4038 | 259 | 41 | 1555 | 46.8 | 5886 | 2374 | 120 | 0.0 |

②ガスセンサー硫化物法および水酸化物法組み合わせ技術による有用金属の分離回収

前出の図Ⅱ.2.1.6-3の処理フローに従って、ガスセンサー制御硫化物法と水酸化物法を組み合わせた実験を行った。結果を表Ⅲ.2.6-5に示す。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。純度は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社のサンプルの削減率が25%にとどまったが、他は80%となり目標は達成できた。

表Ⅲ. 2. 6-5 各金属水酸化別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 (%) | 使用薬品 (g/汚泥 重kg) | | | |
|--------|--------|------|--------|------|-----------|-----------------|---------------------|------|------|
| | 回収率 | 純度 | 回収率 | 純度 | | 35%HC | Ca(OH) ₂ | NaHS | 凝結剤 |
| A社 | — | — | 92.3 | 92.6 | 25.4 | 613 | 122 | 112 | 0.44 |
| B社-Ni系 | — | — | 87.2 | 91.9 | 84.5 | 329 | 65 | 333 | 1.16 |
| C社 | 83.3 | 83.2 | 39.1 | 50.5 | 84.7 | 456 | 91 | 46 | 0.19 |
| B社-Cu系 | 89.3 | 94.4 | 35.9 | 51.6 | 81.4 | 339 | 67 | 238 | 0.81 |

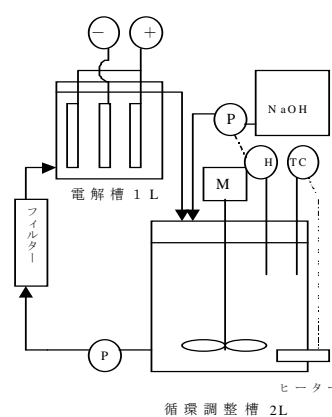
：目標達成

③電解析出による硫酸ニッケルからの金属ニッケル回収

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、低濃度の硫酸を用いて pH2 に制御しながら溶解し、高濃度金属ニッケル液(電解液)を得た。図Ⅲ. 2. 6-57、図Ⅲ. 2. 6-58 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を行い金属ニッケルを回収した。電解析出実験結果を表Ⅲ. 2. 6-6 に示す。表中の1はM社の酸化汚泥から得られた電解液を、陰極材料をチタンで連続 4.25 時間電解析出させたものであるが、析出ニッケルがカールしてきたので析出を止めた。2 は 1 と同様の電解液で電極をニッケル板とし、36 時間連続運転したもの、3 はM社のリパルプ洗浄処理を施したものから作られた電解液をビーカーサイズで電解析出したもので、1 で用いた電解液に硫化剤を添加し、亜鉛除去(完全に沈殿しなかった)を試みた後、ビーカーサイズで電解実験を行った。4 は A 社の酸化汚泥から得られた電解液より電解析出した金属ニッケルである。



図Ⅲ. 2. 6-57 連続電解析出実験装置



図Ⅲ. 2. 6-58 電解析出実験フローシート

表Ⅲ. 2. 6-6 電解析出から得られた金属ニッケル

| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------|---------------------------|---------|---------|---------|-------|
| 実験装置 | | 連続実験装置 | 連続実験装置 | ビーカ実験 | ビーカ実験 |
| 電解サンプル | | M社 | M社 | M社 リパルプ | A社 |
| 条件 | 電流値 (A) | 4.0 | 2.0 | 0.5 | 0.4 |
| | 電流密度 (A/dm ²) | 3 | 1.5 | 1.5 | 1.2 |
| | H | 2.0~2.5 | 2.0~2.5 | 2~3.4 | 4.0 |
| | 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) | | 4.25 | 36 | 5 | 30 |
| 含有率 (%) | Ni | 98.04 | 98.04 | 99.60 | 99.65 |
| | n | 0.94 | 0.54 | 0.39 | 0.33 |
| | P | 1.02 | 0.37 | 0.006 | 0.002 |

以上の結果をまとめると、

- 1) 1Lの電解槽で連続的に電解析出することができた。
- 2) 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できることがわかった。
- 3) 不純物のリンは事前のリパルプ洗浄を十分に行うことにより除去することが可能であり、回収金属ニッケル中のリン濃度を低く抑えることができた。
- 4) 純度 99%以上の金属ニッケルを回収することができ、当初の自主目標は達成できた。

さらに以下の問題点が明らかになった。

- i) 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。
- ii) また、現在使用している電解槽より 15 倍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がわかった。
- iii) 純度向上には亜鉛除去技術の検討が必要である。
- iv) 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。

経済性検討

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（潤金属水酸化物汚泥 1 トン当たり）を算出した。その結果を表Ⅲ. 2. 6-7 に示す。

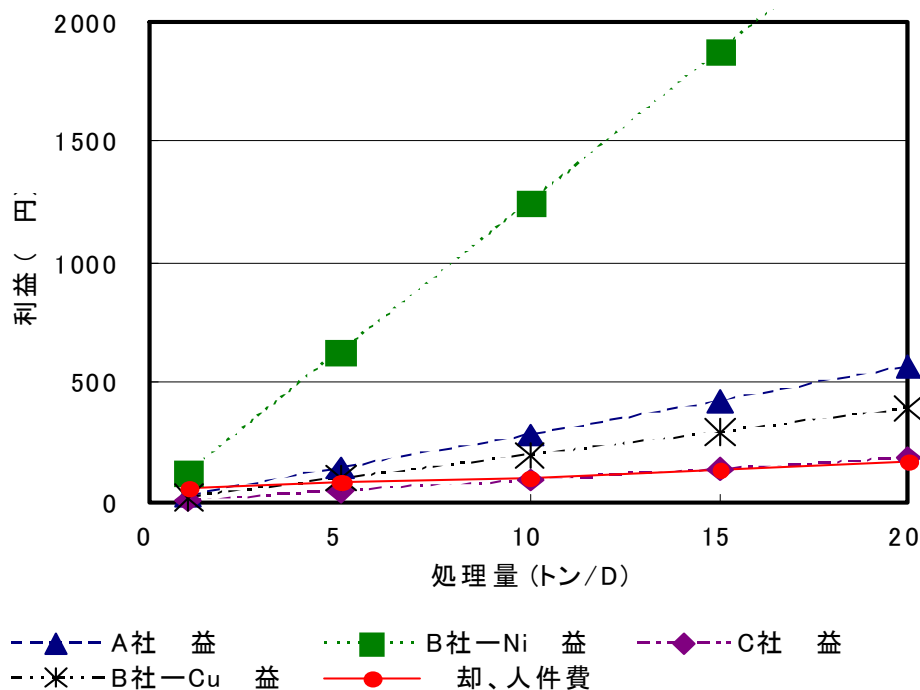
表Ⅲ.2.6-7 処理原単位 (湿潤金属水酸化物汚泥1トン)

| 項目 | | 単価 円/kg | A社 | B社-N系 | C社 | B社-Cu系 | | |
|-----|---------|---------------------|---------------|---------|---------|---------|--------|--------|
| 支出 | 使用薬品費 | 35%HC | 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 総計 円/ト | | 20,182 | 23,150 | 13,298 | 19,010 | |
| | 電力kwh/ト | 解 機 | | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | |
| | | 送液機 | | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | |
| | | 酸溶解 拌機 | | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | |
| | | 反応槽 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 | 0.0 | 0.0 | |
| | | ボウ硝晶析 | | 65.1 | 193.2 | 0.0 | 0.0 | |
| | 総電力量 | Wh/ト | | 181.3 | 509.1 | 14.9 | 14.9 | |
| | 電力費 | 2~5 : 円/ト | 15 円/wh | 2,720 | 7,636 | 224 | 224 | |
| | 総支出 | 円/ト | | 22,902 | 30,786 | 13,521 | 19,189 | |
| | 収入 | 汚泥削減費 | 1 目の単位:円/、2 | 20 | 5,080 | 16,900 | 16,940 | 16,280 |
| | | Ni 売費 | ~5 目までの単位:円/ト | 1610 | 46,760 | 138,851 | 0 | 0 |
| | | Cu 売費 | × 汚泥 | 240 | 0 | 0 | 2,653 | 15,885 |
| 総収入 | | | | 51,840 | 155,751 | 19,593 | 32,165 | |
| 益 | | | 28,938 | 124,965 | 6,072 | 12,977 | | |

原価償却を5年としたときの、汚泥処理量と処理設備償却・人件費および各社の経費を表Ⅲ.2.6-8に示す。

表Ⅲ.2.6-8 設備費と人件費および各社の経費 (右側)

| 処理量 トン/日 | 人件費 | 設備費 | 却費 | 支出 | A社 | B社-Ni系 | C社 | B社-Cu系 |
|-------------|-----|---------|-----|-----|-----|--------|-----|--------|
| | | 円 | | 円 | 円 | | | |
| 1.0 | 20 | 70,000 | 40 | 60 | 28 | 125 | 9 | 19 |
| 5.0 | 20 | 110,000 | 63 | 83 | 140 | 625 | 45 | 96 |
| 10.0 | 20 | 150,000 | 86 | 106 | 280 | 1,250 | 90 | 193 |
| 15.0 | 30 | 190,000 | 109 | 139 | 420 | 1,875 | 135 | 289 |
| 20.0 | 40 | 230,000 | 131 | 171 | 560 | 2,500 | 180 | 385 |



図Ⅲ. 2. 6-59 損益分岐曲線

表Ⅲ. 2. 6-7、表Ⅲ. 2. 6-8 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. 6-59 のようになる。図中、赤の実線以上が、採算が合う。A 社は汚泥削減率が表Ⅲ. 2. 6-5 に示したように 25%と低いにも わらず採算性がよい。

以上により、今回の開発した技術は、総合的にみて採算が合うと考えられる。

2.6.3 有害元素吸着除去技術開発

(1) ほう素吸着剤開発

(1)-1 ほう素吸着メカニズムの解明

(A) 成果の概要

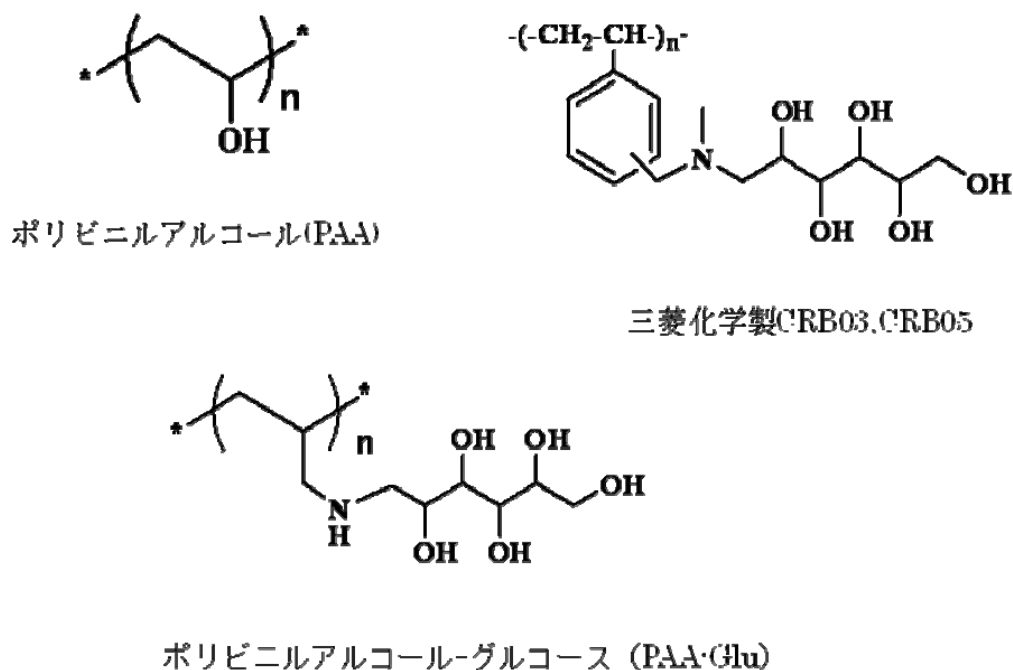
従来材料のほう素吸着量を 3 倍以上上回る吸着性能を持つ吸着剤の開発には、まず吸着メカニズムを解明し、従来材料の問題点を明らかにした上で新たな吸着剤を設計することが必要であると考えられた。市販されている種々の吸着剤および我々の合成した吸着剤を用いて得られた吸着等温線の比較から吸着メカニズムを解明し、求められる新規吸着剤の設計指針を得ることができた。

(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 \cdot -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. 6-60 に示す。



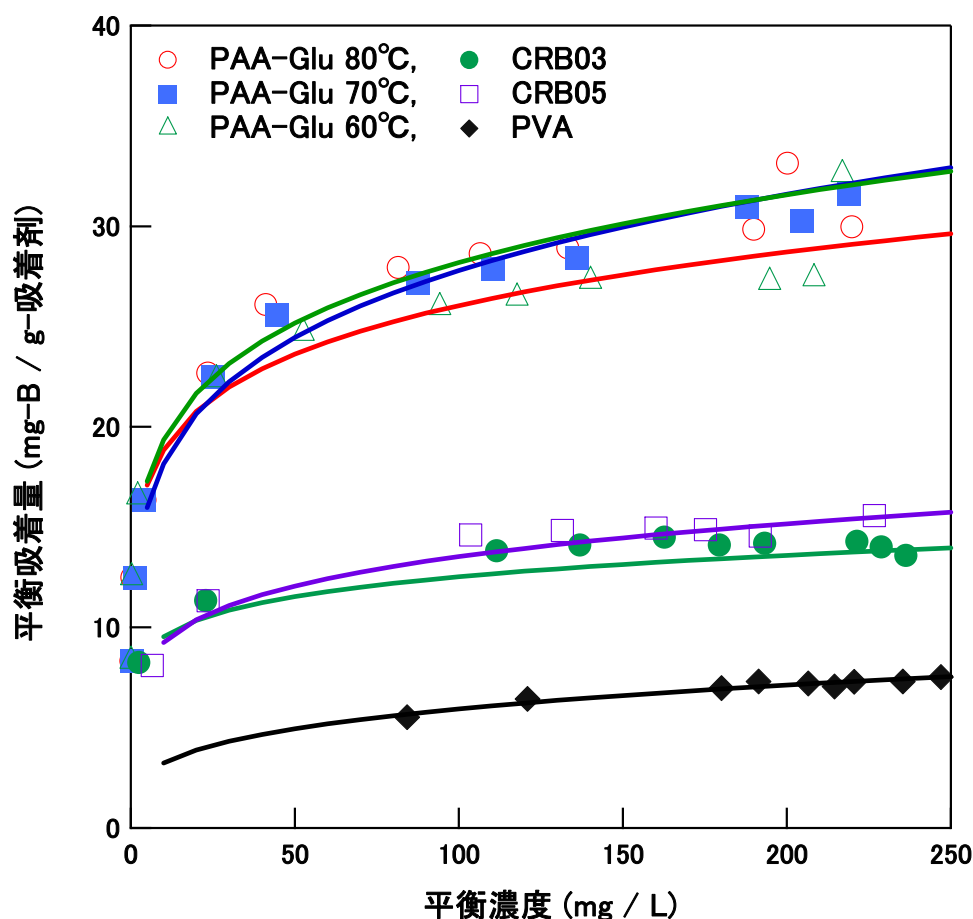
図Ⅲ. 2. 6-60 ほう素吸着実験に用いた各種吸着剤

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 -D-グルコースとジメチルアミンボランを添加し、元的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. 6-61 に、それぞれの吸着材の吸着等温線を、表Ⅲ. 2. 6-9 にほう素吸着量と ASA の比較を示した。



図Ⅲ. 2. 6-61 各種吸着剤によるほう素吸着等温線

表Ⅲ. 2. 6-9 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. 6-9 のほう素吸着量、ASA 値、および図Ⅲ. 2. 6-61 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。

(1)-2 ほう素吸着剤の開発

(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℃ 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. 6-62 に示す。

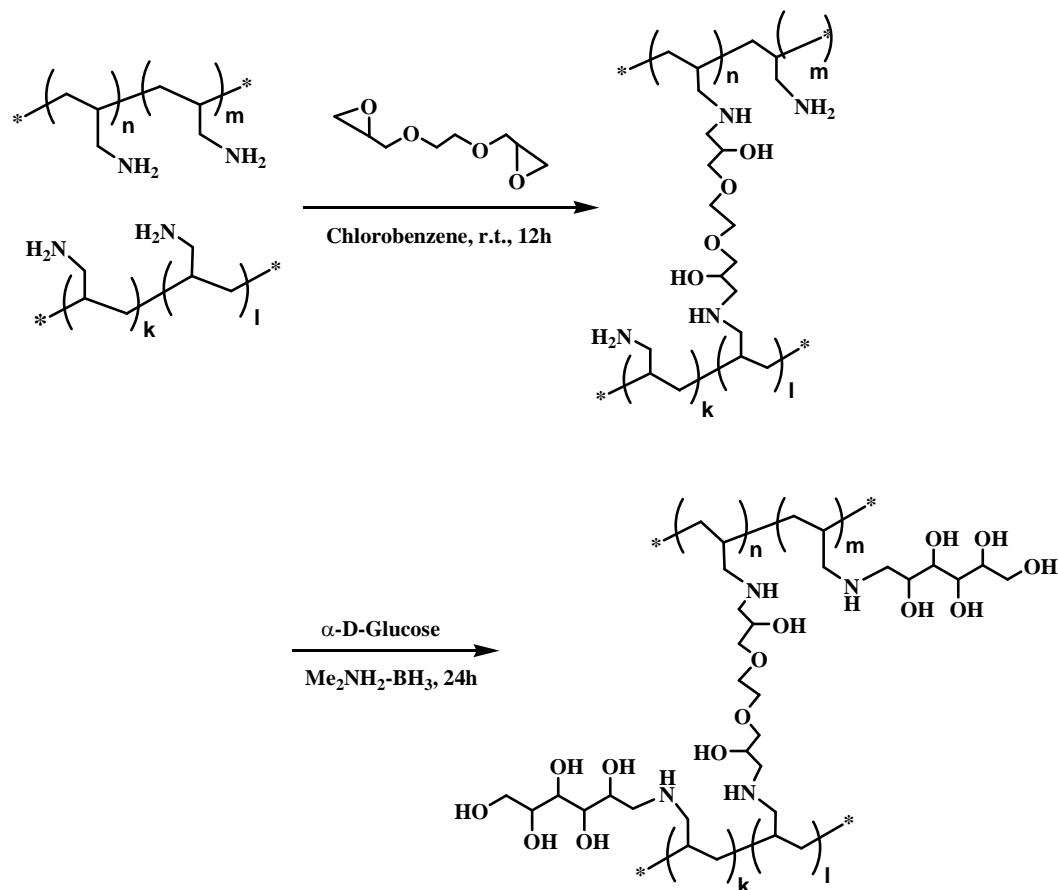
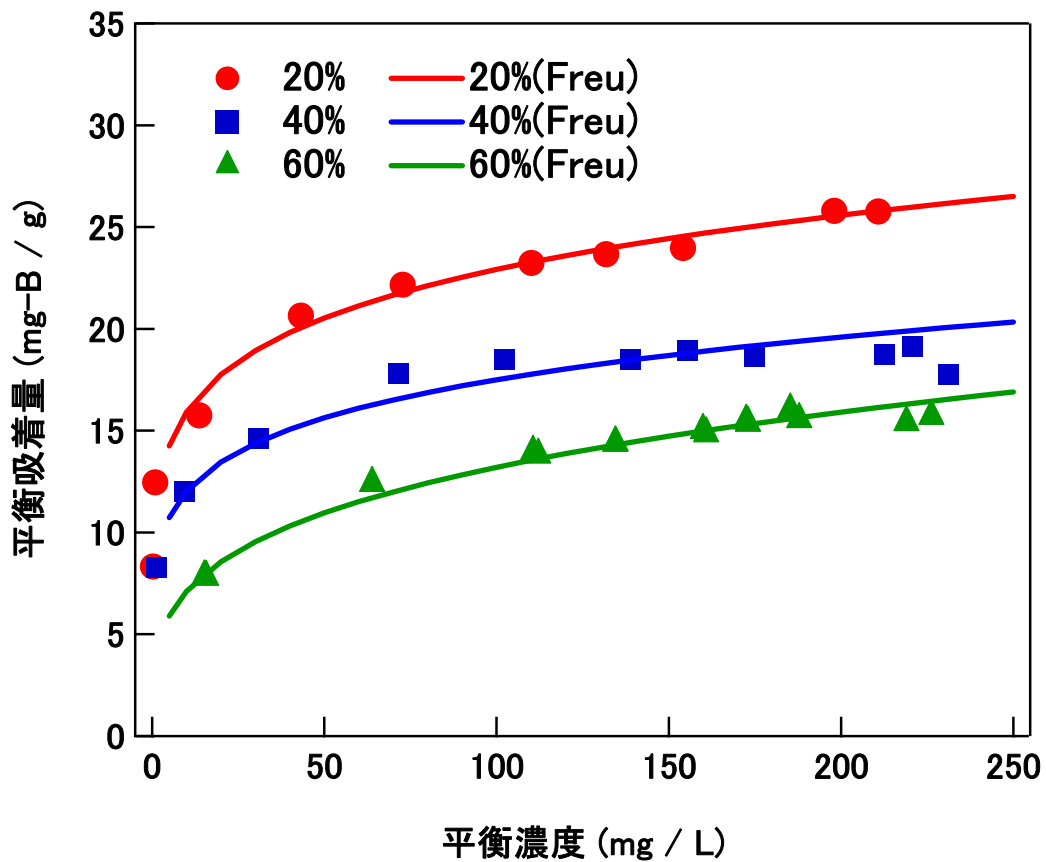


図 III. 2. 6-62 PAA の架橋反応とグルコースの導入反応

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. 6-63 および表 III. 2. 6-10 に、EGDE による架橋度の影響を示した。



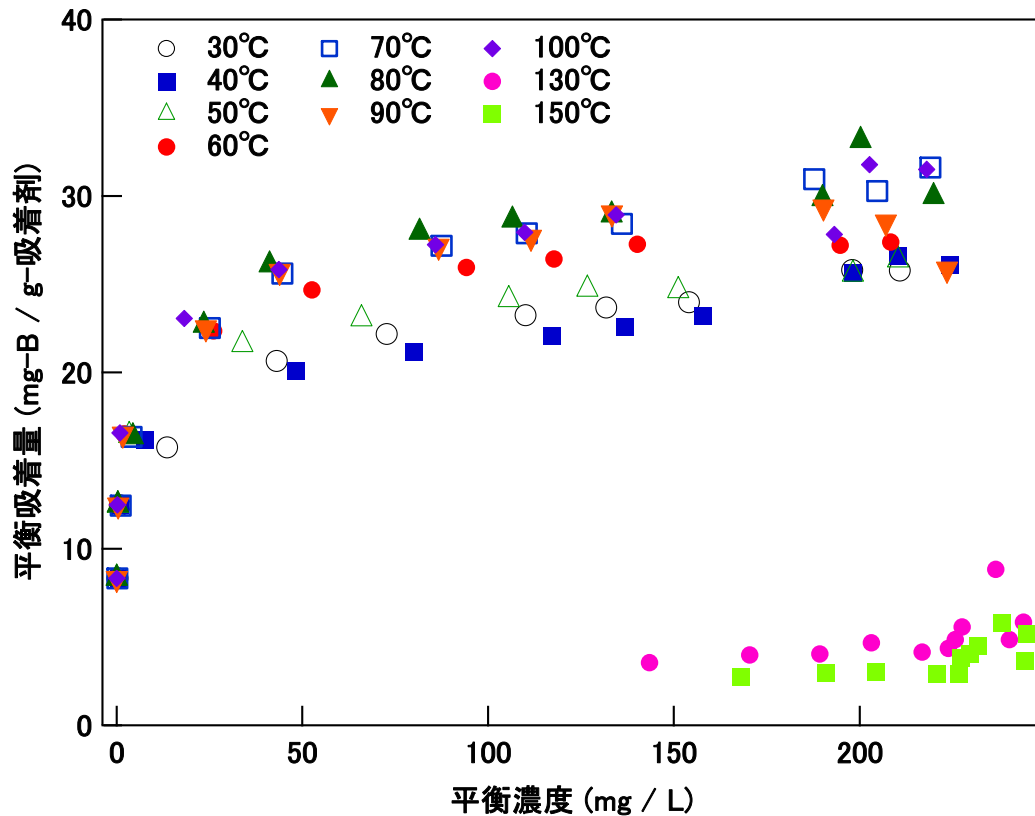
図Ⅲ. 2. 6-63 EGDEによる架橋度がほう素吸着量に及ぼす影響

表Ⅲ. 2. 6-10 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. 6-64 および表Ⅲ. 2. 6-11 に示した。



図Ⅲ. 2. 6-64 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. 6-11 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。

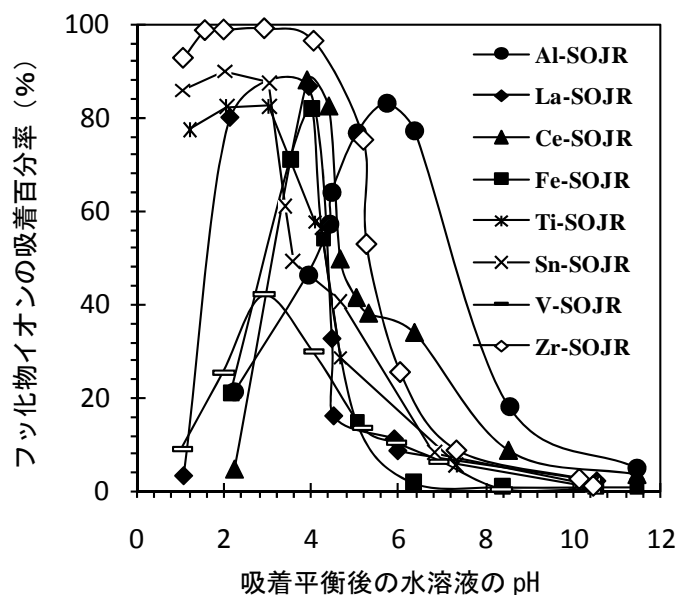
また、グルコース導入温度 60-100℃において、ほう素吸着量は 30mg-B/g 以上（最大 33mg-B/L-吸着剤）を示している。グルコース導入温度が 80℃の場合には密度が 0.77 であったことから、単位体積あたりのほう素吸着量は 25g-B/L-吸着剤に達し、従来の 3 倍の吸着量（15g-B/L-吸着剤）という目標値を達成した。更に 60-80℃において ASA は、今回合成した吸着剤のなかで最高となる 35%以上を示した。以上より、PAA-Glu の最適なグルコース導入温度は、60-80℃であることがわかった。

(2)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)-1 フッ化物イオンの吸着に及ぼす pH の効果と吸着機構

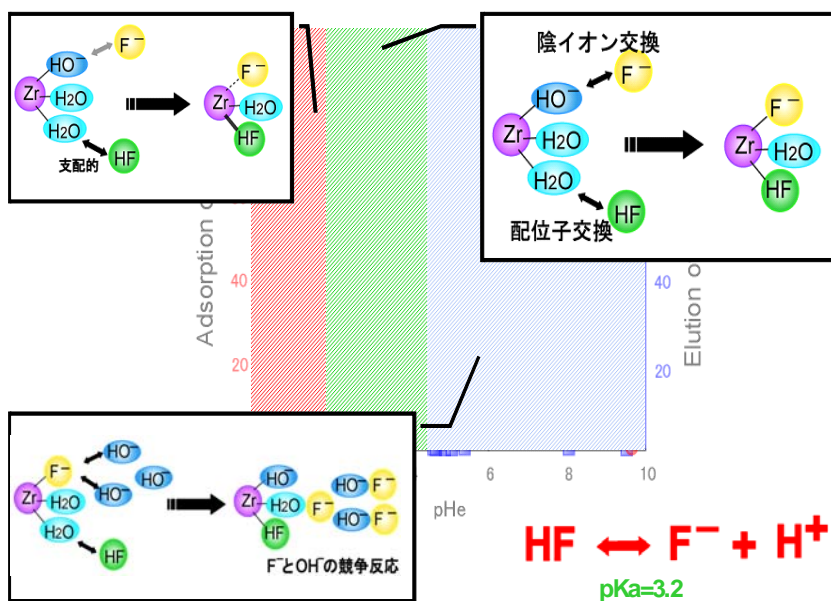
図Ⅲ. 2. 6-65 に様々な多価金属イオンを吸着・担持させた吸着剤によるフッ化物イオンの吸着に及ぼす pH の効果を示す。担持金属によりフッ化物イオンの吸着が起こる pH 領域がかなり変わることがわかる。すなわち最も優れた吸着を示すジルコニウム(IV)担持のものでは pH=2-4 において最大の吸着を示し、4 以上の pH になると吸着は急激に減少する。すなわちジルコニウム(IV)担持のものを用いる場合には水溶液の pH を 2~4 程度に調整して吸着を行い、しかる後に pH>10 程度の水溶液を用いて振り混ぜることにより溶離・濃縮が達成できる。また pH を 1 以下にすると担持したジルコニウム(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)を担持したものでは 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. 6-65 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. 6-66 のような吸着機構によるものと考えられる。

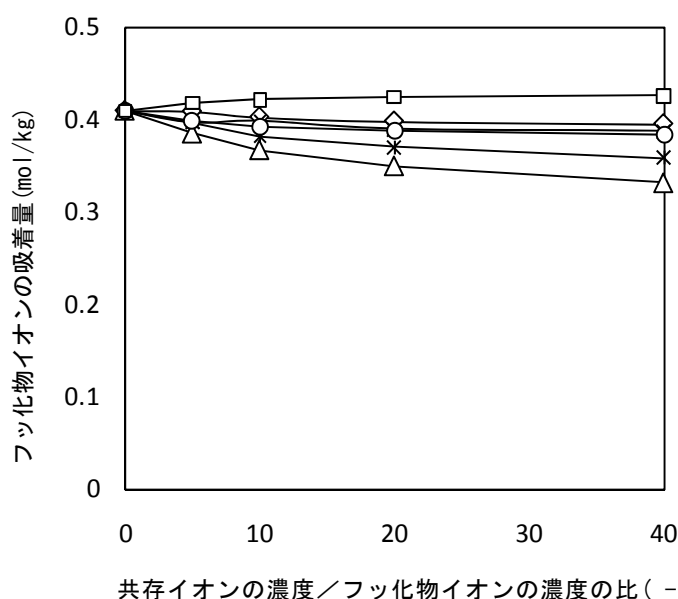


図Ⅲ. 2. 6-66 ジルコニウム(Ⅳ)を吸着・担持した吸着剤によるフッ化物イオンの吸着機構

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)-2 吸着に及ぼす他の共存イオンの影響

図Ⅲ. 2. 6-67 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

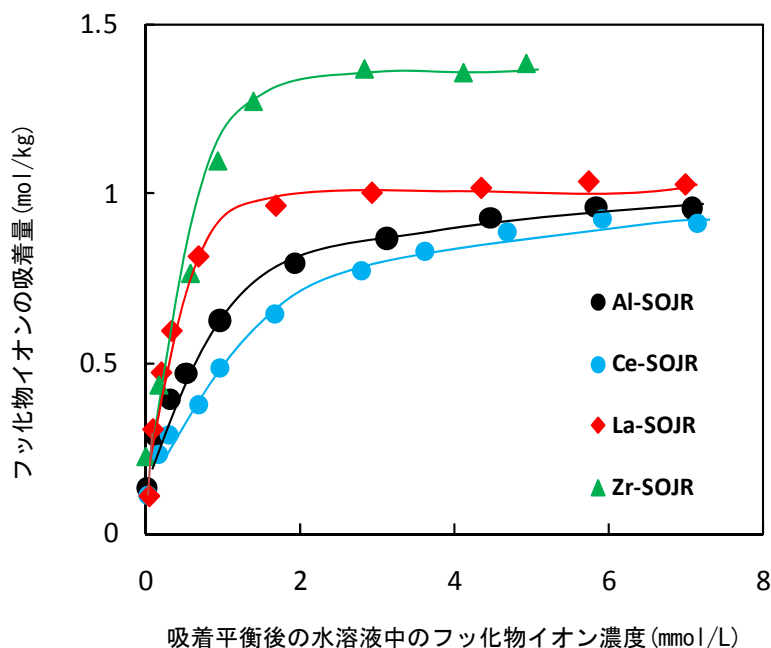
図Ⅲ. 2. 6-67 アルミニウム(Ⅲ)を担持した吸着剤により他のイオンが過剰濃度で共存する水溶液からフッ化物イオンの吸着を行った場合のフッ化物イオンの吸着量と共存イオンの濃度との関係

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)-3 フッ化物イオンの吸着等温線

図Ⅲ. 2. 6-68 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℃におけるフッ化物イオンの吸着等温線を示す。



図Ⅲ. 2. 6-68 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℃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℃ 〕

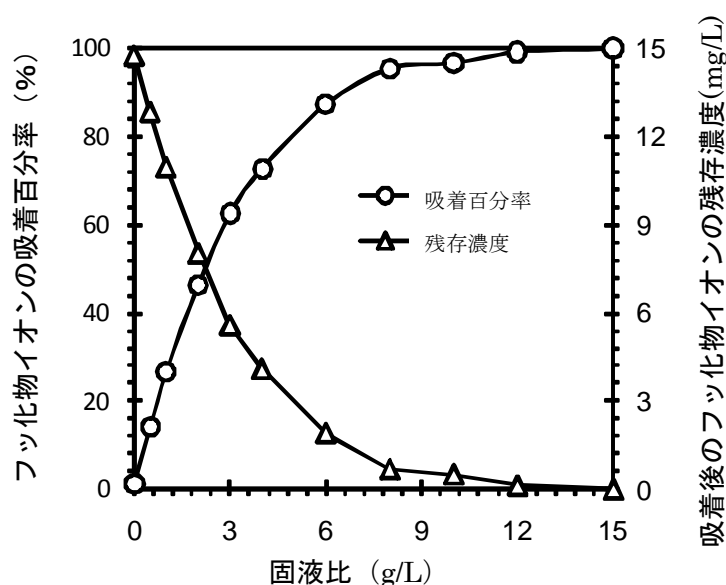
いずれの場合もフッ化物イオンの濃度の低い領域においては、吸着量はフッ化物イオンの濃度と共に増加するが、過会濃度領域になるとある一定値に漸近するという Langmuir 型の吸着を示す。この一定値より各担持金属イオンについての飽和吸着量の値を求めた。それらの値のいくつかを表Ⅲ. 2. 6-12 に示す。ジルコニウム(Ⅳ)を担持したものが 1.25 mol/kg (= 23.8 g/kg)と最も高く、それ以外の金属イオン担持のものではやや小さくなる。しかしそれでも約 1 mol/kg (= 19 g/kg)程度の値は保持されている。この程度の差異であれば先に述べたように最適 pH が 2~4 とかなり低い 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. 6-12 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 |

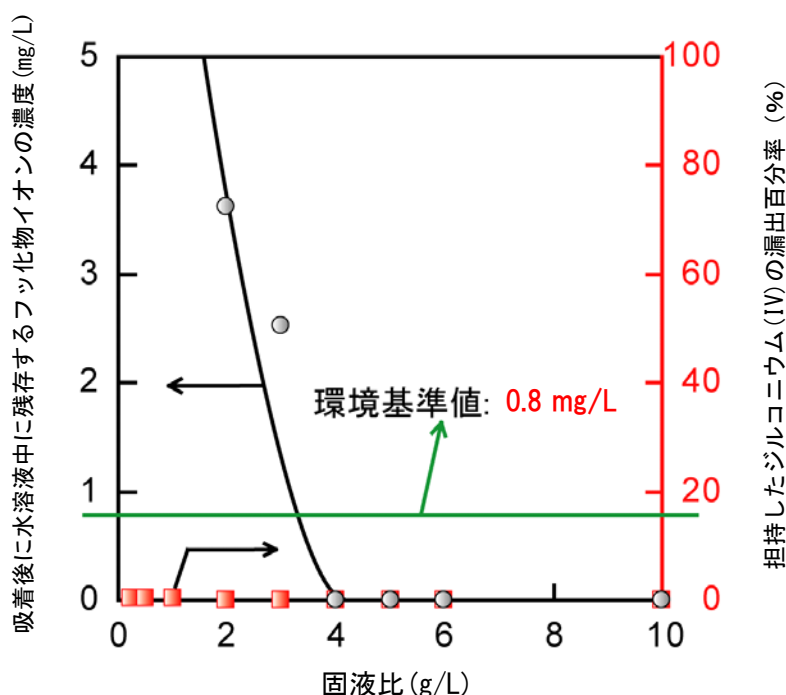
(2)-4 フッ化物イオンの濃度の低減に必要な吸着剤の添加量

図Ⅲ. 2. 6-69 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. 6-69 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. 6-70 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。

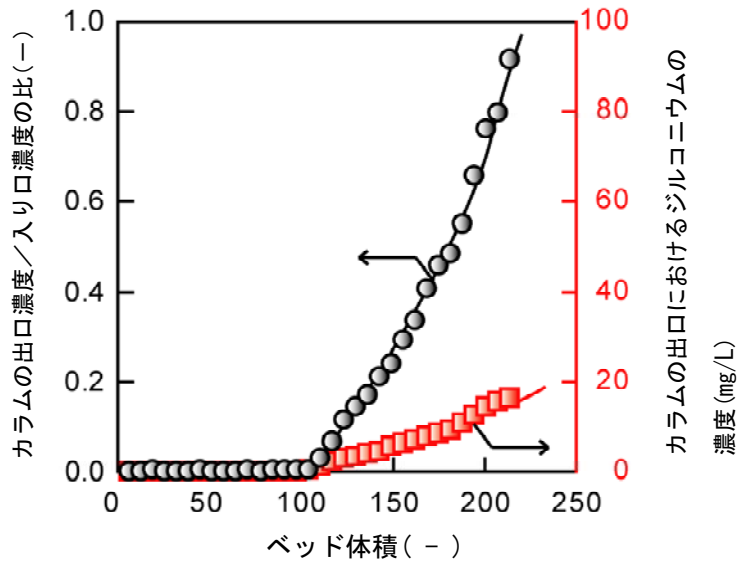


図Ⅲ. 2. 6-70 ジルコニウム(Ⅳ)を担持した吸着剤を用いて 5 mg/L 程度のフッ化物イオンを含む実際のメッキ廃液からの吸着・除去を行った場合のフッ化物イオンの吸着百分率ならびに吸着後に水溶液中に残存しているフッ化物イオンの濃度と固液比の関係

(2)-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. 6-71 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。

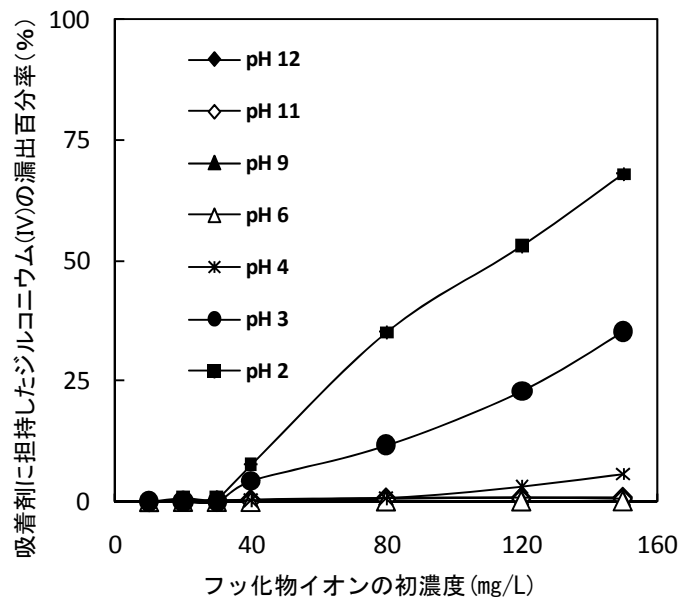
これはカラム中においてフッ化物イオンが濃縮され、この高濃度のフッ化物イオンが吸着・担持されていたジルコニウム(Ⅳ)を溶出させたと考えられる。そこで様々な条件における吸着剤からのジルコニウム(Ⅳ)の漏出について詳細に検討した。



図Ⅲ.2.6-71 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

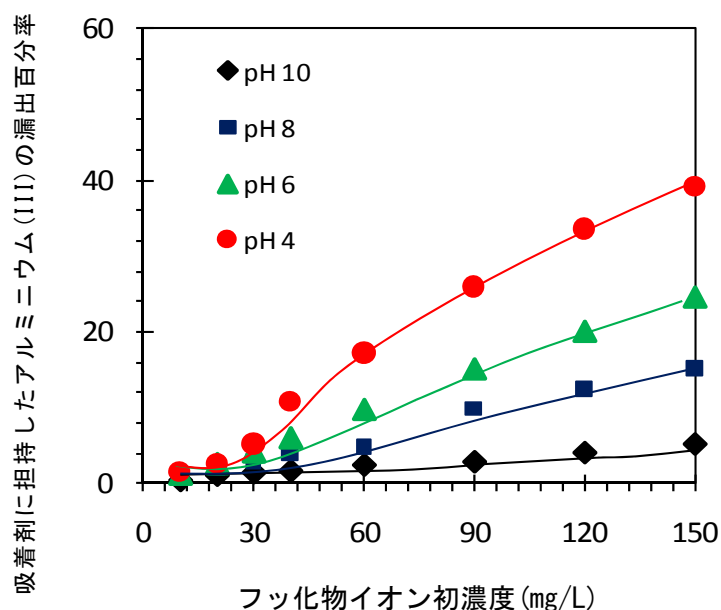
図Ⅲ.2.6-72 に様々な pH における吸着剤に担持したジルコニウム(IV)の漏出百分率とフッ化物イオンの濃度との関係を示す。フッ化物イオンの吸着が最大となる pH=2 および 3 においてフッ化物イオンの初濃度が 30~40 mg/L 以上の濃度領域で著しい漏出が起こることが分かる。しかし pH>6 では漏出は無視できる。



図Ⅲ.2.6-72 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. 6-73 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。

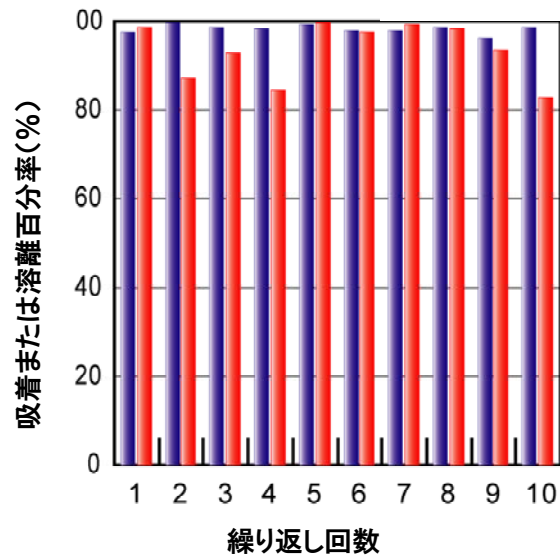


図Ⅲ. 2. 6-73 様々な pH におけるアルミニウム (Ⅲ) の漏出に及ぼすフッ化物イオンの濃度の影響

〔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. 6-74 に示す。10 回繰り返し行っ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. 6-74 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

2.6.4 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ている。

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。

(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。

(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可能性

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.2.6-13) 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。

非公開部分あり

表Ⅲ.2.6-13 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。 | 非公開 |

2.6.4.1.2 新抽出装置による金属回収技術

(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。

(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。

(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。

(5) 成果の最終目標達成可能性

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、これら工程で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. 6-14 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ー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。 |

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、酸化分解後に処理液中に残る、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

特許出願は、既存技術と関連する方法の特許になるため、公開後の占有が困難になることが予想される。そこで、公開を避けるためノウハウとして登録すべく準備中である。

(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、発表する予定である。

(5) 成果の最終目標達成可能性

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、結果として汚泥フェ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、大幅な省エネが必要になるが、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によって達成できるものと考えている。

表Ⅲ. 2. 6-15 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 硫化物沈殿法を用いた汚泥削減・金属回収除去技術開発

(1) 目標の達成度

継続研究の「アルカリ性領域で硫化水素ガスセンサー制御硫化物法が適用できるシステム」の無電解ニッケルめっき実廃液への適用に関しては目標を達成できた。「金属水酸化物汚泥からの有用金属回収と汚泥の削減」に関しては、硫化ニッケル汚泥の酸化メカニズムに関してはほぼ解明でき、最適酸化条件に関しても明らかにでき、当初目標は達成された。有用金属の回収率およびその純度は目標値の80%以上に関しては、達成できた。しかしながら、汚泥の削減率80%以上に関しては鉄含有率が非常に高い汚泥に関しては達成できなかった。

「連続電解析出実験」に関しては小型試験器で行い、99%以上の純度のニッケルが

得られた点では目標は達成できたが、析出ニッケル被膜がカールしやすく、電極材料、形状、電解装置に関しては専門会社の協力を得て中規模装置での検討が必要がわかり、課題が残った。

(2) 成果の意義

今回の研究は、最近開発された「ガスセンサー制御硫化物法」と従来法の「水酸化物法」を組み合わせるもので、有用金属（ニッケルや銅など）を低コストで、安全に分離回収することができた。さらに、硫化ニッケル汚泥に関してはエネルギー消費の少ない方法で純度の高い金属ニッケルを得ることができた。金属資源が枯渇・高騰し、国際的な資源争奪戦が起こる中、鉍物資源はないが、循環使用すればかなりの金属資源を抱えている日本にとって、エネルギー消費の少なく、採算性がある金属廃水／汚泥からの金属回収・リサイクル技術が求められており、この技術が実用化されれば金属リサイクル、汚泥発生量削減と省エネルギーに寄与することを確信している。

(3) 知的財産権等の取得

「硫化ニッケル汚泥より金属ニッケルを回収する方法」に関して特許 1 件出願済み。

(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した。また、「神奈川県産業技術センター 都市フォーラム」および「23年度資源・素材関係協同秋季大会」にも発表する予定である。さらに、PRTR に載っているニッケル排出事業者に対する営業活動等を通して、成果の普及に努める。

(5) 成果の最終目標達成可能性

今回の研究では4種類の金属水酸化物汚泥に関して実験を行ったが、ニッケル含有ステンレス酸洗汚泥は鉄含有率が24%もあり、汚泥削減率は悪く25.4%で4種類の平均汚泥削減率は69%、この汚泥を除く3種類のめっき汚泥に関しては80%を越え、平均値が83.5%で、汚泥削減率の目標は達成できた。前者の汚泥に関しては鉄汚泥を廃棄するのではなく、鉄原料としての再利用の検討が必要である。汚泥の処理・処分に要するエネルギーの大半が汚泥の脱水と運搬にかかるエネルギーであるため、汚泥発生量が1/5以下になれば、それに係わるエネルギーも1/5になると考えられる。したがって、効率的に安定的に有用金属を回収できるシステムの確立により、目標達成の可能性はありと考える。

表Ⅲ. 2. 6-16 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 |
|---|---|---|---|
| 金属水酸化物汚泥より有用金属を回収して汚泥発生量を80%以上削減し、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。 | ①ガスセンサー硫化物法と水酸化物法の組み合わせ技術で Cu、Ni などを分離回収 ②硫化 Ni 汚泥→空気酸化→硫酸 Ni→電解析出→金属 Ni | ①工業規模での空気酸化実験を行い、大規模でも実施出来ることを確認 ②電解析出時の Ni 被膜の内部応力対策 ③副産物鉄汚泥の利用の検討 | ①大型空気酸化器による現場実験 ②電極メーカー、電解析出装置メーカーの協力のもと中規模装置による実験 ③鉄汚泥利用先の調査 |

2.6.4.3 有害元素吸着除去技術開発

2.6.4.3.1 ほう素吸着剤開発

(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。

(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、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。

(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可能性

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。

表Ⅲ. 2. 6-17 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

目標であるフッ化物イオンの吸着処理後の濃度を我が国の環境基準値である 0.8 mg/L 以下に低減するという当初の目標はバッチ実験では達成できた。今後は大量の水の処理が可能な連続式吸着装置の開発が新たな目標となる。また達成されたのは吸着の pH が 6 以下の弱酸性の液であり、pH~7 程度の中性の水溶液からの直接除去という要望もある。吸着剤の開発に当たってはこの点が今後の目標となる。

(2) 成果の意義

バイオマス廃棄物であるミカン搾汁残渣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る見通しができた。これまで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に焦点を当てた研究例はない。本研究はこの点に焦点を当てた最初の研究である。

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。本吸着システムが支障なく稼働すれば広い応用が期待できる。

(3) 知的財産権等の取得

連続式吸着装置、または pH~7 程度の中性の水溶液からもフッ化物イオンの吸着が可能な吸着剤の開発に関して一定の目途がつけば特許の出願を行う。

(4) 成果の普及

フッ素ならびに 4 フッ化ホウ素の吸着・除去に関しての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 4 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と接触を試みている。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う。

(5) 成果の最終目標達成可能性

フッ素の排水基準 8mg/L を達成できる技術として、通常アルミニウム凝沈が適用されているが、本技術では、凝集した水酸化アルミニウムのフロックにフッ素を吸着させることで除去するため、含水率の大きな多量の汚泥が発生する。アルミニウム凝沈において、凝集槽の攪拌機や薬液注入ポンプ、汚泥引抜きポンプなどの機器が消費するエネルギーは、発生した汚泥の脱水処理や、脱水ケーキの運搬（焼却まで行う場合は重油も使用）などのエネルギーに比べると、無視できるほど小さいため、汚泥量の削減に比例して消費エネルギーが削減されると考えられる。

一方、吸着法は吸着と溶離を繰り返す操作であり、溶離後のフッ素を有効利用するシステムができれば、発生する汚泥状の固形物は廃吸着剤のみとなる。本吸着剤は、複数回繰り返し使用することを前提としているため、廃棄物は極めてわずかとなる。また、吸着と溶離操作に係るエネルギーは前記凝集沈殿処理と大差がないため、プロセス全体で消費されるエネルギーを 80%削減という目標に対しては、開発した吸着剤を用いた安定性・信頼性のあるシステムを確立することにより、十分達成可能である。目標を達成すべく、表Ⅲ.2.6-14 に示すような課題を解決し、システムの確立を目指す。

表Ⅲ. 2. 6-18 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 |
|--|--|-----------------------------|-------------------------------|
| フッ素含有排水の処理における汚泥発生量を削減し、汚泥処理・処分エネルギーをプロセス全体として 80%削減 | 吸着攪拌槽と濾過槽が連結し、濾過槽に蓄積された吸着剤が洗浄、溶離の後、吸着攪拌槽に移行できる装置を開発する。 | 吸着剤の吸着攪拌槽から濾過槽へのスムーズな移行。 | 連続吸着装置を様々な条件下で操作して最適な条件を見出す。 |
| | レアアース金属を吸着・担持した吸着剤を用いて吸着・溶離挙動の試験を行う。 | pH～7 程度で吸着が最大となるレアアース金属の探索。 | 様々なレアアース金属を担持した吸着剤の吸着挙動を解明する。 |

以上 6 項目の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. 6-19 に示す。

表Ⅲ. 2. 6-19 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 | 3 件 | 0 件 | 10 件 |
| H23FY | 0 件 | 0 件 | 0 件 | 2 件 | 0 件 | 2 件 |

* Patent Cooperation Treaty : 特許協力条約

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 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。ジオキサンを溶媒として使用しているか、製造工程でジオキサンが複製することが理由として挙げられる。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

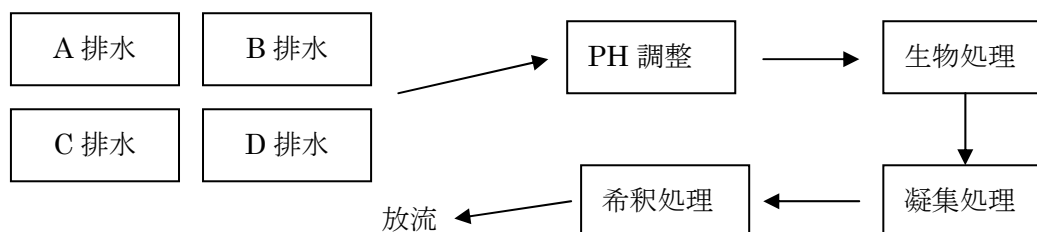
ジオキサンの処理について調査した。その結果、生物処理、活性炭処理、沈澱処理では困難で、オゾン処理、AOP処理が効率よく分解できることがわかったので、オゾン処理、AOP処理を行った。

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。



図Ⅲ. 2. 7-1 排水処理フロー

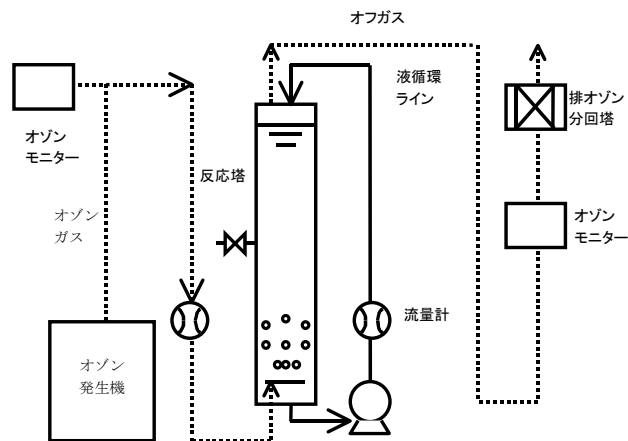
表Ⅲ. 2. 7-2 各処理水の水質

| サンプル | ジオキサン濃度 ①[mg/L] | 排水量 [m3/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 | 401 | 250 | 100 | 1,700 | 0.2 |
| 生物処理水 | 719 | | 180 | 270 | 2.7 |
| 凝集処理水 | 692 | | 173 | 250 | 2.8 |
| 希釈処理水 | 112 | 1500 | 168 | 44 | 2.5 |

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。

(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。実排水の水質を表 1 に示す。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った。促進酸化処理の場合は水循環ラインに H₂O₂ を注入した。サンプル水を所定の試験時間で採取し、1,4-ジオキサンの濃度を分析した。



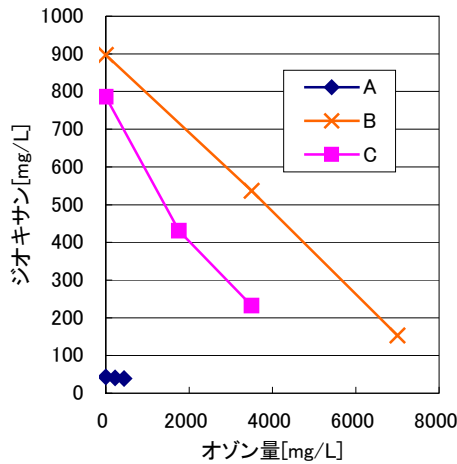
図Ⅲ. 2. 7-2 試験装置

(3)分析手法

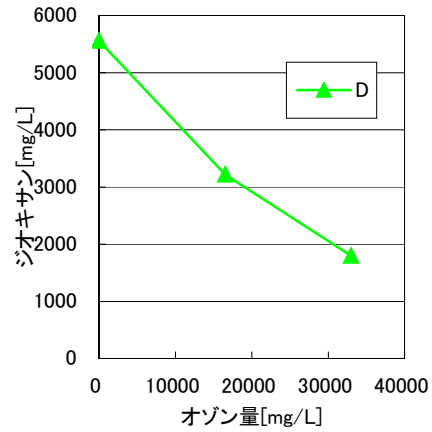
1,4-ジオキサン濃度についてはGC-MS法、CODはJIS K0102の100℃における過マンガン酸カリウム法、TOCは炭素燃焼式法、BODは微生物電極法、オゾン濃度は紫外光吸収式法で測定を行った。

(4)最適オゾンポイント試験結果

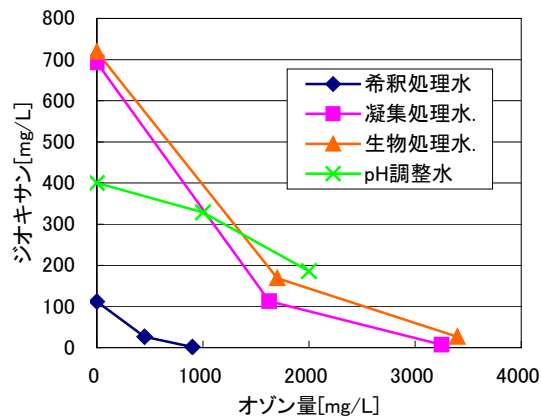
A~D排水の処理結果を図Ⅲ.2.7-3,4に示す。表Ⅲ.2.7-2のジオキサン/COD>10のC,D排水はA,B排水より効率よくジオキサンが低減され、ジオキサン/オゾン=8となった。総合処理排水の処理結果を図Ⅲ.2.7-5に示す。生物処理、凝集処理が効率よくジオキサンが低減され、ジオキサン/オゾン=4となった。以上より、オゾン処理の前処理には生物処理がよく、凝集処理、希釈処理は効果がないことがわかった。



図Ⅲ.2.7-3 処理結果 A~C 排水



図Ⅲ.2.7-4 処理結果 D 排水

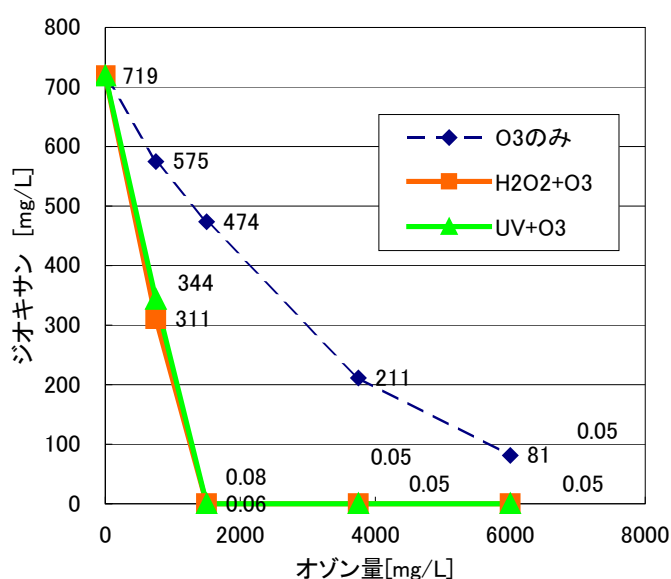


図Ⅲ.2.7-5 処理結果 総合排水

(5) 処理方法の検討

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、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。



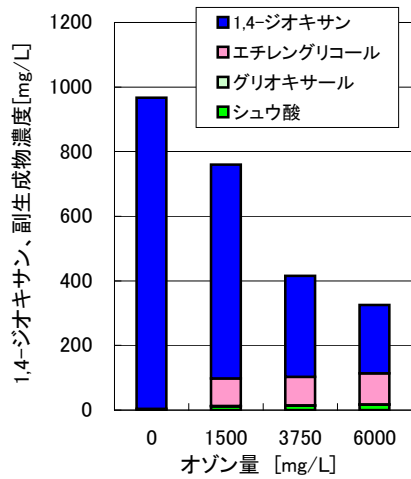
図Ⅲ.2.7-6 オゾン、AOP処理結果

(6) 処理水の水質について

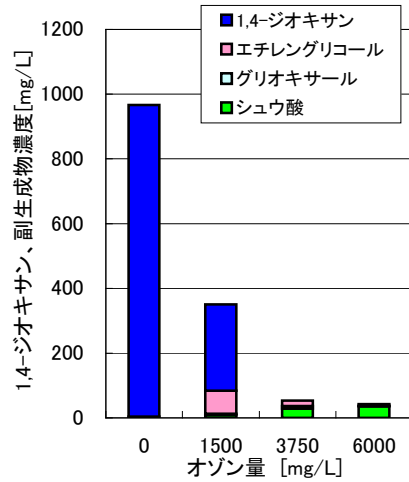
AOP処理水、オゾン処理水において、副生成物に推定されるエチレングリコール、グリオキサル、ギ酸を測定した(図Ⅲ.2.7-7,8)。オゾン単独処理では、エチレングリコールの副生が多く見られ、COD、BODがゆっくりと上昇した(図Ⅲ.2.7-9~11)。TOCは最初から停滞していた。一方、AOP処理は、エチレングリコール、グリオキサル、ギ酸の生成がほぼ同時に生成し、COD、BODは一旦上昇し、その後急激に低減した。TOCも低減した。

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ない。一方AOP処理は、エチレングリコール、グリオキサル、ギ酸を経由し、最終的には CO_2 となっていくので、TOCが低減する。

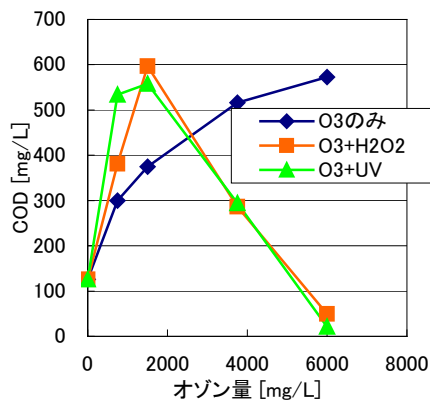
上昇した COD、BOD は河川放流の規制対象になるので、AOP処理中に上昇した場合、後段に生物処理をつなげればオゾン量を節約できる。前項の結果も合わせて最適な処理は、生物処理+AOP処理+生物処理となる。



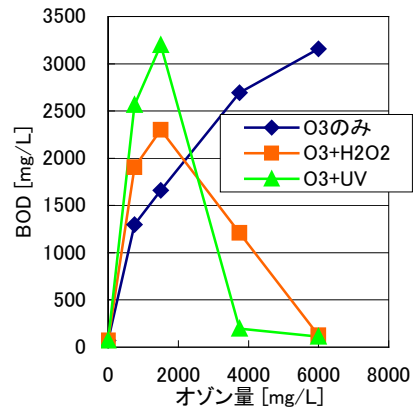
図Ⅲ. 2. 7-7 副生成物の挙動 (オゾン処理)



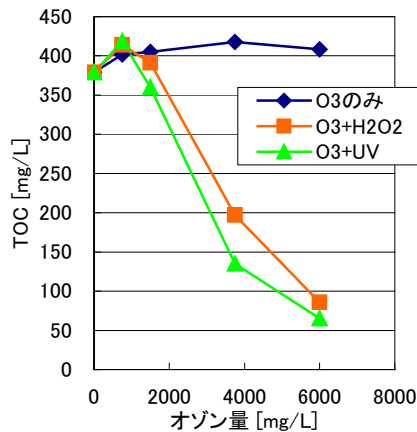
図Ⅲ. 2. 7-8 副生成物の挙動 (AOP処理)



図Ⅲ. 2. 7-9 CODの挙動



図Ⅲ. 2. 7-10 BODの挙動



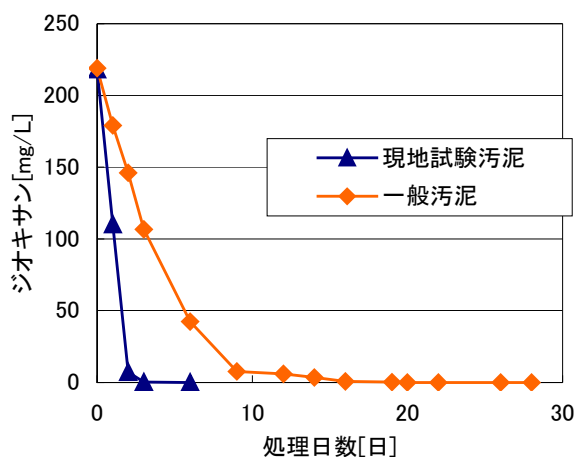
図Ⅲ. 2. 7-11 TOCの挙動

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)

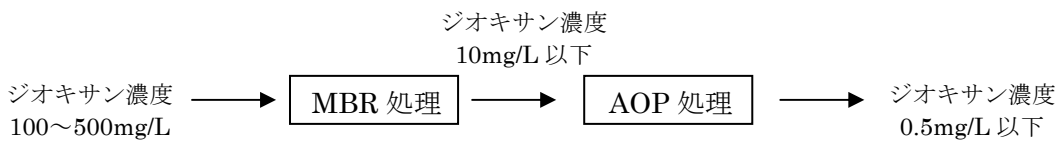
もし汚泥による吸着であれば、1ヶ月以上連続運転を行うと、ジオキサンが吸着しきれなくなる。吸着は考えにくい。汚泥による分解が有力と考えられるが、確認のため試験を行った。汚泥をホモジナイザーで分解してTOCが上昇。汚泥中の有機固形物を砕いて、有機物が可溶化していることをTOCで確かめた(表Ⅲ. 2. 7-3)。その後、SSを取り除いて溶液内のジオキサン濃度を分析した。ジオキサンが上昇しないことから、汚泥の中にジオキサンは入っていないことがわかり、ジオキサンは汚泥に吸着されていないことがわかった。

表Ⅲ. 2. 7-3 汚泥中のジオキサン濃度

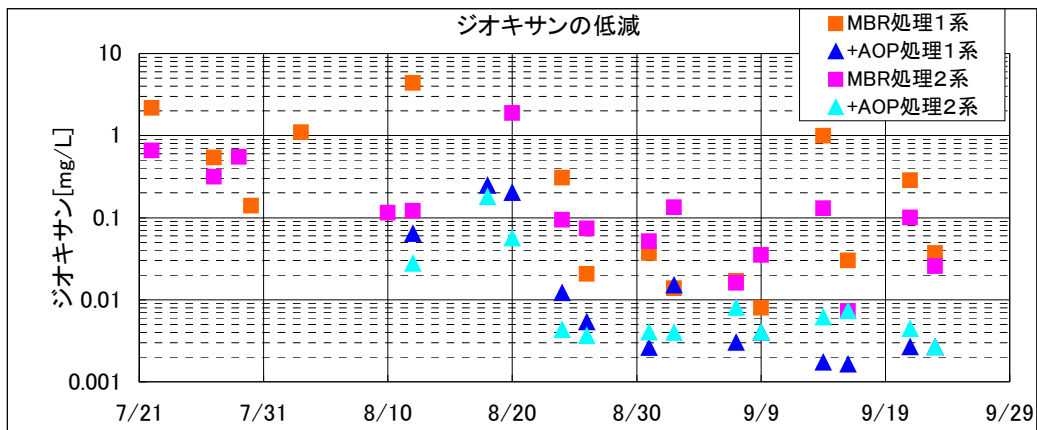
| 処理時間 [min] | TOC [mg/L] | 汚泥内のジオキサン濃度 [mg/L] |
|------------|------------|--------------------|
| 0 | 46 | 0.00065 |
| 10 | 53 | 0.00065 |
| 15 | 176 | 0.00064 |

非公開部分あり

(7) 生物+AOP 処理におけるジオキサン低減の確認



図Ⅲ. 2. 7-17 ジオキサン連続処理フロー



図Ⅲ. 2. 7-18 現地試験設備とジオキサン低減効果の推移

実排水中のジオキサンの低減処理を連続的に行うために、現地で試験を行った。フローは図Ⅲ.2.7-19 の通りである。その結果、図Ⅲ.2.7-18 に示すように、生物処理のみでは 10mg/L 以下まで低減できるが、目標の 0.5mg/L 以下に安定せず、AOP 処理を追加すると達成することがわかった。10mg/L を超える高濃度排水には、生物+AOP の併用処理が不可欠と考える。

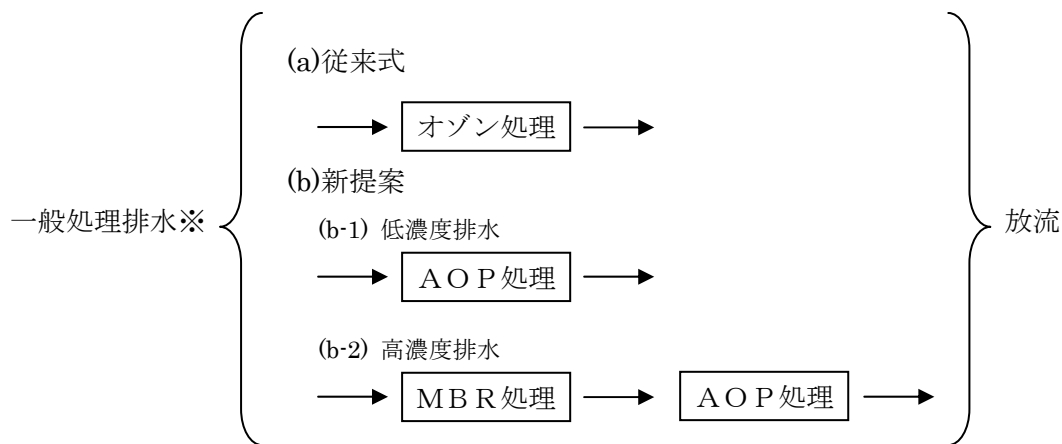
2.7.1.4 まとめ

以上の結果より、まとめを以下に示す。

- ①オゾン処理、AOP処理の前段に生物処理を設置すると、COD を除去でき、オゾン量を低減できた。
- ②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、ジオキサン/オゾン=2 で低減できた。
- ③ジオキサンは汚泥の馴養により生物処理で分解可能であった。

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。



※既設処理にて COD, BOD を低減している水

エネルギー試算については、後述の図Ⅲ.2.7-25 より、50%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を、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ことは好ましくない。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いうことになる。

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。

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。

表Ⅲ. 2. 7-4 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。

(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できれば、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たり、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.2.7-5に示すケースを設定した。

表Ⅲ.2.7-5 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.2.7-6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. 7-6 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 |
|-----|-------------------------|-------|
| J 1 | 凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→ オゾン酸化 | A、B、C |
| K 1 | 凝集沈殿→生物処理→砂ろ過→ A O P | A、B、C |
| K 2 | 凝集沈殿→砂ろ過→ A O P→生物処理 | A、B、C |
| K 3 | 凝集沈殿→砂ろ過→R O→A O P→生物処理 | A、B、C |
| K 4 | 凝集沈殿→M B R→R O→A O P | A、B、C |
| J 2 | (既設前処理) →オゾン酸化→生物処理 | D |
| K 5 | (既設前処理) →A O P → 生物処理 | D |
| K 6 | (既設前処理) →M B R→A O P | D |
| J 3 | 生物処理→砂ろ過→オゾン酸化 | A |
| K 7 | 生物処理→砂ろ過→A O P | A |
| J 4 | オゾン酸化 | E |
| K 8 | A O P | 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を処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次表に示す。

表Ⅲ. 2. 7-7 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 m/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。

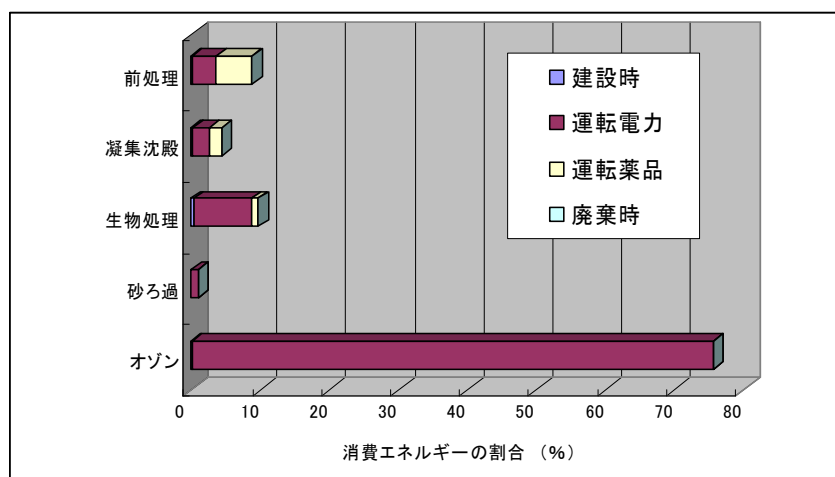
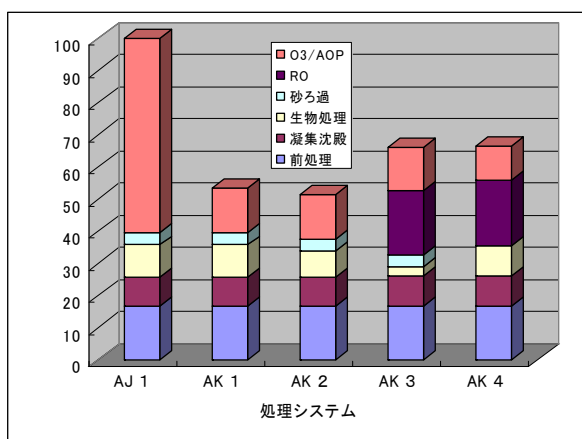


図 III. 2. 7-20 従来法による工程別エネルギー消費割合 (BJ1)

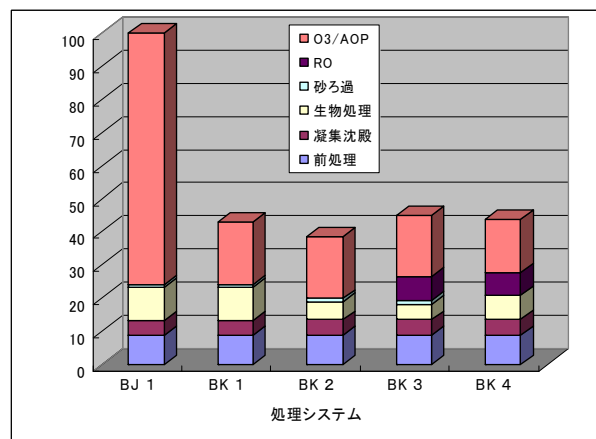
2) 処理システムによる比較

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. 7-21 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による省エネルギー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.2.7-22 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。



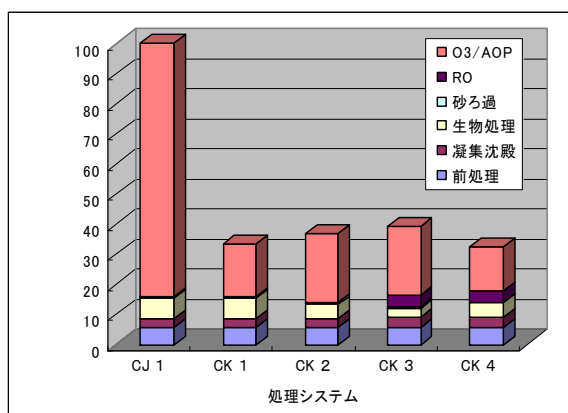
図Ⅲ.2.7-21 消費エネルギーの比較
(A 廃水) (AJ1=100 とした比)



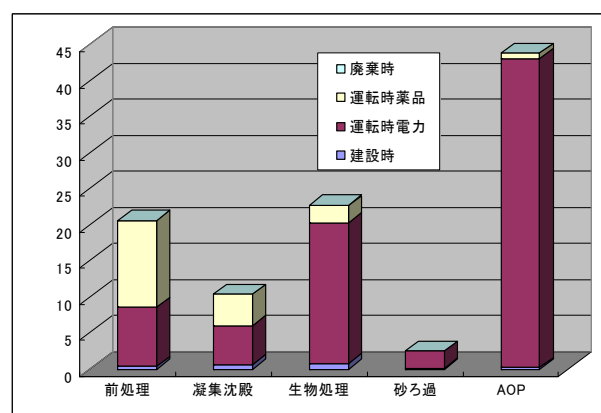
図Ⅲ.2.7-22 消費エネルギーの比較
(B 廃水) (BJ1=100 とした比)

C 廃水を対象にして J1、K1～K4の結果を図Ⅲ.2.7-23 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.2.7-20 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.2.7-24 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.2.7-23 消費エネルギーの比較
(C 廃水) (CJ1=100 とした比)



図Ⅲ.2.7-24 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.2.7-8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.2.7-8 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.2.7-9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. 7-9 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 |
|------|------|------|------|-----|------|------|-----|
| AK 1 | 31.5 | 16.6 | 18.7 | 7.3 | — | 25.9 | 100 |
| AK 2 | 32.7 | 17.4 | 15.4 | 7.6 | — | 26.9 | 100 |
| AK 3 | 25.5 | 13.6 | 4.5 | 5.9 | 30.5 | 20.0 | 100 |
| AK 4 | 25.3 | 13.6 | 14.6 | — | 30.3 | 16.2 | 100 |
| BK 1 | 20.7 | 10.4 | 22.7 | 2.5 | — | 43.7 | 100 |
| BK 2 | 23.0 | 11.7 | 13.9 | 2.8 | — | 48.6 | 100 |
| BK 3 | 19.6 | 10.0 | 10.6 | 2.4 | 15.8 | 41.6 | 100 |
| BK 4 | 20.2 | 10.6 | 16.3 | — | 16.3 | 36.6 | 100 |
| CK 1 | 16.8 | 9.4 | 19.9 | 1.8 | — | 52.1 | 100 |
| CK 2 | 15.2 | 8.7 | 11.9 | 1.6 | — | 62.6 | 100 |
| CK 3 | 14.4 | 8.4 | 7.7 | 1.5 | 10.0 | 58.0 | 100 |
| CK 4 | 17.3 | 10.3 | 15.6 | — | 12.0 | 44.8 | 100 |

(エ) 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かったとしたので、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

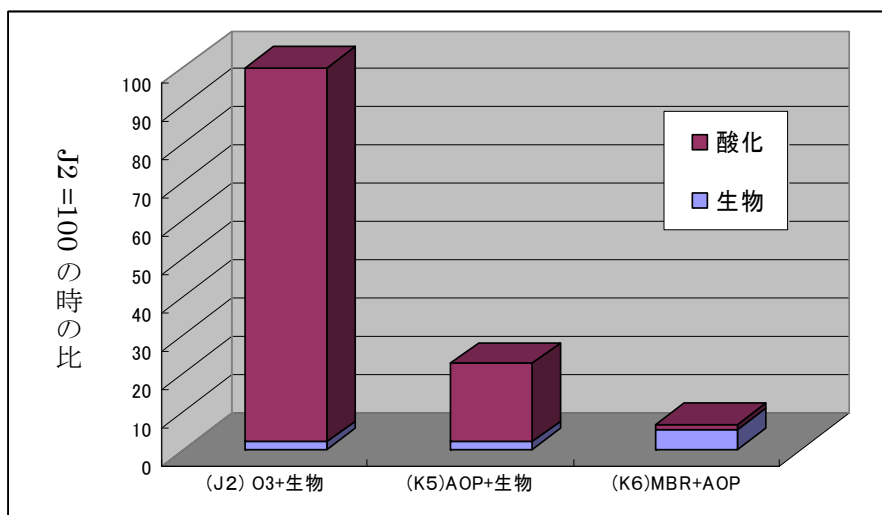
前述の検討は、最初の調整槽から最終の処理水槽までの範囲であったが、既存の工場は現在の排水基準等に適合させるための排水処理装置を既に設置しているので、難分解性物質を除去するための装置を追加設置するケースについて検討を行った。

処理システムは、表Ⅲ. 2. 7-6 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. 7-5 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.2.7-25 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。

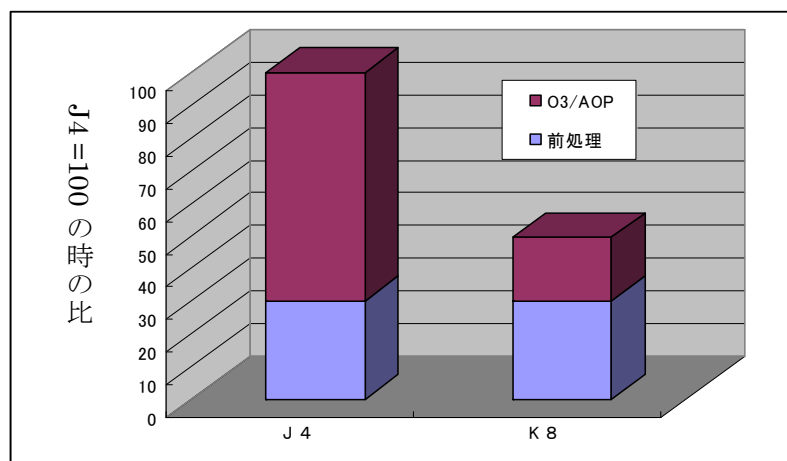


図Ⅲ.2.7-25 既設付加装置としての3方式の消費エネルギー比較

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.2.7-26 に示す。K8システムはJ4の 49.7%となった。



図Ⅲ.2.7-26 J4・K8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るケースでないとROの適用は難しい。

6) 結果のまとめ

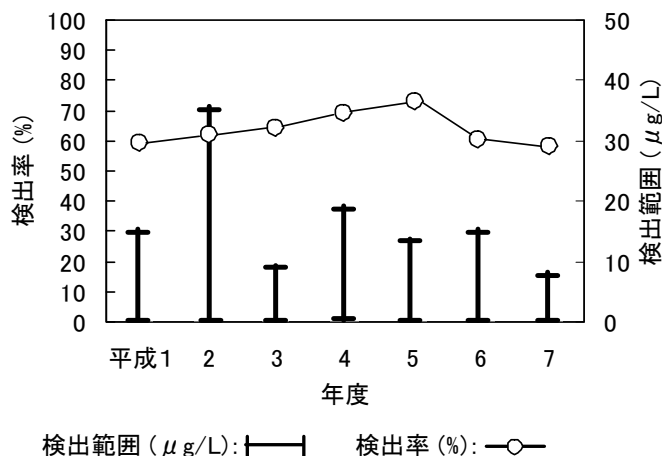
AOP（促進酸化法）を適用した処理システムは、エネルギー消費量が非常に小さいことが明らかになった。また、MBR（膜分離活性汚泥法）によって、従来の技術では除去できないとされていた1,4-ジオキサンが除去できる実験結果が得られたので、この成果を取り入れることによって更に省エネルギーで処理できることが示された。

2.7.3 ジオキサンの分解過程に関する研究開発

(1)1,4-ジオキサンの排出状況に関する周辺情報調査

1,4-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1,4-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.2.7-27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1,4-ジオキサンとトリクロロエタン(TCA)の実態調査結果では、1,4-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.2.7-27 水環境中における1,4-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、1,4-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、1,4-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1,4-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1,4-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 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 1,4-ジオキサンの実態調査結果からは、河川水中の 1,4-ジオキサンの濃度は 戸水に比べて低く最高でも数 $\mu\text{g/L}$ であること、 戸水の調査では 1,4-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 戸水が 2 か所存在することが明らかにされたが、1,4-ジオキサンが比較的高濃度で検出された 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 1,4-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 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 1,4-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 緊の課題とされている。

1,4-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 1,4-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 県内の 4 か所の下水処理場での調査から、1,4-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、1,4-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 1,4-ジオキサンは家 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、1,4-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 1,4-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 1,4-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 1,4-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、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.2.7-10 に事業所原水および放流水などを対象とした 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 1,4-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. 7-10 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1,4-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1,4-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、また作業工程中で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 後 13:00～15:00 の間に行った。表Ⅲ. 2. 7-11 に期間中の平均水質を示す。

表Ⅲ. 2. 7-11 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. 7-12 および表Ⅲ. 2. 7-13 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. 7-11 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、1,4-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1,4-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1,4-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. 7-28 お

よび図Ⅲ. 2. 7-29 に両者の関係を示す。これらの図より、DOC 濃度と 1,4-ジオキサンの実測値との間には明 か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 1,4-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 1,4-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. 7-12 平成 21 年度の実態調査結果

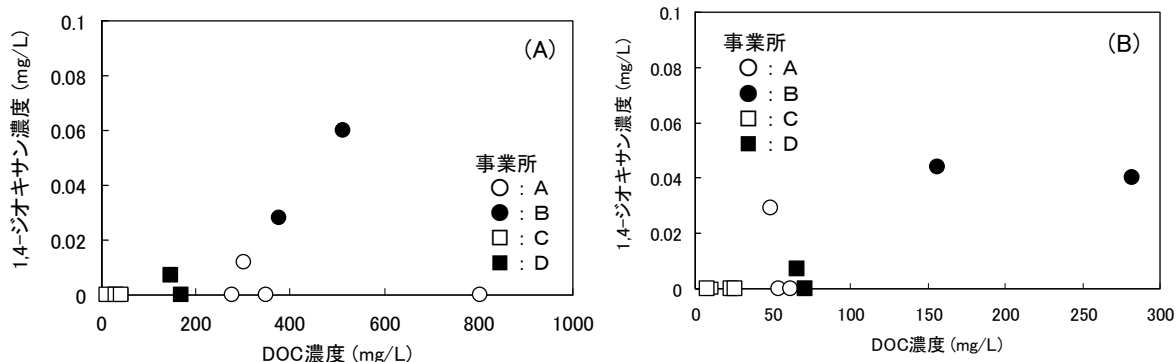
| 事業所 採取日 | A | | B | | C | | D | |
|------------|---------|---------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|
| | 原水 | 放流水 | 原水 | 放流水 | 原水 | 放流水 | 原水 | 放流水 |
| H21.8 | - | - | - | - | < 0.005 | < 0.005 | - | - |
| H21.9 | < 0.005 | < 0.005 | - | - | - | - | - | - |
| H21.10 | - | - | 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. 7-13 平成 22 年度の実態調査結果

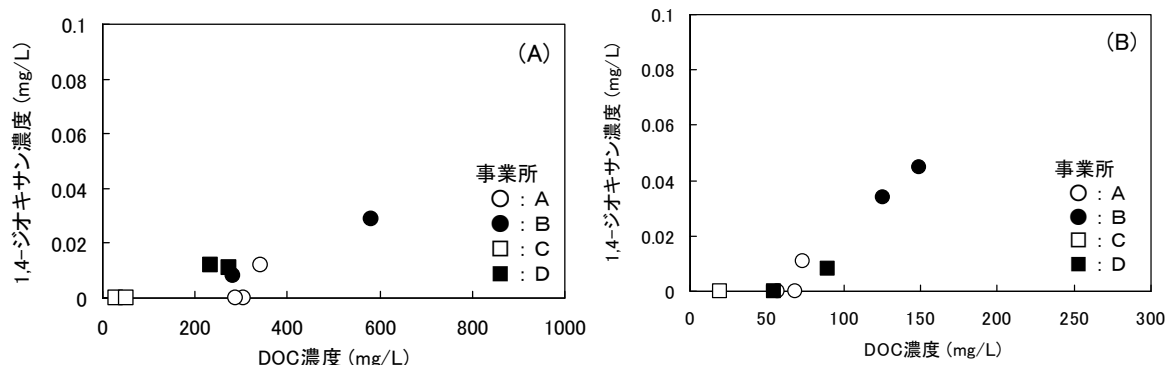
| 事業所 採取日 | A | | B | | C | | D | |
|------------|---------|---------|-------|-------|---------|---------|-------|---------|
| | 原水 | 放流水 | 原水 | 放流水 | 原水 | 放流水 | 原水 | 放流水 |
| H22.4 | - | - | 0.029 | 0.045 | < 0.005 | < 0.005 | - | - |
| H22.5 | 0.012 | 0.011 | - | - | - | - | 0.012 | 0.008 |
| H22.6 | - | - | - | - | < 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. 7-28 原水(A)、放流水(B)における DOC 濃度と 1,4-ジオキサン濃度との関連性 (平成 21 年



【出典】工業用水, No. 604, p. 26 (2011)

図Ⅲ. 2. 7-29 原水(A)および放流水(B)におけるDOC濃度と1,4-ジオキサン濃度との関係性(平成22年度)

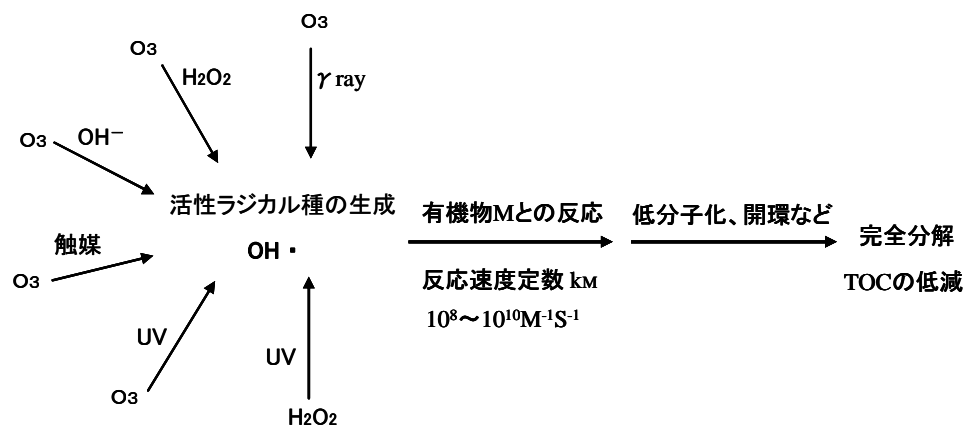
(3) 促進酸化処理による分解過程の解明

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、1,4-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20~70 $\mu\text{g/g}$ 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。

従来型の生物処理では1,4-ジオキサンの十分な分解・除去効果は期待できないことから、生物処理の効率化のため様々な取り組みが行われている。人工廃水を用いた生物処理実験では1,4-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1,4-ジオキサン分解菌の単離方法や培養方法に関する特許⁸⁾、バイオレメディエーションを想定した生物処理実験、1,4-ジオキサン分解菌を固定化して用いる生物処理など、実用化を目指した今後の開発動向が注目される。

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1,4-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—中間塩素注入—急速砂ろ過—後塩素接触)では1,4-ジオキサンは除去されないが、高度浄水処理系(凝集沈殿—中オゾン接触—急速砂ろ過—後オゾン接触—GAC吸着—後塩素接触)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1,4-ジオキサンの分解効果はpH 8の時に最も高く、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、1,4-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・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 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・OH(2.85 V)を利用するものである。図Ⅲ.2.7-30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(O₃/H₂O₂)、紫外線照射下でのオゾン処理(O₃/UV)、電解下でのオゾン処理(O₃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促進酸化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(UV/H₂O₂)、光触媒(TiO₂/UV)などによる検討事例も報告されている。



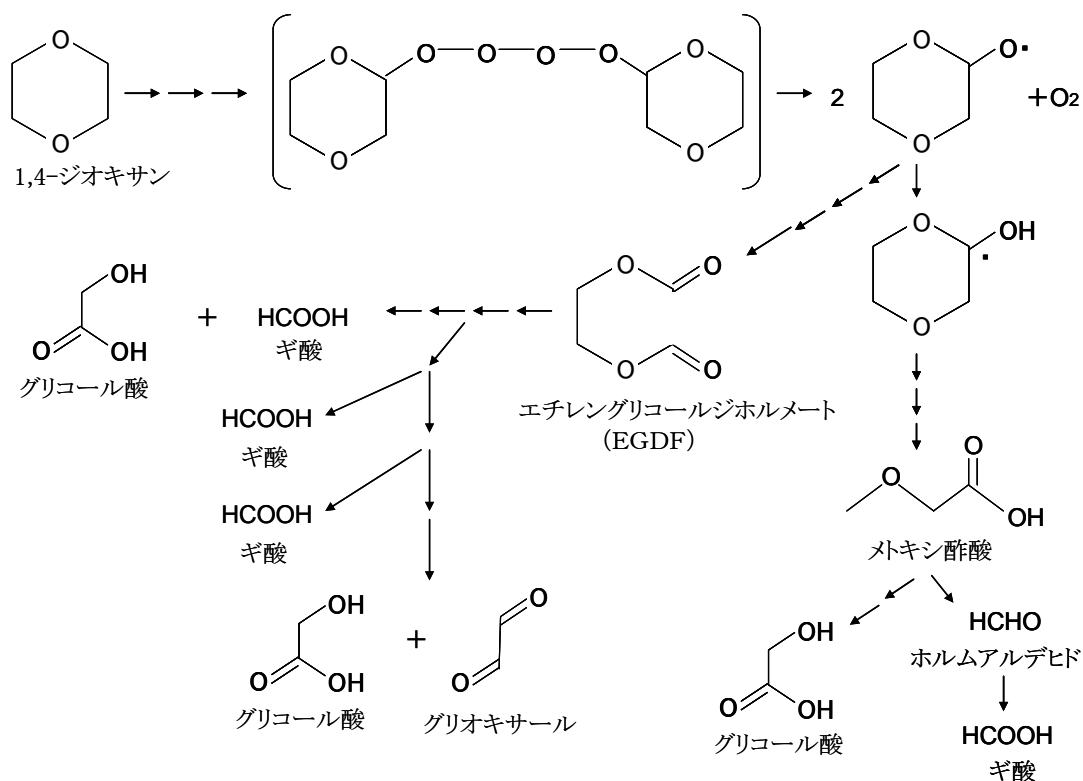
【出典】産総研シリーズ「エコテクノロジー」, p.156(2008)(丸善)

図Ⅲ.2.7-30 促進酸化法(AOPs)による有機物分解の概念

AOPs 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。

AOPs 処理による1,4-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.2.7-31は1,4-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、1,4-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、1,4-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。



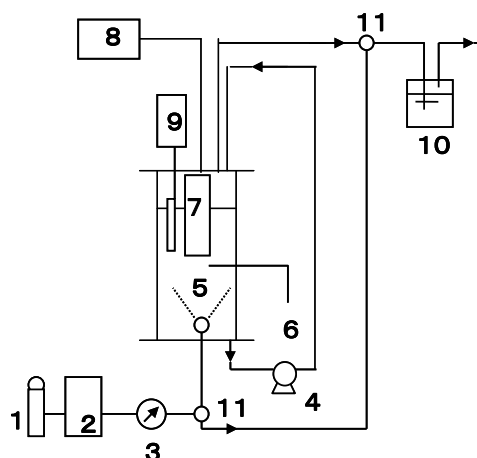
【出典】 Environmental Science and Technology, 34, p. 3946 (2000)

図Ⅲ. 2. 7-31 1,4-ジオキサンの想定される分解経路

1,4-ジオキサンの分解特性に関する周辺情報の調査から、AOPs 処理が 1,4-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促進酸化法による 1,4-ジオキサンの分解特性の比較を行い、AOPs 処理での優位性を詳細に解明した。図Ⅲ. 2. 7-32 に実験に用いた装置の概念図を示す。1,4-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。1,4-ジオキサンの分析は COSMOSIL 5C₁₈-PA を用いた高速液体クロマトグラフで行った。

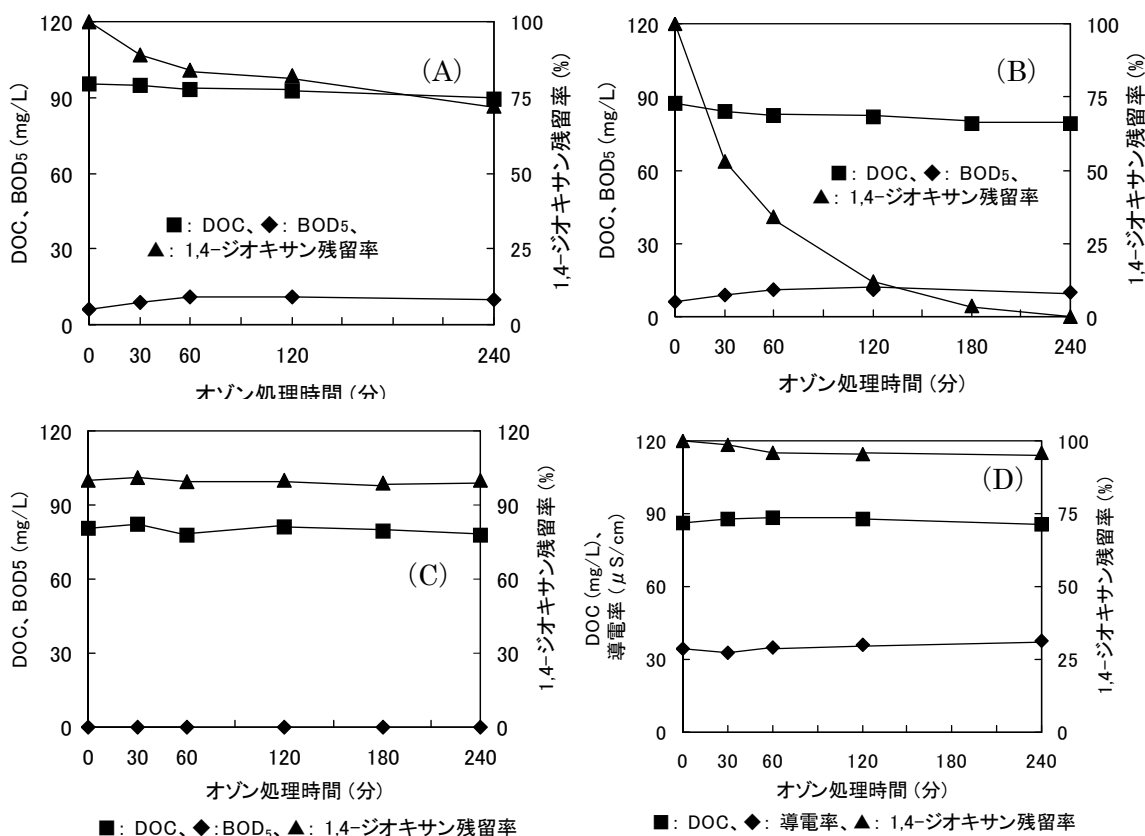
図Ⅲ. 2. 7-33 に各単独法での効果を示す。オゾン処理では反応初期に若干の 1,4-ジオキサンの分解は認められたが、DOC の低減は 7~8 mg/L 程度とごく僅かであった。UV 照射単独だけでも 1,4-ジオキサンの分解は認められたが、分解にともなう DOC の減少程度はごく僅かであった。また、過酸化水素の添加だけではほとんど分解できないことが

確認できた。本実験条件では曝気強度が弱いため 1,4-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 1,4-ジオキサンは揮散されることがわかった。



1. 酸素ガスポンプ、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

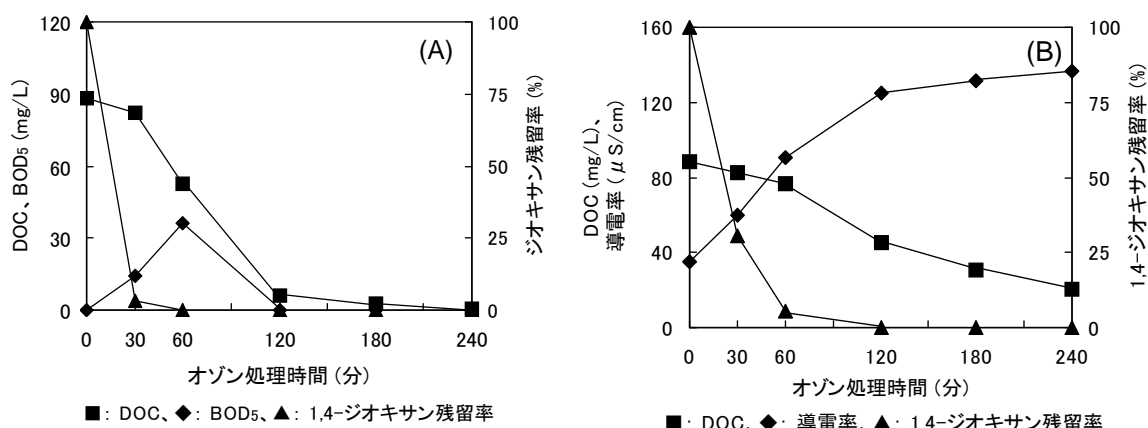
図Ⅲ. 2. 7-32 反応装置の概念図



処理法：(A) オゾン処理、(B) 紫外線照射、(C) 曝気、(D) 過酸化水素添加

図Ⅲ. 2. 7-33 各単独法での効果

図Ⅲ. 2. 7-34 に各 AOPs 処理での効果を示す。O₃/UV (図Ⅲ. 2. 7-34(A) 参照)、O₃/H₂O₂ (図Ⅲ. 2. 7-34(B) 参照) などによる促進酸化法では、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、1,4-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、AOPs 処理では 1,4-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。



処理法：(A) O₃/UV、(B) O₃/H₂O₂

図Ⅲ. 2. 7-34 AOPs 処理での効果

周辺情報の調査や実証研究から、表Ⅲ. 2. 7-14 に AOPs 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。AOPs 以外の処理法でも高濃度の 1,4-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 1,4-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 1,4-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。

表Ⅲ. 2. 7-14 AOPs (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 |

2.7.4 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

- ①実排水ジオキサンを促進酸化処理により 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 と促進酸化の組合せシステムは、従来のオゾン処理のエネルギーを 93%削減でき、目標の省エネ 50%を達成できると評価された。

(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。
- ③従来技術のオゾン処理に対し、MBR + 促進酸化の組合せにより、エネルギーを 93%削減することができた。また、最適処理システムには汎用性のある MBR 処理を採用した。
- 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

現時点では、特許の出願は行っていない。

(4) 成果の普及

論文やプレス発表の件数を表Ⅲ. 2. 7-15 に示す。

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 | 0 件 | 2 件 | 3 件 |
| H23 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可能性

エネルギーの大半を占めるジオキサン分解に関し、エネルギー削減の目標を大幅に上回る効果が確認されており、最終目標であるプロセス全体のエネルギー削減 50%についても目標達成の可能性は十分にある。尚、実用性の観点からは、処理プロセスに生物処理を採用することにより、大幅なコスト低減が見込め、また促進酸化処理をベースとしているので、簡易性に関する問題もなく、実用化の可能性は高いと考える。最終目標達成に向けた課題と解決策を表Ⅲ. 2. 7-16 に示す。

表Ⅲ. 2. 7-16 最終目標達成に向けた課題と解決策

| 最終目標 | 研究内容 | 課題 | 解決法 | |
|---|---------------------|---------|--|--|
| 処理性能を維持・向上しつつ、排水中の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 | 生物処理技術確立 | 長期処理安定化 | <ul style="list-style-type: none"> ① 馴養方法を確立 ② 最適条件を確立 ③ 処理が難しい時の対応 | <ul style="list-style-type: none"> ① 汚泥からジオキサン分解菌種を把握し、菌種に最適な馴養方法を調査し、試験で確認をする。 ② ①について、処理条件を処理水水質で最適化させる試験を実施する。 ③ 低温、水質変動時期に、②最適条件でジオキサンの分解を確認する。 |
| | H2O2 を用いた促進酸化処理技術確立 | 連続処理 | ジオキサン 0.5mg/L 付近の反応効率向上 | 促進酸化処理の OH ラジカルを十分に生成し反応効率を向上させるため、オゾンと過酸化水素の最適比を探索する。 |

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

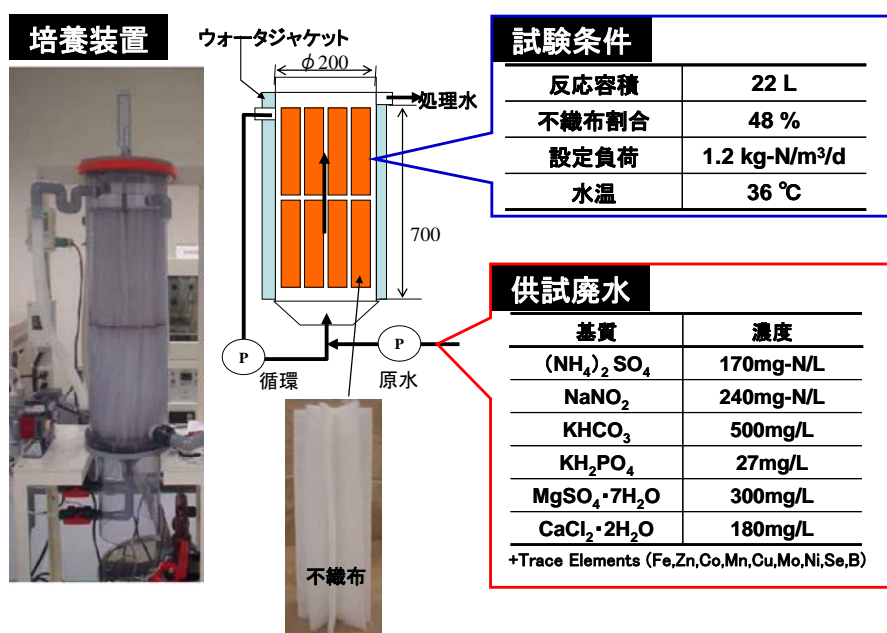
新機能微生物であるアナモックス菌を用いた廃水処理システムを開発するには、当然のことながら、まず、アナモックス菌を培養し・維持する必要がある。日立プラントテクノロジー（以下、日立PT）および熊本大学では、独自の培養技術で、環境中に生息している微量のアナモックス菌を集積培養し、アナモックス菌の密度の高い汚泥を既に得ている。このアナモックス菌は37℃に至適温度をもつ中温菌である。本研究では、これらの微生物を試験に用いるため、複数の系列で培養を行っており、他の研究開発項目を検討するために、供給を行っている。

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 SS 濃度を測定し、回収量を評価した。

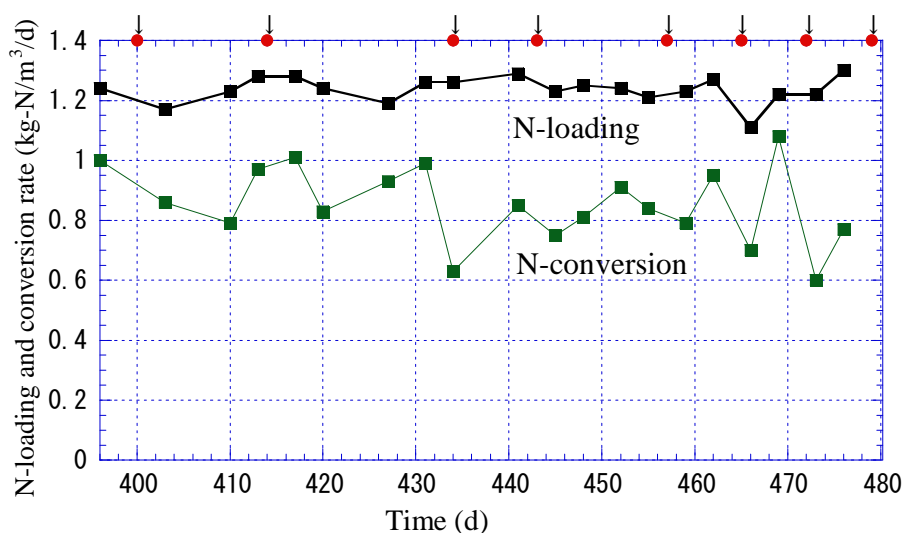
2)-2 供試廃水およびアナモックス汚泥

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。

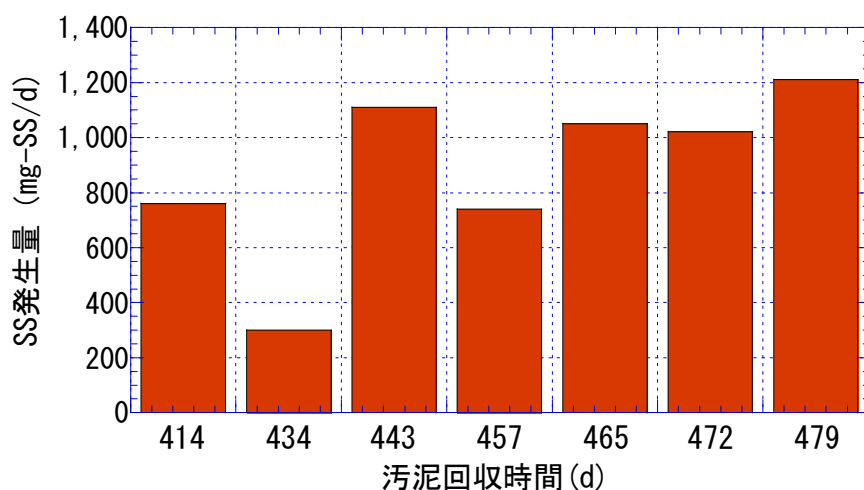


図Ⅲ. 2. 8-2 培養試験中の窒素負荷および除去速度の変化

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 0.049 g-SS/g-N となり、本試験では同等の結果を得た。



図Ⅲ1.2.8-3 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)-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、重要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 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. 8-4 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. 8-4 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 ）、ヶ浦北浦底泥（ 県）、塩川ダム底泥（山 ）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

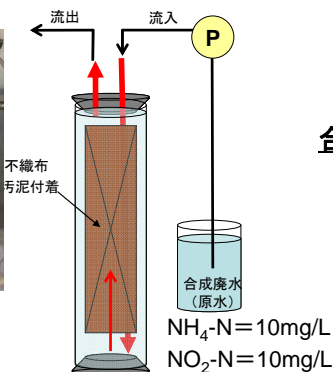
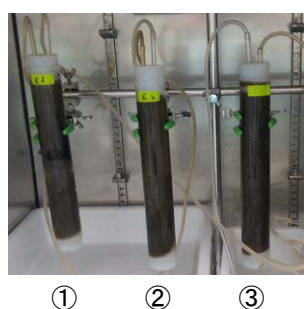
- ① 十郎川（山梨県） 8月～
下水道 未完備によるNH₄汚染あり
- ② ヶ浦北浦（茨城県） 10月～
至適25℃アナモックス菌集積報告あり
- ③ 塩川ダム（山梨県） 12月～
水深50m 低水温、嫌気的環境、NH₄あり



① 十郎川

③ 塩川ダム

集積培養リアクタ



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 |

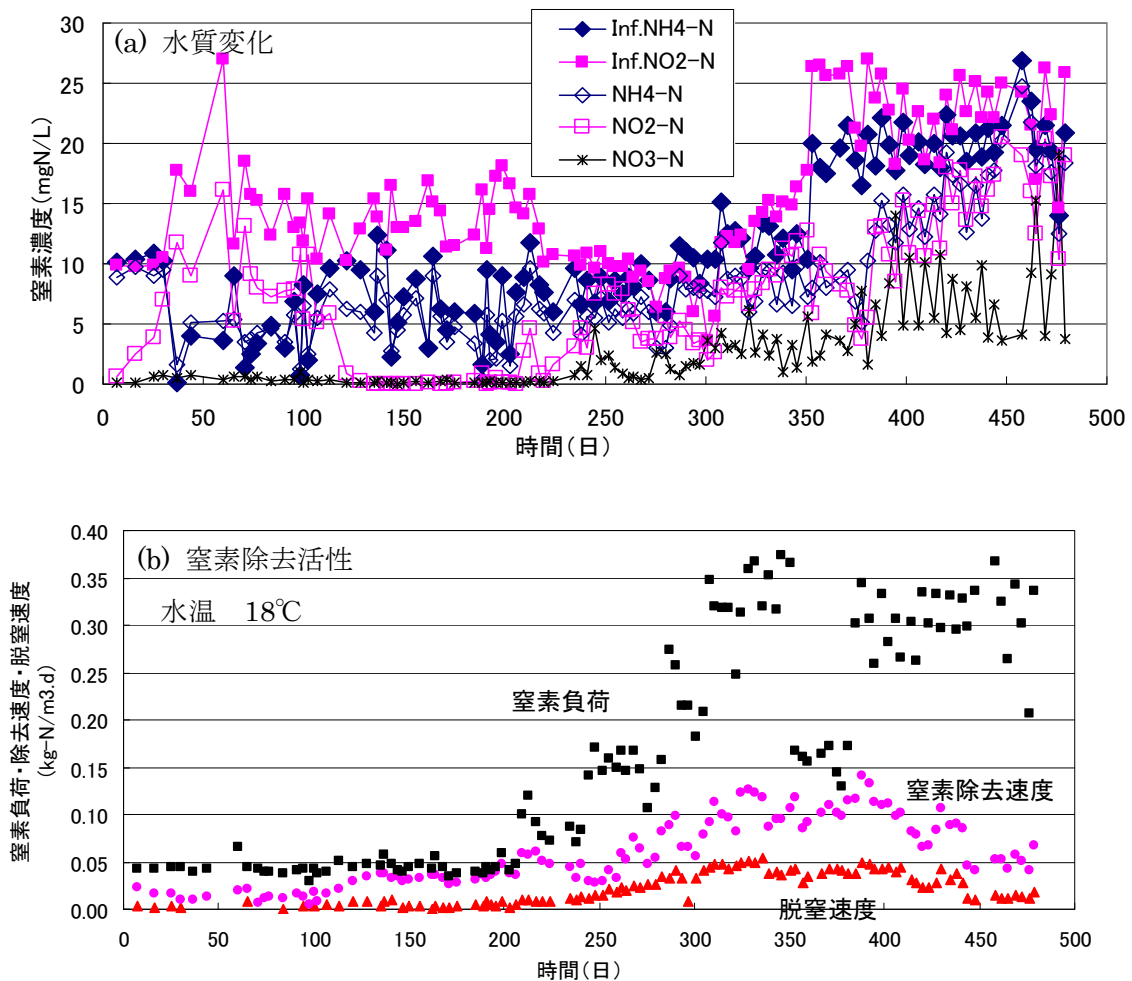
+Trace Elements (Fe,Zn,Co,Mn,Cu,Mo,Ni,Se,B)

図Ⅲ. 2. 8-4 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. 8-5～図Ⅲ. 2. 8-9 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. 8-5b）。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. 8-5a）。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。

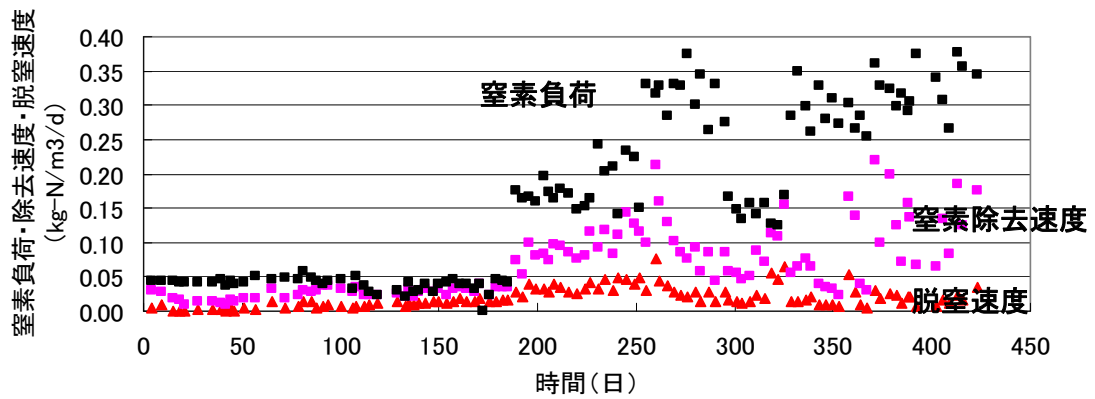


図Ⅲ. 2. 8-5 集積培養系における水質変化および窒素除去活性（十郎川・18℃）

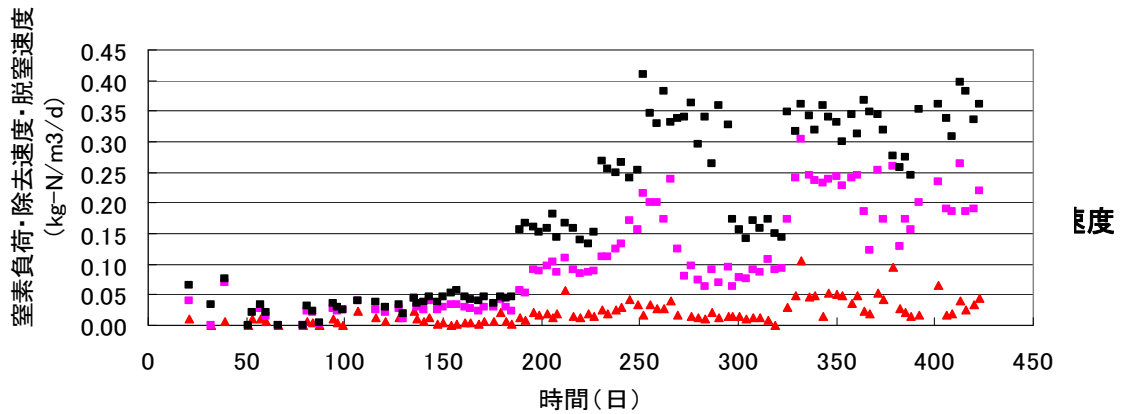
また、ヶ浦の底泥から集積培養した系においても、同様にアナモックス反応と推察される脱窒活性が確認された（図Ⅲ. 2. 8-6、図Ⅲ. 2. 8-7）。

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. 8-8）、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。

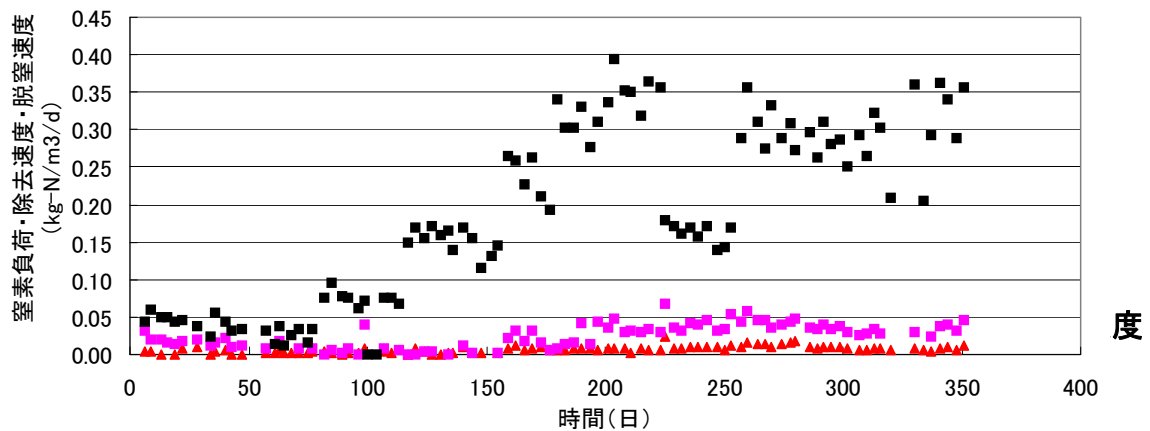
なお、上記検討結果は日立 PT での結果であるが、難易度の高い研究と予想されたため、再委託先である熊本大学にて、同様の試験を実施した。熊本市東部浄化センターおよび北海道畜産廃水処理場の汚泥を用いて集積培養した結果、いずれに系においてもアナモックス活性を確認することができ、集積培養に成功している（データ未記載）。



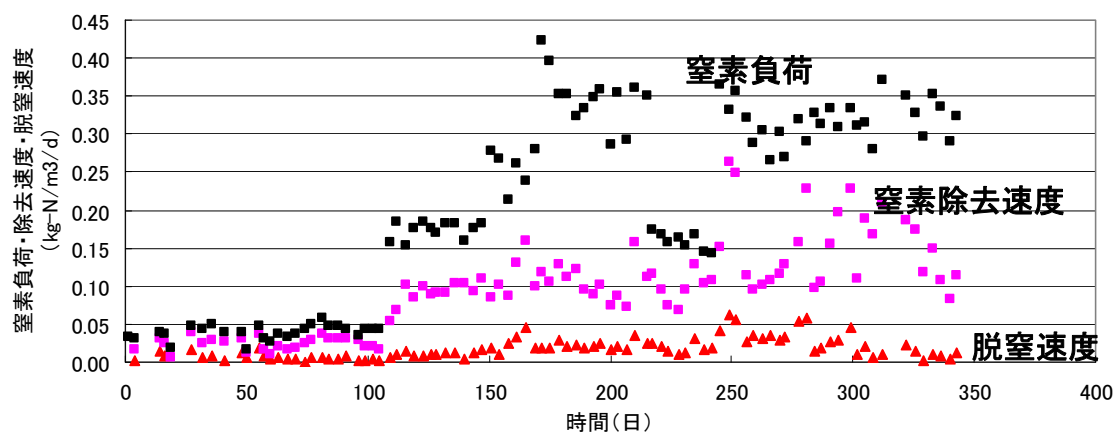
図Ⅲ. 2. 8-6 集積培養系における窒素除去活性（霞ヶ浦・18℃）



図Ⅲ. 2. 8-7 集積培養系における窒素除去活性（霞ヶ浦・25℃）



図Ⅲ. 2. 8-8 集積培養系における窒素除去活性（塩川ダム・18℃）



図Ⅲ. 2. 8-9 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 (過オキシ酸カリウム) 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 真を図Ⅲ. 2. 8-12 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. 8-12 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。

(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 (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. 8-13 に示す担体を得た。



図Ⅲ. 2. 8-13 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. 8-14 に示す。



図Ⅲ. 2. 8-14 ベンチプラント試験装置

2)-3 合成廃水

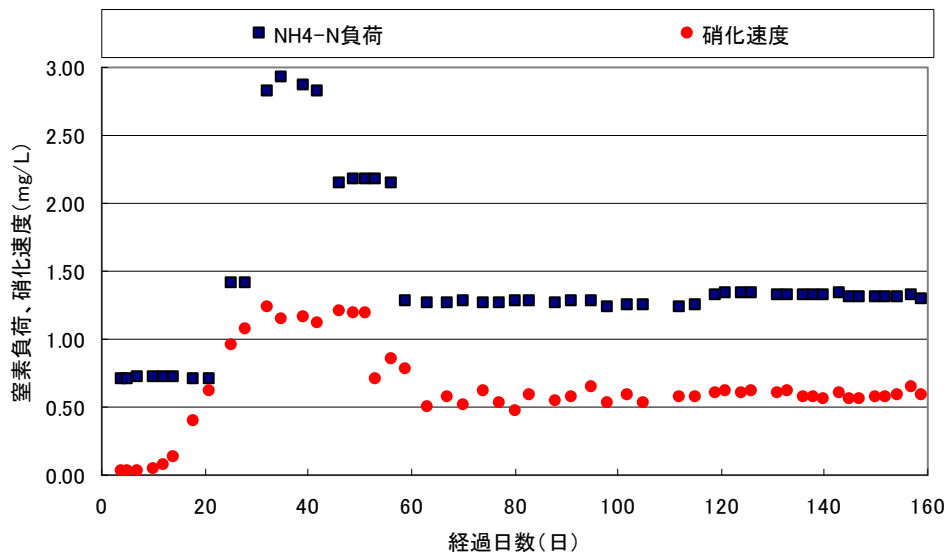
亜硝酸型硝化試験には、表Ⅲ. 2. 8-1 に示す無機合成廃水を用いた。

表Ⅲ. 2. 8-1

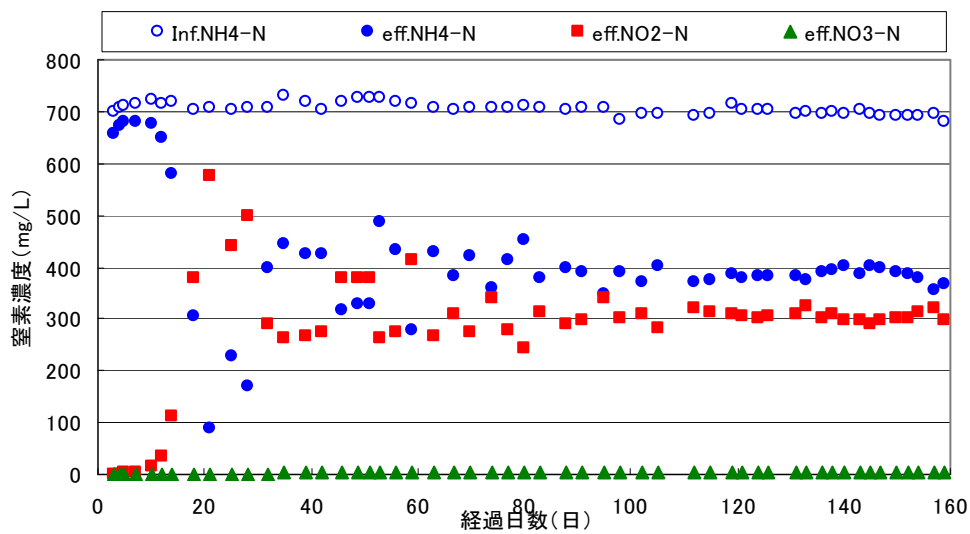
| 成分 | 濃度 (mg/L) |
|---|-----------|
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 3, 304 |
| NaHCO ₃ | 2, 099 |
| KH ₂ PO ₄ | 27 |
| NaCl | 51 |
| KCl | 24 |
| CaCl ₂ ・2H ₂ O | 24 |
| MgSO ₄ ・7H ₂ O | 84 |

3) 結果

窒素負荷および硝化速度の変化を図Ⅲ. 2. 8-15 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. 8-16 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. 8-15 亜硝酸型硝化の安定性（窒素負荷・硝化速度）



図Ⅲ. 2. 8-16 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。詳細な動力計算については、後段のアナモックスプロセスの処理性能が確認された後、総合的に評価を完了する予定（2012年2月まで）。

(d)「反応阻害要因の解明」

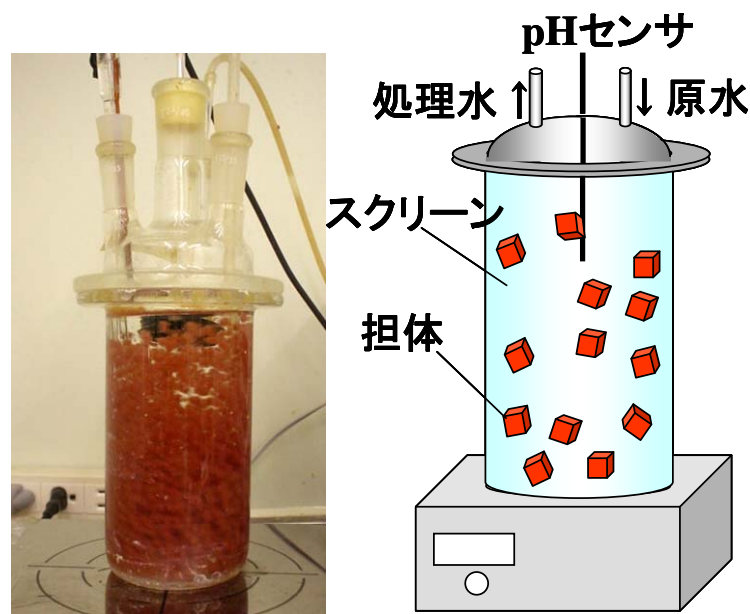
1)概要

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. 8-17 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. 8-2 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. 8-17 実験装置図

表Ⅲ. 2. 8-2 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。

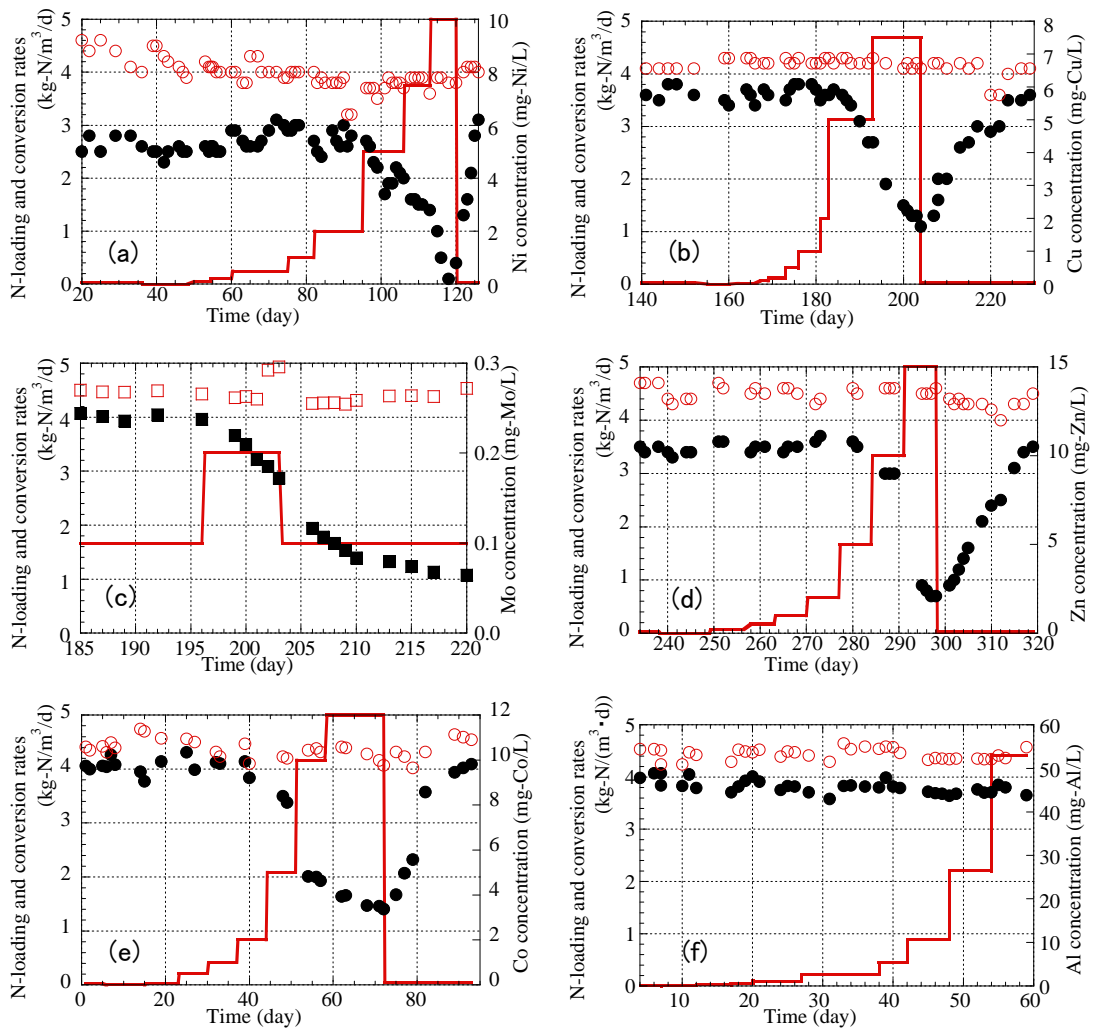
3) 結果

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. 8-18 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. 8-18 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」

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. 8-3 に示す。

表Ⅲ. 2. 8-3 無機合成廃水の組成

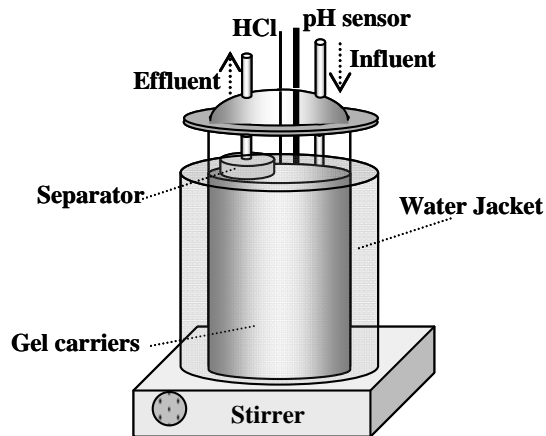
| 基質 | 添加量 | 単位 |
|--------------------------------------|-----------|------|
| NaNO ₂ | 190(asN) | mg/L |
| (NH ₄)SO ₄ | 150 (asN) | mg/L |
| KHCO ₃ | 500 | mg/L |
| KH ₂ PO ₄ | 27 | mg/L |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 300 | mg/L |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 180 | mg/L |
| T. Ellement S1 | 1 | mL/L |
| T. Ellement S2 | 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

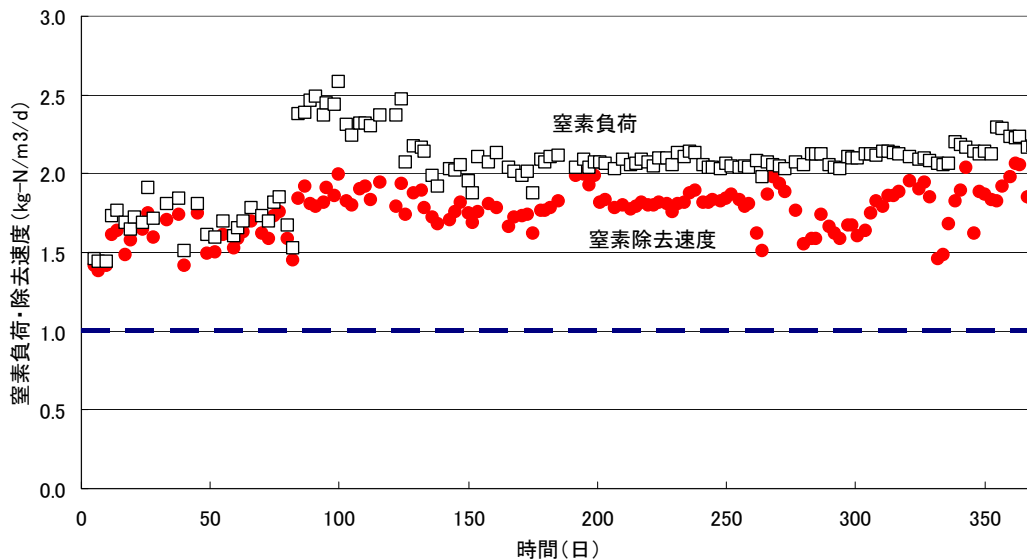
反応装置図を図Ⅲ. 2. 8-19 に示す。有効容積 500mL のリアクタを用い、内部に馴養した担体を 100mL 充填し（充填率 20%）、スターラーで連続攪拌した。実験は 30℃の恒温室内で行い、反応槽内の水温を約 30℃に設定した。槽内は pH コントローラを用いて、pH=7.6 となるよう 0.2N の塩酸を添加して調整した。



図Ⅲ. 2. 8-19 連続試験装置

3) 結果

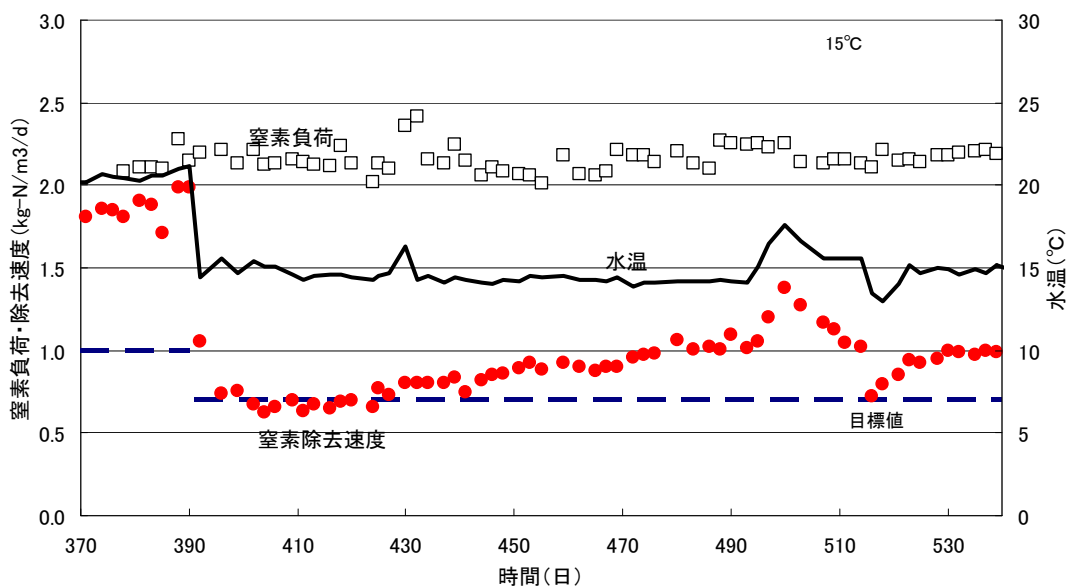
中温型アナモックス菌を用いて低水温条件下への適用を検討した。水温 20°C の条件での窒素負荷および処理速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-20 に示す。安定した窒素除去性能を1年間維持できることを確認した。通常、水温 30°C では窒素除去速度 4.0kg-N/m³/d と極めて高い活性を確認できるが、水温低下に伴い、大幅に活性は低下した。しかしながら、窒素除去速度は 1.8kg-N/m³/d 程度を維持することが可能であり、目標値である 1.0kg-N/m³/d を十分満足する結果を得た。



図Ⅲ. 2. 8-20 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. 8-21 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℃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. 8-21 水温 15℃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℃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。

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。詳細な動力計算については、総合的に評価を完了する予定である (2012 年 2 月まで)。

(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 Cluster 1, 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。

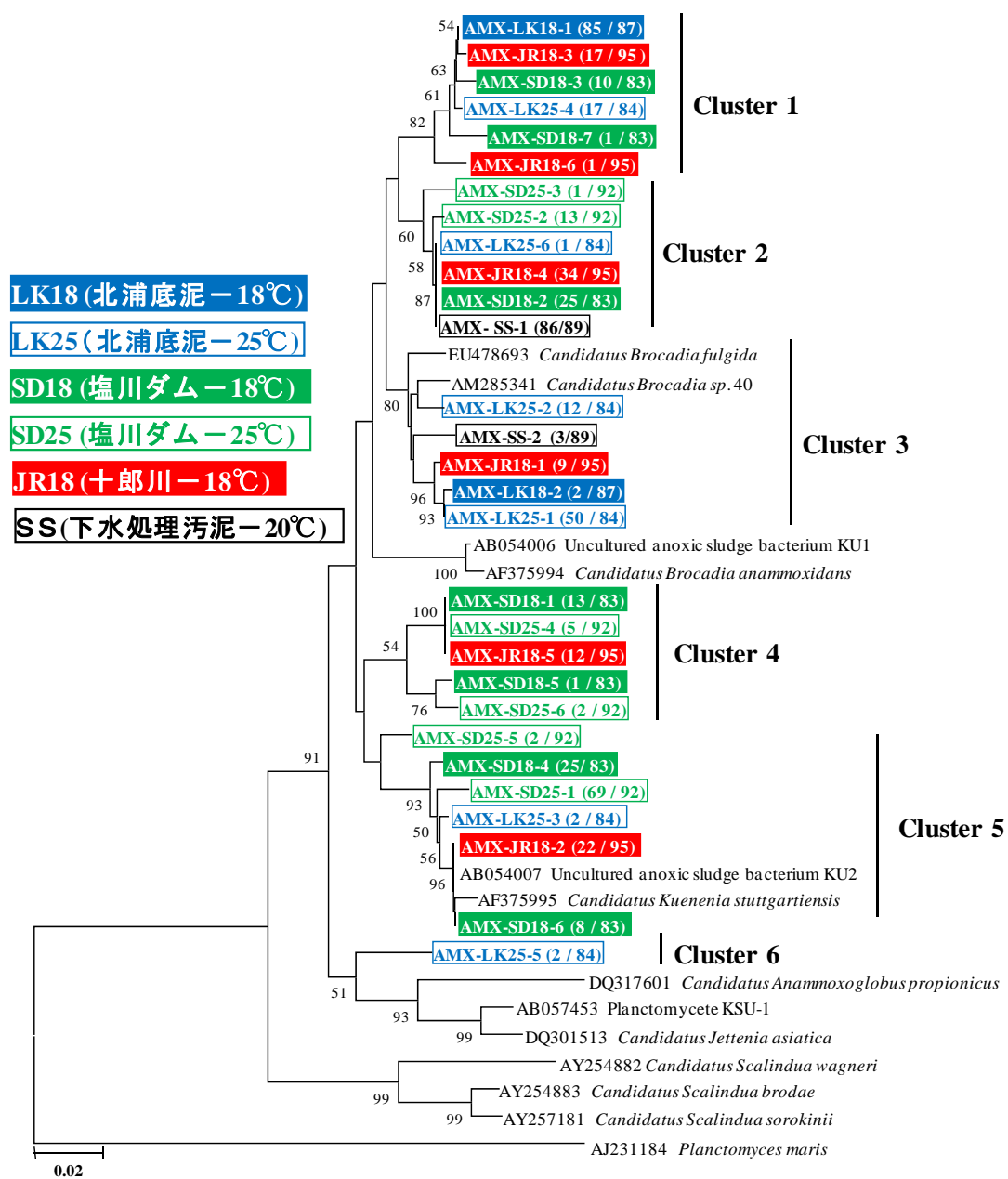
2) 方法

DNA 抽出キット ISOPLANT (Nippon Gene) とシリカゲルビーズによる破砕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 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 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. 8-22 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 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 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℃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℃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℃集積体から得られたものが多いことから、低温下を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。



図Ⅲ. 2. 8-22 アナモックス細菌群集 (AMX368F-AMX820R を用いた場合)

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、 県 ケ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 agneri* に近 くなクローンが検出された (63 /95 clones) (図 III. 2. 8-23)。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 agneri* に近 く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 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 水湖であったことが要因として考えられる。

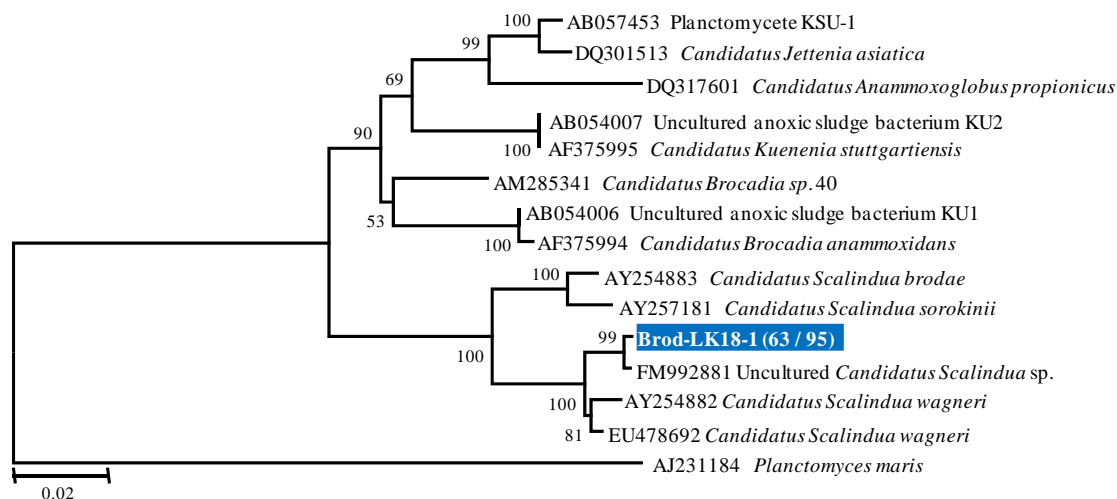


図 III. 2. 8-23 アナモックス細菌群集 (Brod541F-Brod1260R を用いた場合)

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)-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の薄層切を作製し、スライドグラスに貼り付けた。デシケーター内で、サンプルをスライドグラスに定着させた。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.2.8-4に示した。

表Ⅲ.2.8-4 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 |

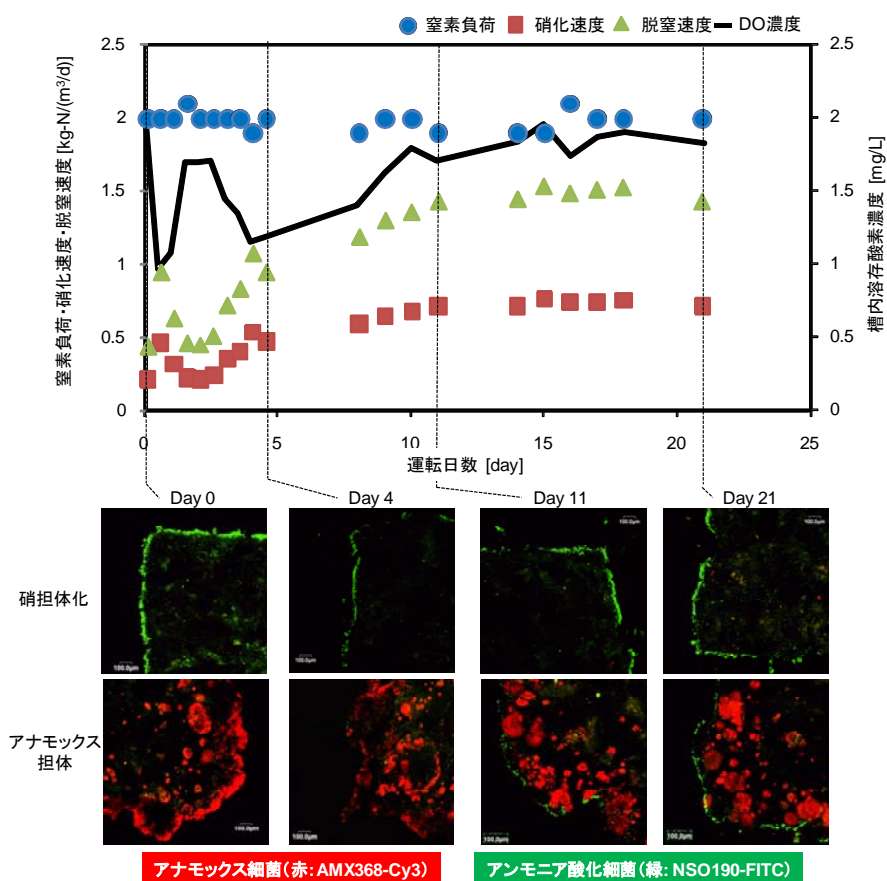
2)-2 Real-time PCR 解析

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 i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. 8-24)。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. 8-24 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. 8-24)。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。現在は、各担体中のアンモニア酸化細菌とアナモックス細菌の量的動態の解析を試みているところである。

3)-3 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」

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

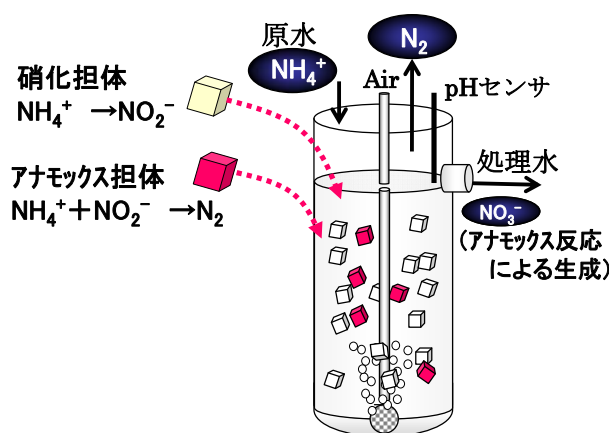
連続通水試験には、硫酸アンモニウムを窒素源とする無機合成廃水を用いた。廃水の組成を表Ⅲ.2.8-5に示す。

表Ⅲ. 2. 8-5 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. 8-25 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. 8-25 担体利用型 1槽型アナモックスシステム

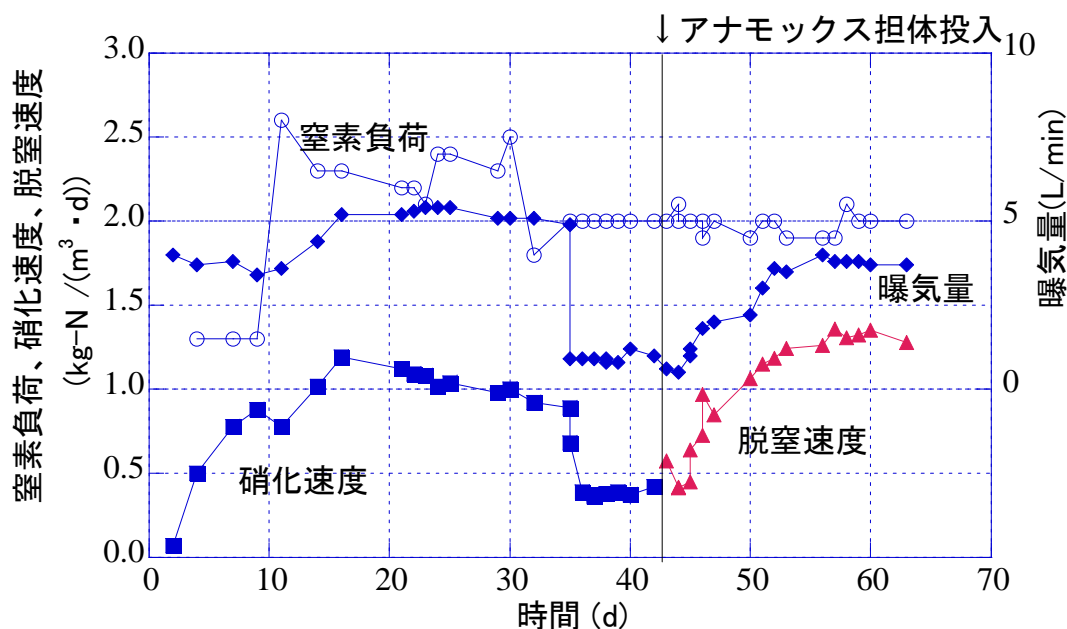
3) 結果

3)-1 立上げ試験

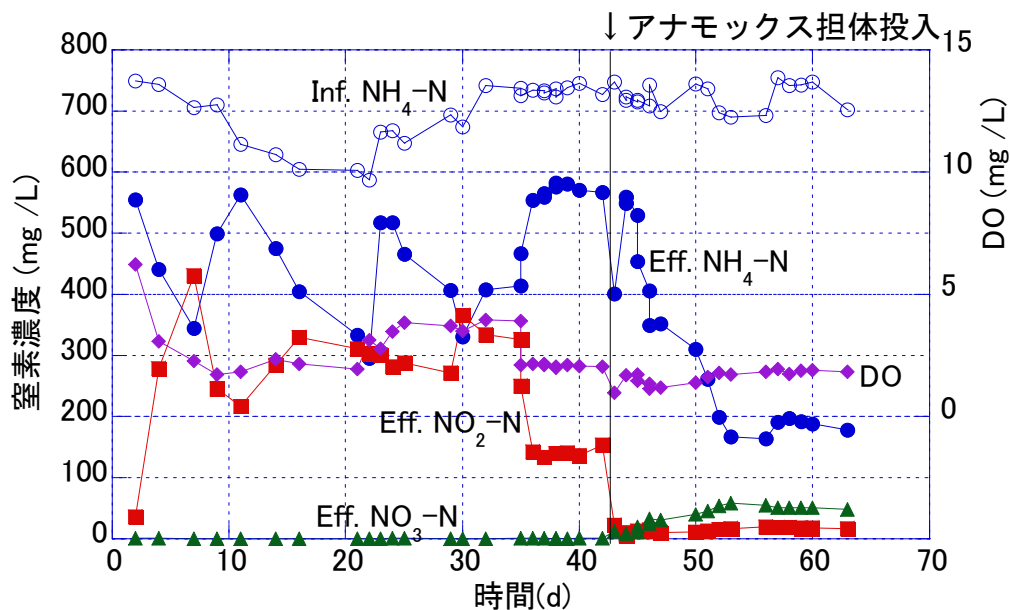
担体利用型 1槽型アナモックスシステムでは、硝化リアクタの立上げを行った後、アナモックス担体を投入する手法で立上げ試験を行った。窒素負荷、硝化速度および脱窒速度の経日変化を図Ⅲ. 2. 8-26 に示す。硝化速度は速やかに上昇し、運転開始 16 日目に 1.2 kg-N/m³/d を確認した。この間、DO 濃度が 3mg/L 以上の高い条件であったため、35 日目に槽内の DO が 2.0~2.5 mg/L となるよう調整し、42 日目にアナモックス担体を投入した。その結果、すぐに 0.5 kg-N/m³/d 程度の脱窒性能を確認でき、アナモック

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. 8-27 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. 8-26 脱窒性能の経日変化



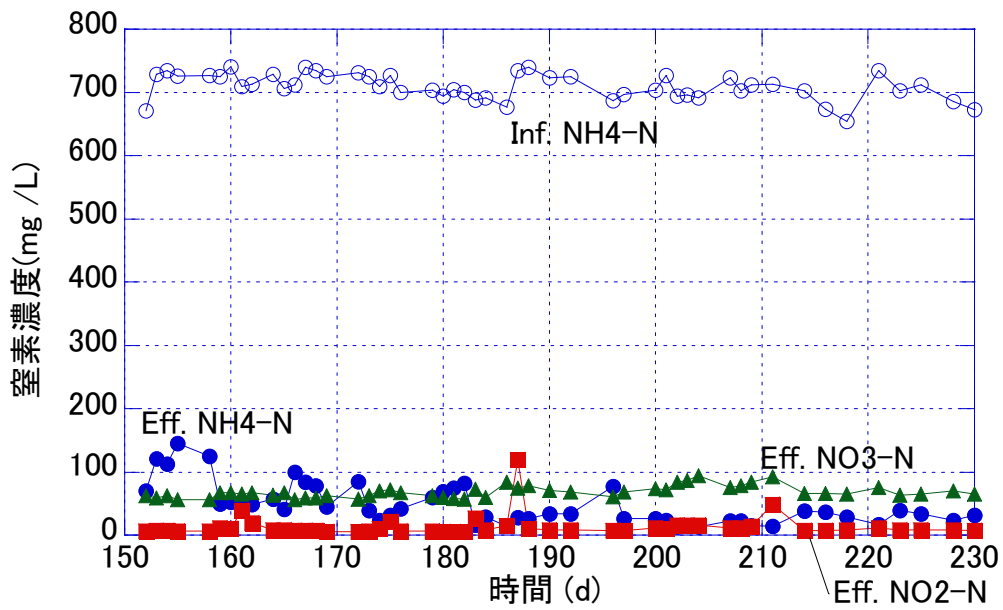
図Ⅲ. 2. 8-27 処理水質の経日変化

3)-2 長期安定性試験

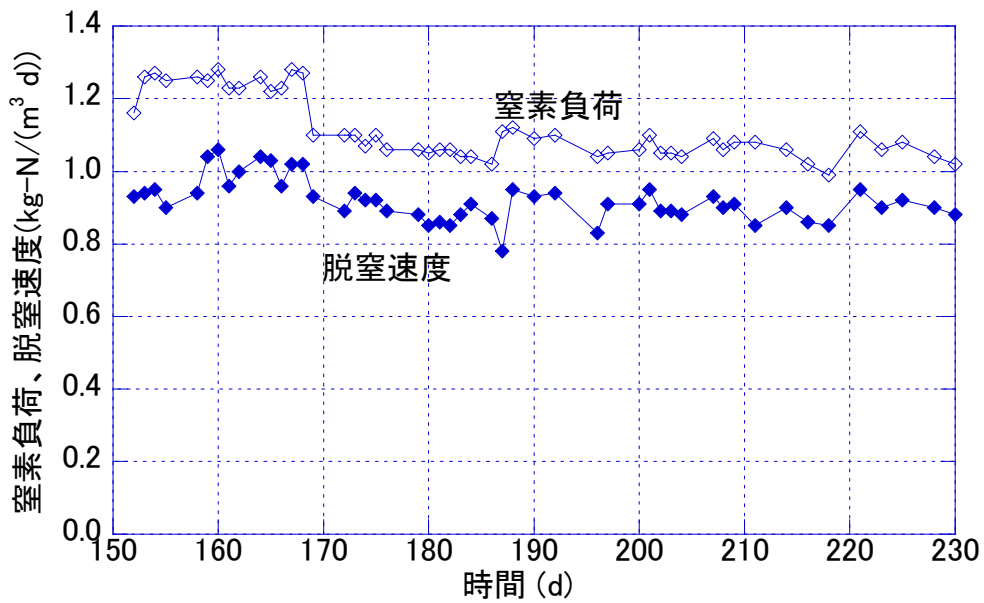
無機合成廃水を用いた長期連続試験を行い、好気条件下での脱窒活性（アナモックス反応）の安定性について検証した。流入および処理水質の変化を図Ⅲ. 2. 8-28 示す。運転開始 200 日以上経過しても安定した処理性能が継続して得られており、半年以上処理性能の維持が可能であることを確認した。また、流入水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど除去されており、処理水中には少量の $\text{NH}_4\text{-N}$ とアナモックス反応により生成した $\text{NO}_3\text{-N}$ が残留する傾向を確認した。平均水質としては、流入 $\text{NH}_4\text{-N}$ 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. 8-29 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. 8-28 脱窒性能の経日変化



図Ⅲ. 2. 8-29 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) -2 「生物膜型1槽型アナモックスシステムの検討」

1) 概要

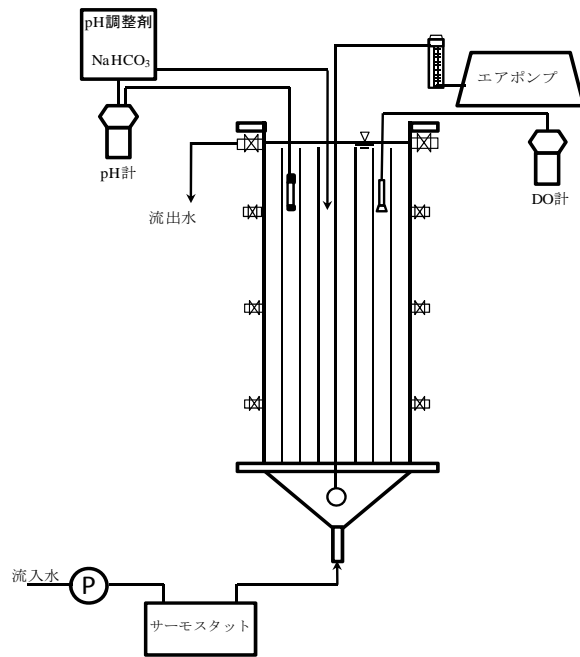
産業排水処理に向けた、よりシンプルで、扱いやすい装置開発として、アナモックス菌と硝化菌を同一槽内で維持し、1槽で処理を行う1槽型アナモックスシステムを開発する。さらに、より簡易にシステム開発ができるように、担体などを利用せず生物膜を利用したシステム開発を行った。容積80Lのベンチプラント試験装置を用いて処理性能を確認した結果、その基本性能の明確化することができた。現在、脱窒速度 $0.8\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$ まで達成しており、運転を継続することで目標値($1.25\text{kg}/\text{m}^3/\text{d}$)を達成する見込みである。

2) 方法

2)-1 実験装置

図Ⅲ. 2. 8-30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。リアクタ下部は円型で、分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 $80\text{ g}/\text{L}$ 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に流量計(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. 8-30 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. 8-6に人工無機排水の組成を示す。

表Ⅲ. 2. 8-6 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. 8-7 に各項目の測定方法及び測定機械を示した。

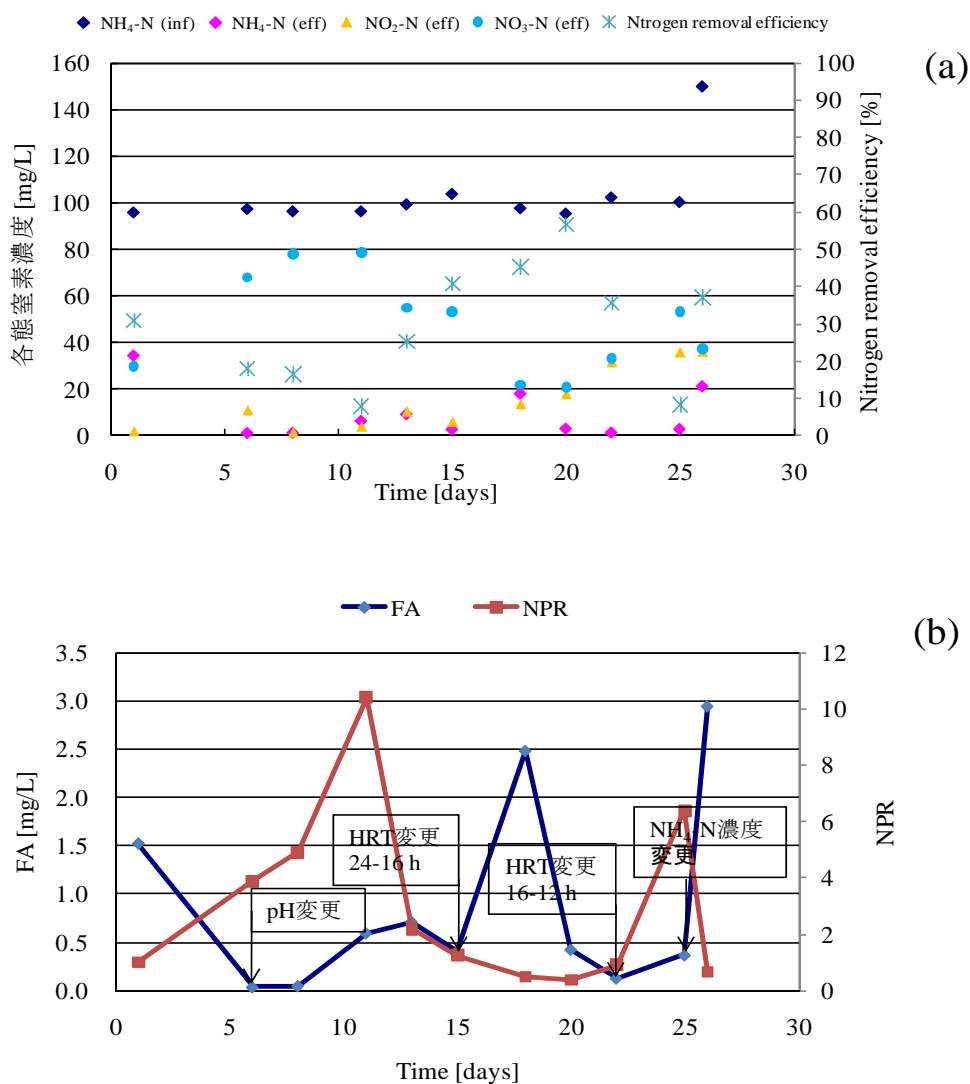
表Ⅲ. 2. 8-7 測定方法

| 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. 8-31 (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. 8-31 (b)に示す。



図Ⅲ. 2. 8-31 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°C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. 8-31 (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。

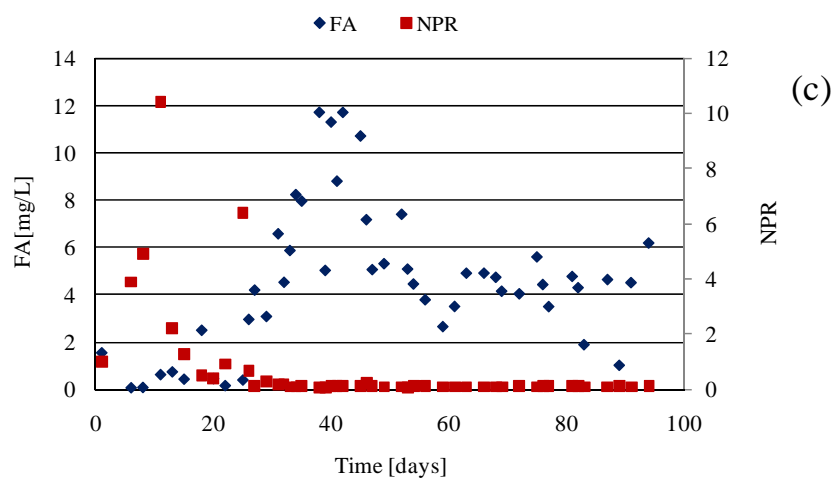
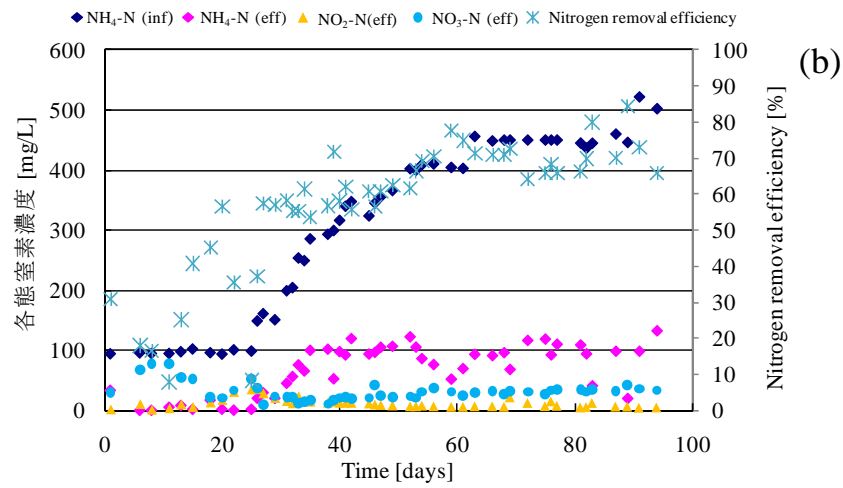
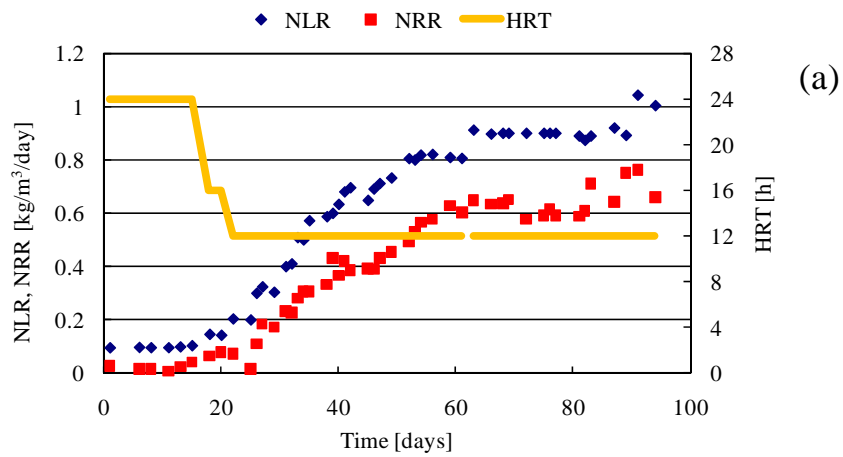
運転開始から22日目、HRTを12時間に減少させたことで、リアクタ内にNO₂-Nの蓄積がみられるようになった。一方で、NH₄-N濃度は極めて低く、anammox反応に必要なNH₄-Nが槽内に十分に残留していないと考えられたため、運転開始から25日目に流入水中のNH₄-N

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 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. 8-32(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。

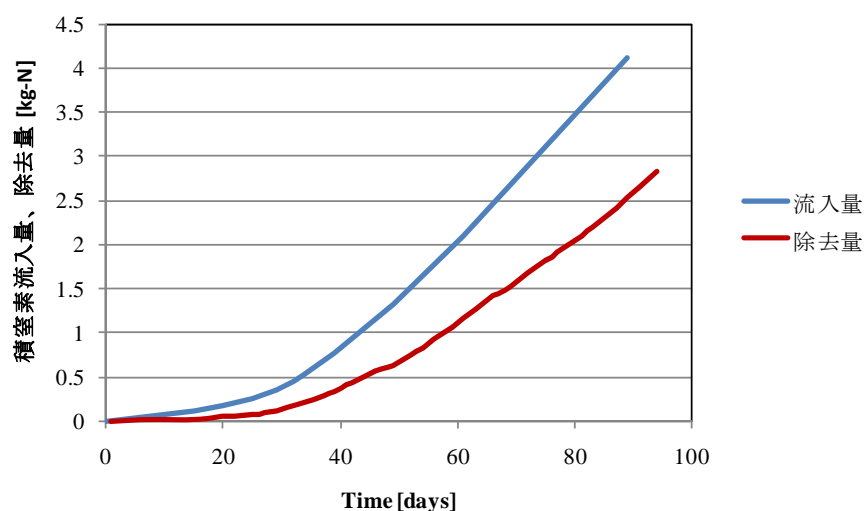
流入水中のNH₄-N濃度及び曝気量の上昇に伴い高濃度のNO₂-Nが槽内に蓄積することが懸念されたが、anammox活性に影響を及ぼすようなNO₂-Nの蓄積はみられなかった。そのため、さらに、流入水中のNH₄-N濃度を50 mg/Lずつ段階的に上昇させ、運転開始から50日目から62日目までは、流入NH₄-N濃度を400 mg/Lに高めた。



図Ⅲ. 2. 8-32 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. 8-33に 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、 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ル化した汚泥によりリアクタの 面と微生物担体との間に目 まりが生じた。その 真を図Ⅲ. 2. 8-34に示す。目 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 まりによる 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 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 下させる操作を3回繰り返して、目 まりを解消した。その際に 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 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 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 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 まりを解消させた際に 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。



図Ⅲ. 2. 8-33 累積窒素流入量及び除去量の経日変化



図Ⅲ. 2. 8-34 目詰まり時の様子

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。現在、脱窒速度 $0.8\text{kg/m}^3/\text{d}$ まで達成しており、運転を継続することで目標値 ($1.25\text{kg/m}^3/\text{d}$) を達成する見込み(平成24年2月まで)である。

2.8.2 成果のまとめ

(1) 目標の達成度

中間目標『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。』を確実に達成するため、本プロジェクトでは研究開発項目(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。各研究開発項目およびその成果について表Ⅲ.2.8-6に示す。目標数値に対する達成度は概ね完了しており、各要素技術の上に、検証試験を行う要素が含まれる開発項目(e)および(g)について検証中である。これらにより、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、アナモックス菌により半量のアンモニアを無曝気で脱窒できるため、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。全体的に当初予定よりも早く研究を進めており、成果として研究開発項目(a)での新菌の発見や(g)の新システムの提案など、質の高い成果が得られていると考えている。

表Ⅲ.2.8-6 自主目標と研究成果の達成度

| 目 標 | 研究開発成果 | 達成度 |
|---|---|------------------|
| (a)-1「新機能微生物の培養・維持」 培養量として、1日1g以上 | (a)-1 新機能微生物(アナモックス菌)の連続培養を確認、目標培養量1.0g/d以上を立証。 | 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 | (a)-2 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」 アナモックス菌の固定化技術の明確化 | (b)ポリエチレングリコール系ゲルにアナモックス菌を固定化し、担体を得た。 | 達成 |
| (c)「亜硝酸型硝化技術」 亜硝酸型硝化性能の安定維持。 | (c)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 |
| (d)「反応阻害要因の解明」 不安定化要因の明確化 | (d)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。 | 達成 |
| (e)「低水温対応型アナ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 | (e)水温20℃で1.0kg-N/m ³ /d、15℃で0.7kg-N/m ³ /dの従来の10倍以上の処理速度を安定して得た。 半量のアンモニアを脱窒でき、曝気量が50%削減できる見通しを得た。 | 達成見込み (12年2月) |
| (f)-1「16S rRNA遺伝子解析に基づく微生物相の定性・定量解析」 | (f)-1 (a)-2にて培養したアナモックス菌には、新しい微生物群であることを解明。 | 達成 |
| (f)-2「FISH法に基づく微生物相の空間分布解析」 | (f)-2 特性遺伝子を染色することで、硝化菌とアナモックス菌を別々に染色し、可視化することに成功。 | 達成 |
| (g)-1「担体利用型1槽型アナモックスシステムの検討」 基本性能の明確化 | (g)-1硝化担体とアナモックス担体を同一好気槽内で活用し、その基本性能を解明。最大脱窒速度1.4kg-N/m ³ /d。 | 達成 |
| (g)-2「生物膜型1槽型アナモックスシステムの検討」 脱窒速度1.25kg/m ³ /d以上 | (g)-2生物膜を利用した1槽型アナモックスシステムを開発基本性能を解明。脱窒速度0.8kg-N/m ³ /dまで達成 | 達成見込み (12年2月) |

(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 重要なデータを提示することができたと考える。

(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)

(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)を現在までに 16 件も行っている。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. 8-7 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. 8-7 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 | 1 件 | 1 件 | 8 件 |
| 2011 年度 | 1 件 | 件 | 0 件 | 1 件 | 0 件 | 3 件 |

(※Patent Cooperation Treaty :特許協力条約)

(5) 成果の最終目標達成可能性

最終目標『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』については、新機能微生物（アナモックス菌）を利用した新しい廃水処理システムを開発し、実証試験を終えることで十分達成可能であると考えている。

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、基礎技術の完了により、曝気エネルギーを50%以上削減できることが示せる。プロセス全体の評価では、メタノール等の薬剤添加量、汚泥処分に関わるエネルギー等がさらに削減可能であることから、実証運転により検証し、これらの付随効果の量を定量的に評価し、窒素除去に係わるエネルギーをプロセス全体として50%以上削減できることを示す。最終目標達成のための課題と解決法を以下に示す。

表Ⅲ. 2. 8-8 最終目標達成のための課題と解決法

| 最終目標 | 研究内容 | 課題 | 解決法 |
|---|--|--|---|
| 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 | <p>新機能微生物(アナモックス菌)を利用した新しい廃水処理システムを開発する。</p> <p>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、基礎技術の完了により、曝気エネルギーを50%以上削減できることが示せる。</p> <p>プロセス全体の評価では、メタノール等の薬剤添加量、汚泥処分に関わるエネルギー等を実証運転により検証し、50%以上削減できることを示す。</p> | <p>① 実排水での検証試験</p> <p>② アナモックス菌の大量培養</p> <p>③ 実証試験</p> | <p>① 阻害要因等の調査を完了し、運転適正範囲を把握。問題がある場合は、前処理工程を設置し対処。</p> <p>② 基礎培養技術の検証を終了。2m³ 規模での大量培養装置を設置し、検証する。</p> <p>③ 実証試験装置を導入し、実排水を用いた5-10m³ 規模での実証試験を実施。プロセス全体評価を行う。</p> |

IV. 実用化、事業化の見通しについて

1. 実用化までの課題と対応策

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、さらに透水性能を向上させて従来膜の2倍とする（課題1）、大型製膜機による連続製膜を可能とするために膜形成時間を短縮する（課題2）、RO膜モジュールを製作し（課題3）、運転によって実証する（課題4）、ことである。以上の課題を解決するために、課題1、2に対しては、平成22年度の基礎解析において見出した反応設計指針をもとに、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、を達成することで、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る。課題3、4に対しては、社内外関連部署の専門技術者の協力を得て、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う。課題4に対しては、タイムラグを発生させないために、他の課題と並行しながら平成23年度に運転計画策定等の予備検討を進め、平成24年度に試作モジュールで実施していく。

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 | 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る。 |
| 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う。 |
| 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、H24年度に試作モジュールで実施する。 |

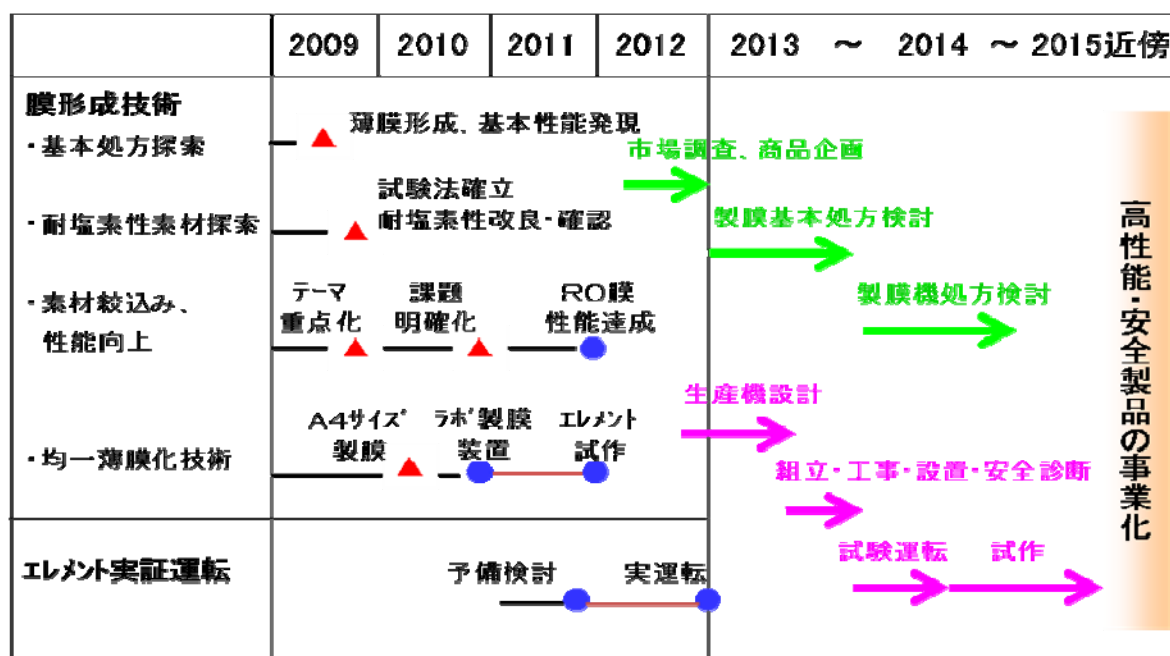
さらに実用性に対する課題を明確化するため、現在の耐塩素性および膜性能での市場性につき、社内事業部署の協力のもと、現地へのヒアリングにより調査した。その結果、中国、米国において下排水再利用および家用上水分野に市場があることが分かった。

中国では近年の急激な工業化、排水基準の格化に伴って、排水浄化に対する需要が拡大しており、特に北部の工業地域における下排水再利用に関する需要が拡大している。

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。また、下排水再利用では、現状よりも高い2価イオン除去性能が要求される可能性が高く、課題の一つである。中国におけるもう一つの市場である家 用上水市場については、人口の多い 部、沿 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。

米国でも同様に工業排水再利用用途で大きな市場が見込まれる。今後、バイオフィアリングの対策としては殺菌効率の高い塩素が使用されていくと見られるため、耐塩素性膜の市場規模はさらに拡大すると考えられる。この市場においても、さらなる省エネルギー化、低コスト化により競争力を高めることが課題として挙げられる。家 用上水においても北米を中心に非常に大きな 在市場がある。この市場では、99.99% (0.4) の高ウイルス除去性が求められる傾向にある。 0.4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。連続製膜における均一な薄膜形成技術の確立について検討を進めていく。

以上の技術課題ならびに市場性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を進めていく。すなわち、i)平成24年度助成事業におけるエレメント実証運転試験ならびに市場性調査により、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、生産機的设计・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。



図IV. 1. 1-1 実用化へ向けた課題と対応

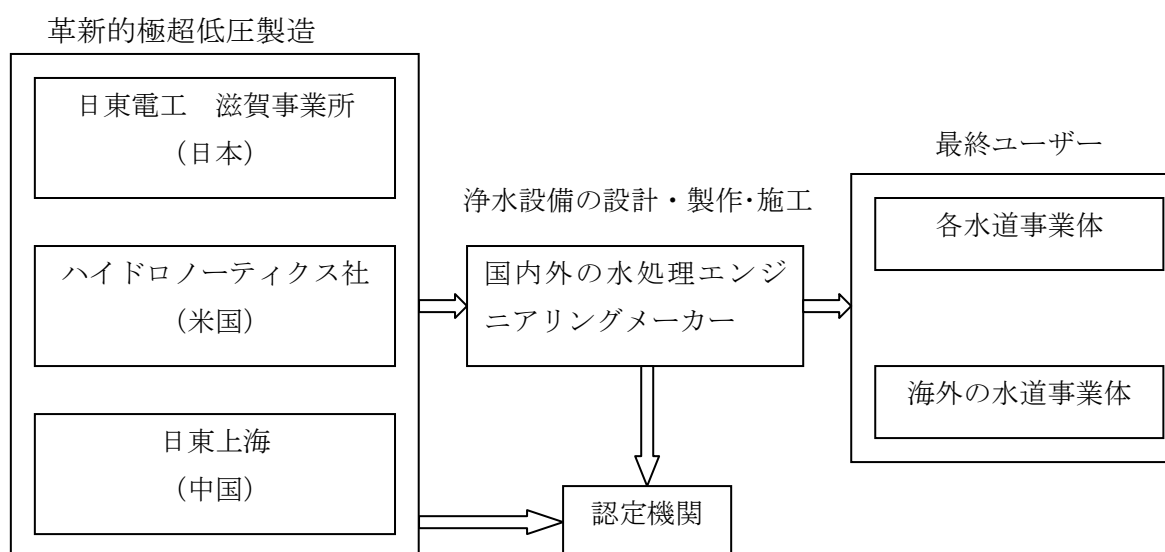
1.2 NF膜の開発

(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ュ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。



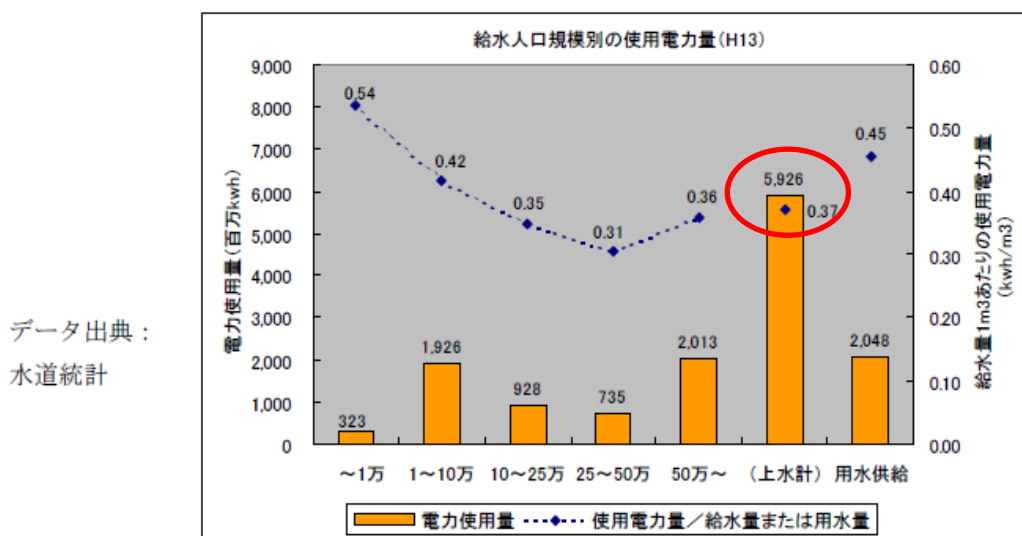
図IV. 1. 2-1 実用化へのスキーム図

革新的極超低圧NF膜の製造は最終的には日東電工 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 |
|------------------|-------------------------|
| 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/m ³ | 現行NTR-729HF (1.7? /m ² /d at 1MPa) | 0.15Kwh/m ³ (-25%) | 開発膜 (2.3 ? /m ² /d at 1MPa) | 0.1Kwh/m ³ (-50%) | 開発膜 (3.4m ³ /d at 1MPa) |
| エレメント | 0.33Kwh/m ³ | NTR-729HF-S2 (2.0? /d at 1Ele) | 0.26Kwh/m ³ (-48%) | 開発膜 S2 (3.8m ³ /d at 1Ele) | 0.17Kwh/m ³ (-50%) | 開発膜 S2 (4m ³ /d at 1Ele) |
| 備考 | Total 0.46 K wh/m ³ 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

22年度に新たに開発されたNF膜のエレメントでの性能は中間目標を達成しているが、最終目標である50%省エネ膜の開発には、さらに高透水化のメカニズム解明(シミュレーション及び陽電子消滅法/SEM等)と、新たな有機・無機ハイブリット化の検討が必要である。

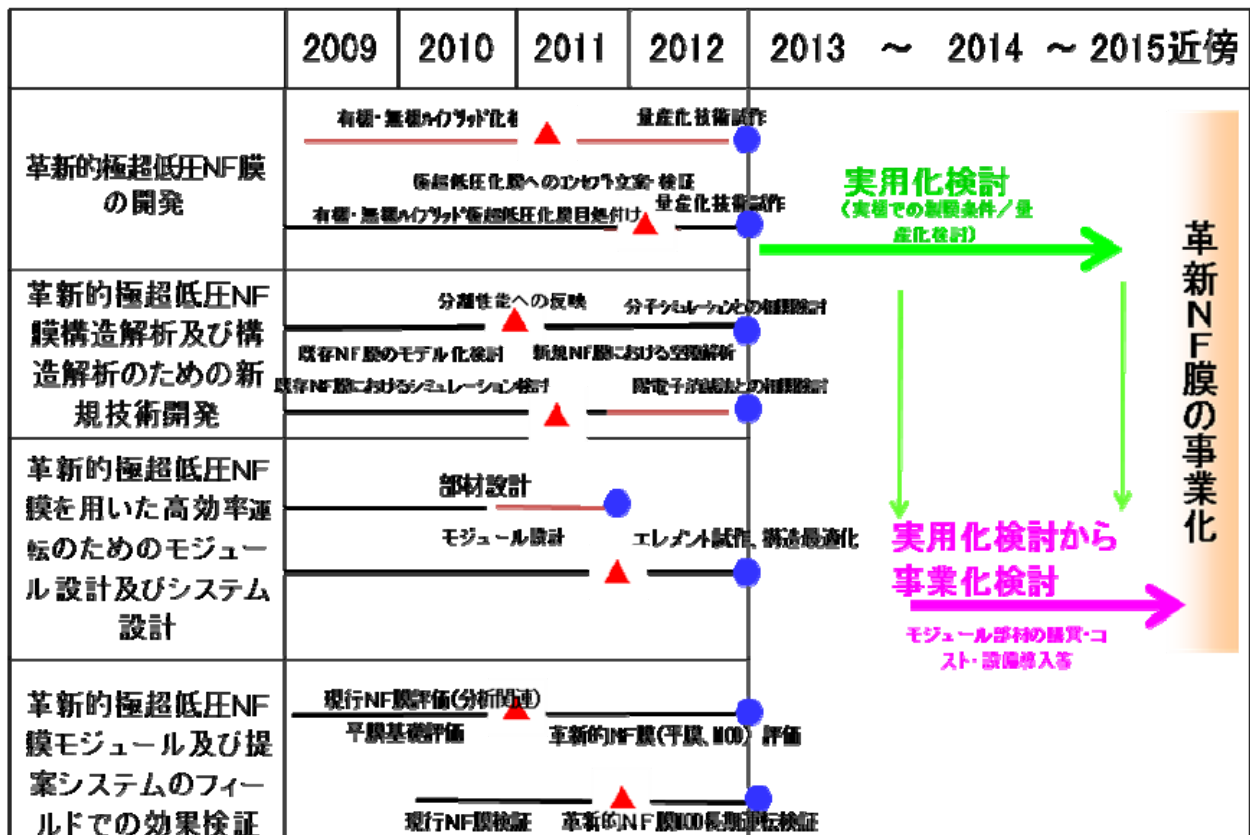
また、22年度に開発された新規NF膜を用いて、エレメントのフィールドでの検証をとおして、製膜及び量産化技術へのフィードバックを行い、ライフサイクルエネルギーとしての50%削減を達成する見通しである。

(5) 対応策

22年度に開発された、新規NF膜の解析及びフィールドでの検証を4グループ連携で行うことが可能となり、高性能化のメカニズム解明をから、製膜時の設計及び開発へのフィードバックと、エレメント化フィールド実証試験から、システムとしての消費エネルギー削減を加えることで、最終的な目標であるライフサイクルエネルギーを、50%削減する。

(6) 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

22年度までに開発された新規のNF膜の透過シミュレーション及び陽電子消滅法によるメカニズム解析、及びモジュール化にフィールド試験の試験結果を膜の設計開発へフィードバックすることで、最終目標であるライフサイクルエネルギーとして、50%の省エネ化を達成するシステムの開発を行う。

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中間目標である、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、0.5nm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た。今後は最終目標達成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標準化を目指す。なお、市販されているRO膜、NF膜の測定だけでなく、本プロジェクトの中間評価までに作製されたRO膜、NF膜に関しても、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0.2keV以下の精度での、信頼性の高い、高分子系分離膜中の1.0nm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0.5nmから10nm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

平成22年度までにRO膜中の1.0nm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（1.0nm 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を 200ns 以上の帯域まで拡張した寿命計測技術を、平成23年度末までに新たに開発し、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、10nm までのナノ細孔評価への適用を実現する。

●標準化に関する課題

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問題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、ユーザーなどによる実証試験研究を本プロジェクトで主体的に実施する。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細孔評価用陽電子消滅共同利用設備を利用することにより、新規開発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向けた指針を作成する。

(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 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

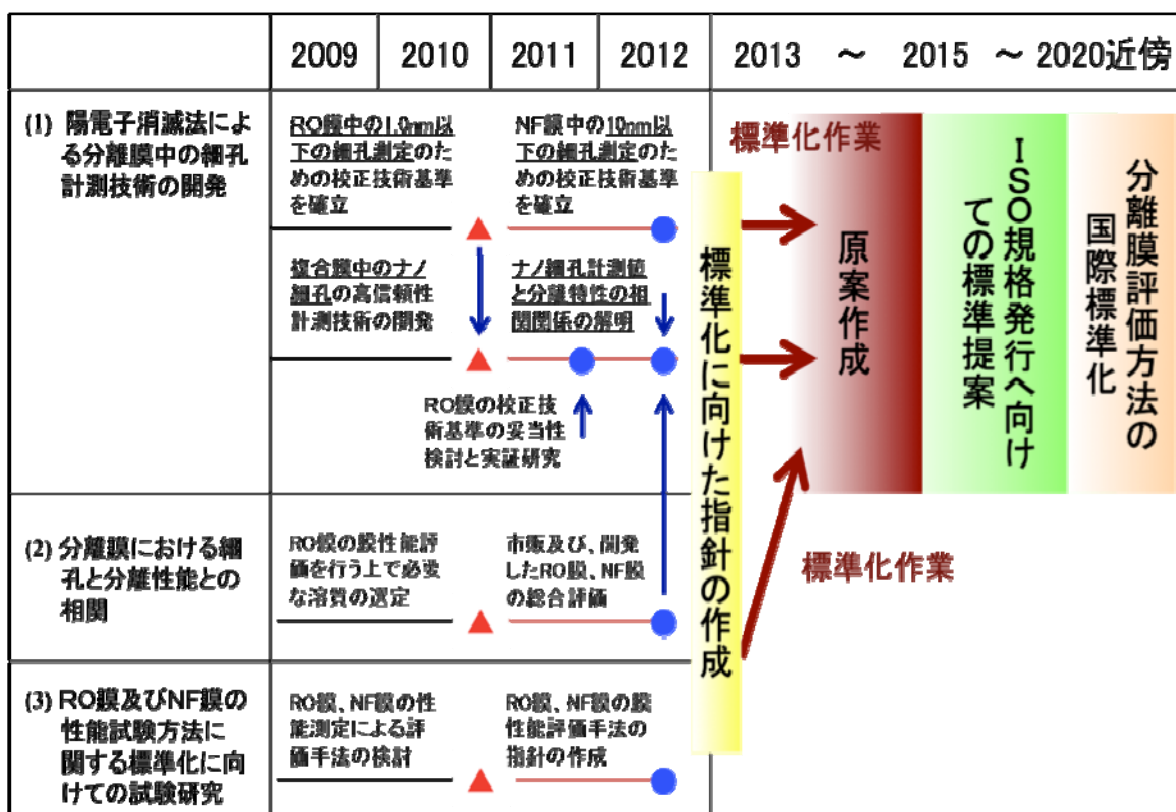
本目標を達成するために統一的なRO膜及びNF膜の性能試験手順の確立し、さらに、基準分離膜試料を利用した陽電子消滅法による細孔測定と、確立した手順による分離性能の評価測定を行うことにより、相関関係を明らかにする。

(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、分離膜性能測定の方法を検討し、統一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する。

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

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う。 |
| 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う。 |
| 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する。 |
| 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る |
| 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する。 |

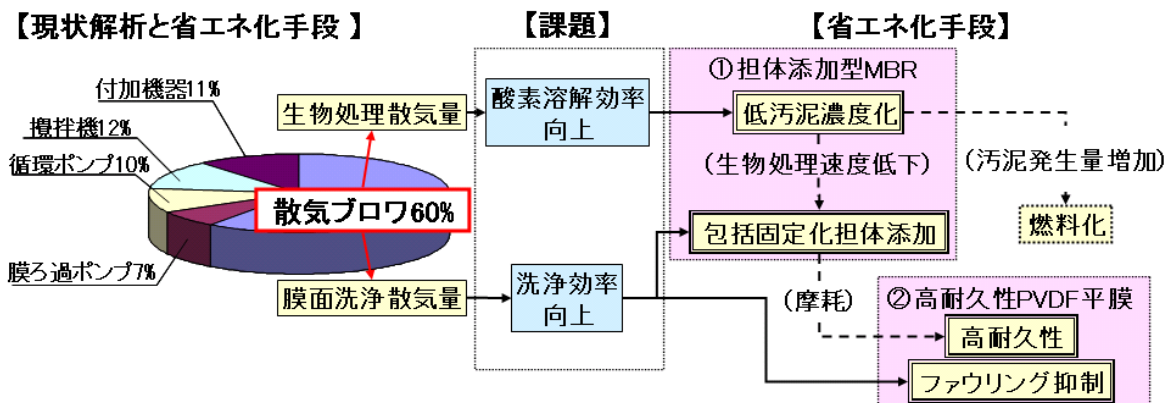
課題1については、小型ろ過実験装置とベンチスケール装置（処理規模 3m³/日）による基礎検討、及び流体シミュレーション等による解析も活用した膜ユニットの開発により当該課題の解決を実施する。課題3については、パイロットプラント（処理規模 30 m³/日）による実下水処理実証試験を実施する。課題3に対しては、平成23年度から

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る。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期検討/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、生産条件を確立していく。

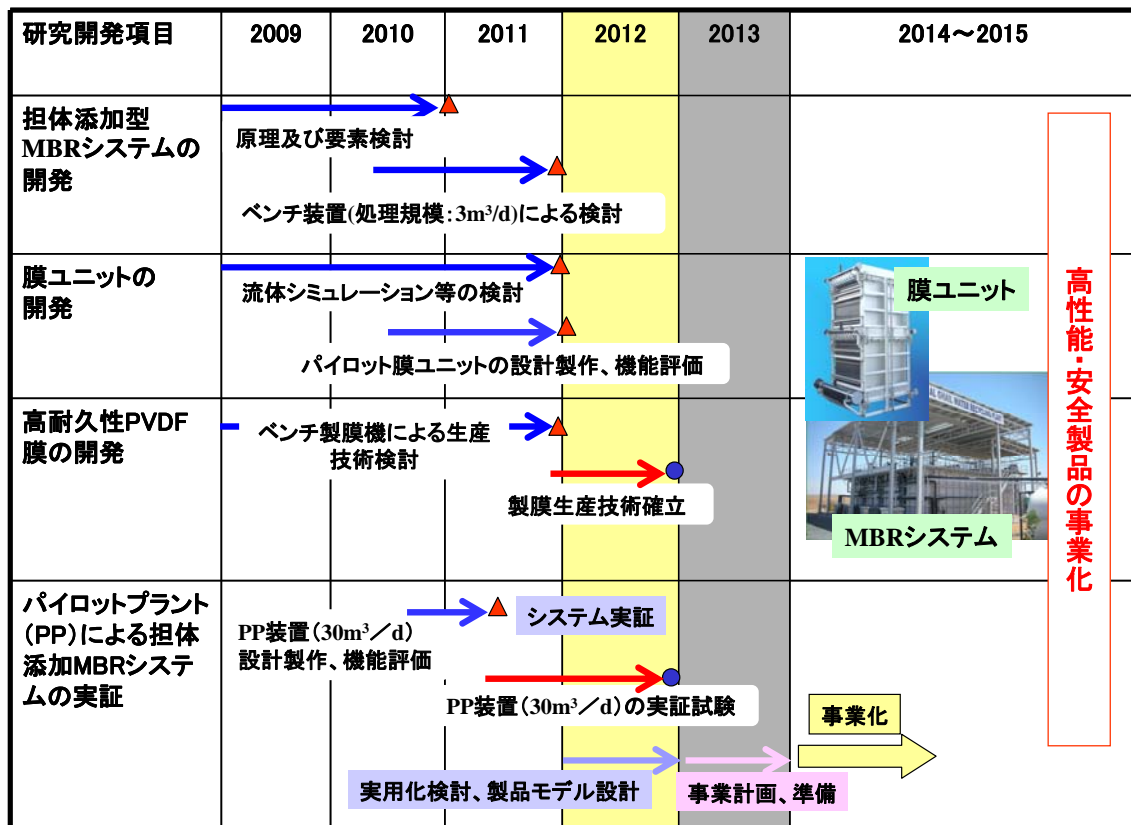
(2) 事業化までのシナリオ

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、う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でき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で進めていく。



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、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。

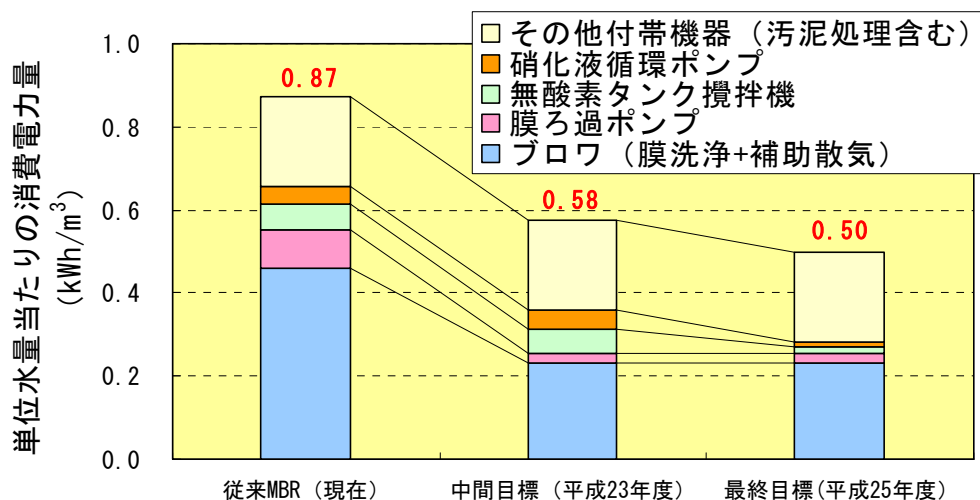
1.5 省エネ型MBR技術の開発

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

各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の見通しを図IV.1.5-1に示す。最終目標であるMBRシステムの消費エネルギー30%削減については平成23年度中に現在のパイロット試験装置を改造して実証試験装置（400m³/日×1系列、150m³/日×1系列）とし、平成25年度にかけて平成23年度までの成果を実証確認するとともに、エアリフト循環ポンプの採用等付帯機器の省略・高効率化等に取り組むことで最終目標達成を目指す予定である。

また、MBR技術の国際標準化については近年、欧 や中国等地域においてその準備段階と思われる産業界の動きが顕在化している。弊社では平成21年度には NEDO 事業としてMBR技術に関する海外標準化動向等に関する基礎調査の一部業務を受託する等情報収集及び対策検討を実施してきており、今後も国内MBR産業と共に同様の活動を継続実施していく。



図IV.1.5-1 MBRシステム全体の消費エネルギー削減の見通し

(2) 事業化までのシナリオ

前述のように本研究開発課題においてはMBR技術普及のための最重要課題であるMBRシステムの消費エネルギー削減に取り組み、その過程で開発した膜ユニット製品及びMBRシステムを速やかに市場導入していく予定である。

非公開部分あり

(3)波及効果

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 等地域に対して、本研究開発項目において開発する膜ユニット製品及びMBRシステムを販売することを通じて世界の水問題の解決に貢献していく。

弊社試算によるとMBR用途向け機器（膜ユニット）の市場規模は 213 億円（2008年）であり、今後、中国等を中心に 2013 年までに 428 億円に拡大する見込みである。弊社では本研究開発項目の推進により製品競争力を高めることで、現在 20～25%と推定される市場シェアを 30%以上に高めることを目指す。

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。

(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。実際の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に含浸樹脂の提案・拡販を行う。ミキサーセトラと比較して、含浸樹脂装置は小型でイニシャルコストが安価であることから特に 細企業も含めて拡販が見込める。

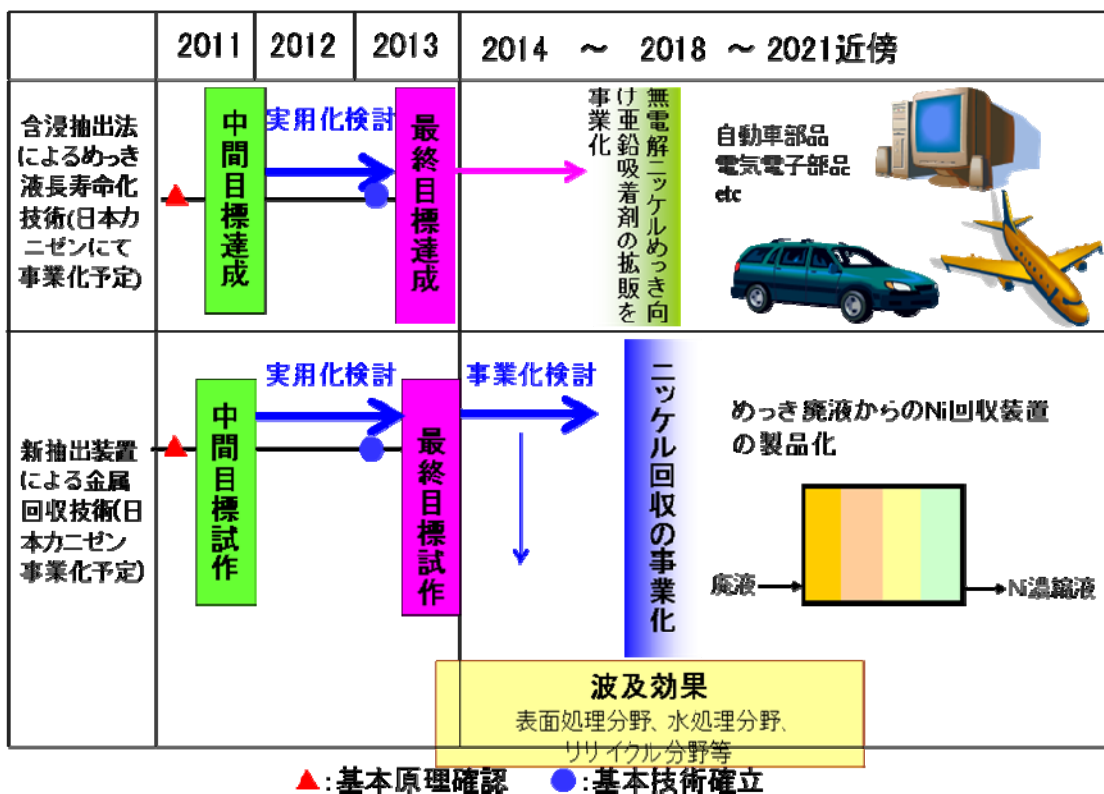
(3) 波及効果

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 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、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。



図IV. 1. 6-1 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 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 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。

(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）。

(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

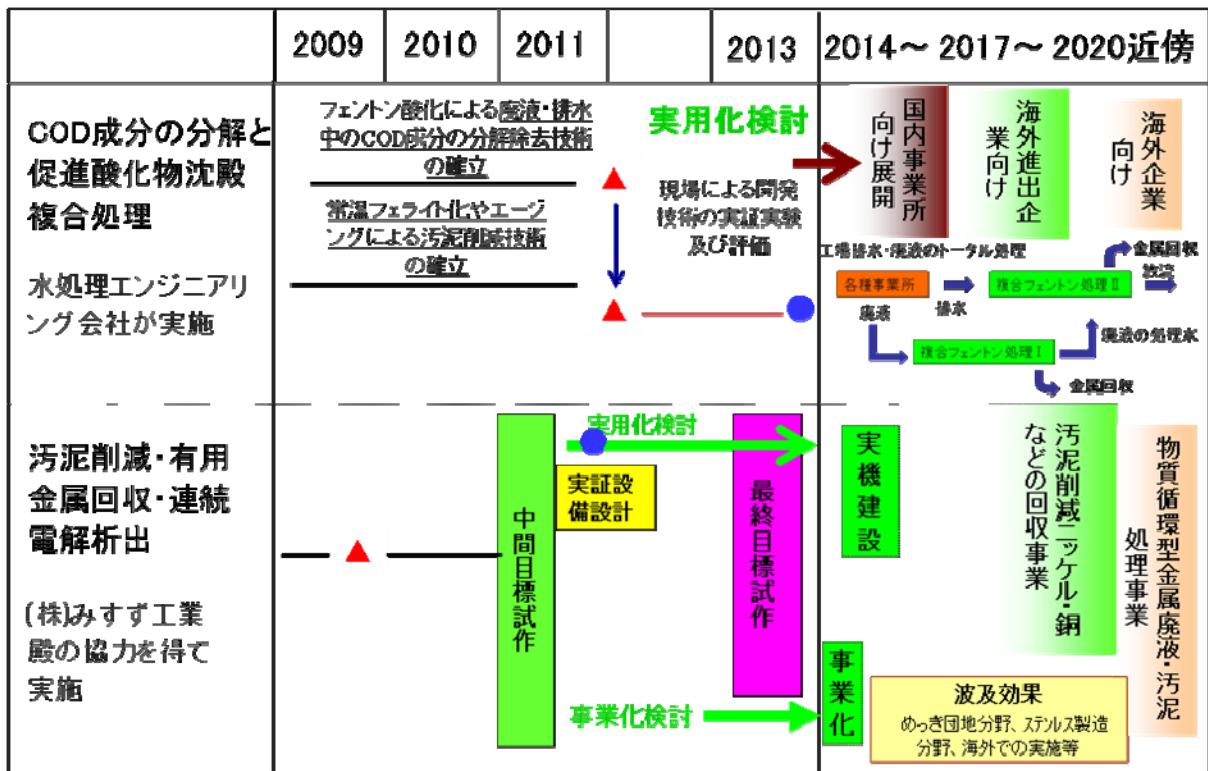
無電解銅めっき廃液中の COD 成分をフェントン酸化で分解後、処理液中の銅を酸化物に変換し、資源価値が高い含水率 60%以下の汚泥が得られることから、実用化の可能性は高いと考えられる。さらに、廃液だけでなく排水についても同様の処理が可能であり、廃液から排水にわたるトータルな処理システムが確立できることから、実用性の可能性はさらに高まると考えられる。

(2) 事業化までのシナリオ

平成 24 年度からの共同研究事業において NEDO から委託された企業が、無電解銅めっきを行っている事業所で廃液処理と排水処理について実証試験を行う。これによって、各処理の有効性を実証するとともに、廃液から排水にわたるトータルシステムについてもその有効性を実証する。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）。

(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る。また、低濃度の有害物質を含む排水を排出する事業所などで、活性炭に変わる安価な処理法としても有望であり、排水処理法としても波及効果が期待される。



▲:基本原理確認 ●:基本技術確立

図IV. 1. 6-2 沈殿法に関する事業化スケジュール

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¹⁾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、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。とりわけ今回のプロジェクトでの大きな成果は、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がわかった。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、ニッケルを含んでもその多くは埋立地などに捨てられていた。銅などと比べてニッケルのリサイクル率は低く40%程度であり、この分野は未開拓な市場がある²⁾。

当該技術は、金属資源が枯渇・高騰し、埋立地不足が懸念されている状況下で、安価で性能が良くエネルギー消費の少ない汚泥処理技術であり、実用化は可能と考える。

(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年度共同研究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（前記図IV.1.6-2 参照）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化を先を絞り込む。また海外市場の調査及び海外展開についても動き出す。

(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方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、アジア国のGDPは北米、EUを追い越し、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。企業形態にかかわらず技術は輸出ができると考えられる。

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。

【参考文献】

- 1) 大塚 隆夫：「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)

2) (株)富士経済:「レアメタル・ 金属関連市場の現状と将来展望」、p75(2008)

1.6.3 有害元素吸着除去技術開発

1.6.3.1 ほう素吸着剤開発

(1)成果の実用化可能性

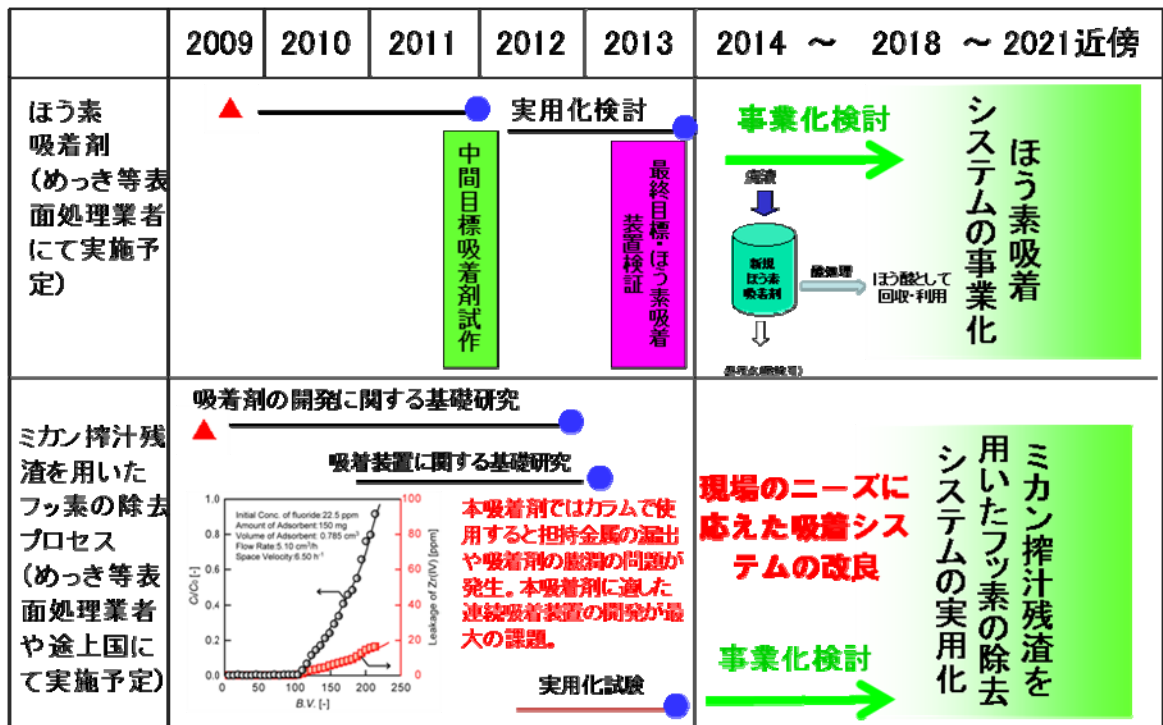
大規模めっき工場の場合は、ほう素の排水基準をクリアできる技術水準および資金を有しているとの調査結果から、問題は小規模工場と考えられる。ほう素の吸着には膜による濃縮を経た後の吸着剤による処理が非常に有効であると考えられるが、濃縮の工程を導入する場所および資金が限られることが問題である。従って実用化には、廃液タンクに吸着剤を入れるという、最もコストを掛けずに導入できる方法を採用し、吸着剤も現在より安価であることが、より望ましい。ほう素の吸着装置を商品化する際に競合が想定される他社の開発動向として、日本電工のレンタル方式の吸着塔があるが、この吸着容量が 5g/L 以下であり、平成 23 年度終了時点で最終目標である、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 発を合わせて行う。

(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 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 に示す。

(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。



▲: 基本原理確認 ●: 基本技術確立

図IV. 1. 6-3 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。

(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の中小のめっき業者を対象に本技術の活動を行う。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 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。

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、1,4-ジオキサン分解の為の促進酸化処理装置（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、1,4-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（ 売予定先）

1,4-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 1,4-ジオキサンを含有する排水処理の相 があり、平成 2 1 年度～ 2 3 年度に得られた、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。また、研究開発の最終目標に対し、それを達成するための課題と解決策をまとめ、表IV. 1. 7-1 に示す。

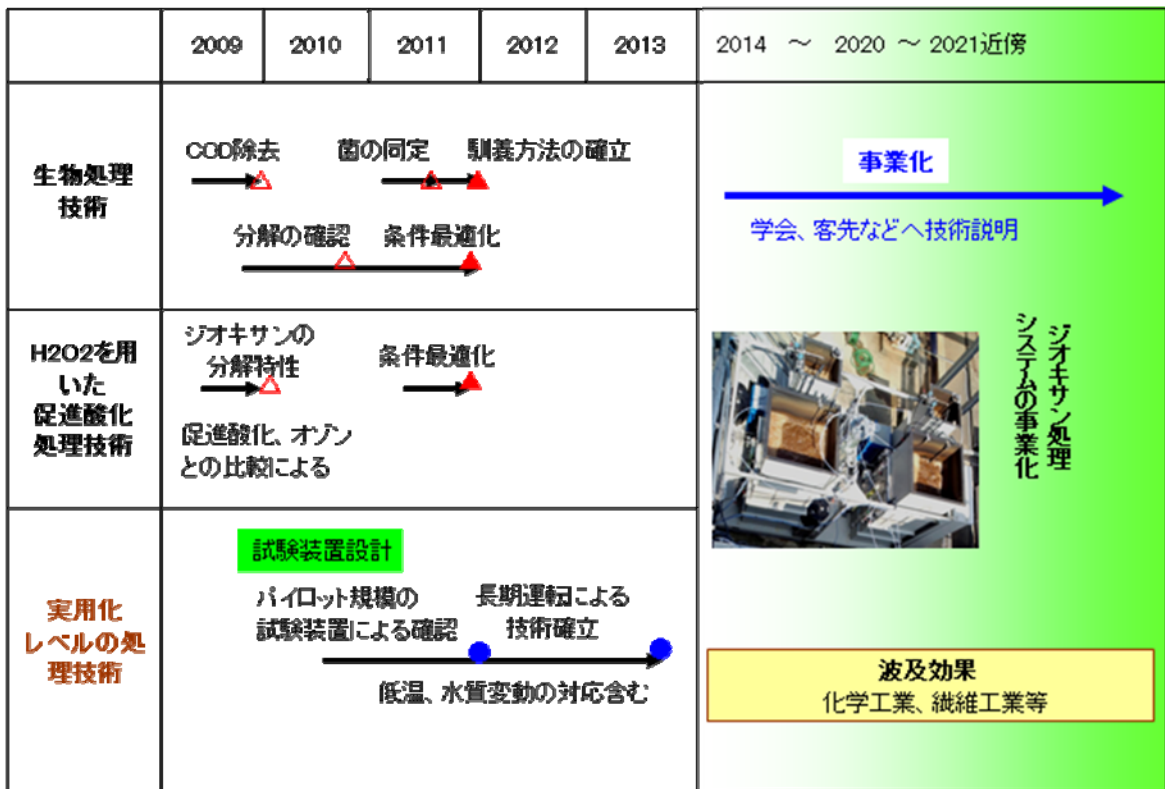
(1)研究開発を考えるに至った経 （動機）

将来的に 1,4-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 があり、1,4-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

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、1,4-ジオキサン含有排水の処理システムの周知を図る。1,4-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 830 m³/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、1,740 億円の市場が生まれることになる。

$$2,100 \text{ 工場} \times 830 \text{ m}^3/\text{日} \times 1/2 \times 20 \text{ 万円/m}^3/\text{日} = 1,740 \text{ 億円}$$

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 170 億円で現在の 5.8 倍の市場になり、市場創出効果が大き

いといえる。

$$1,740 \text{ 億円} / 10 \text{ 年} / 30 \text{ 億円} = 5.8 \text{ 倍}$$

(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

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、促進酸化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

促進酸化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、促進酸化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える。

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される。

- ①適用範囲：この廃水処理装置は、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、医薬品製造廃水、半導体廃水など様々な産業界から排出されている。開発した窒素廃水処理システムは、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 製造 | 299 | 155 | 144 | 30 |
| 化学 料 | 69 | 28 | 41 | 126 |
| 鉄鋼 | 296 | 136 | 160 | 260 |
| 紙・パルプ | 812 | 440 | 372 | 60 |
| 績業 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 |
| 薬品製造 | 326 | 180 | 146 | 97 |
| 有機化学工業 | 424 | 218 | 206 | 101 |
| 電気めっき（定基準適用） | 1,800 | 547 | 1,253 | 120 |
| 無機化学工業（一部 定適用） | 470 | 228 | 242 | 365 |
| 産（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

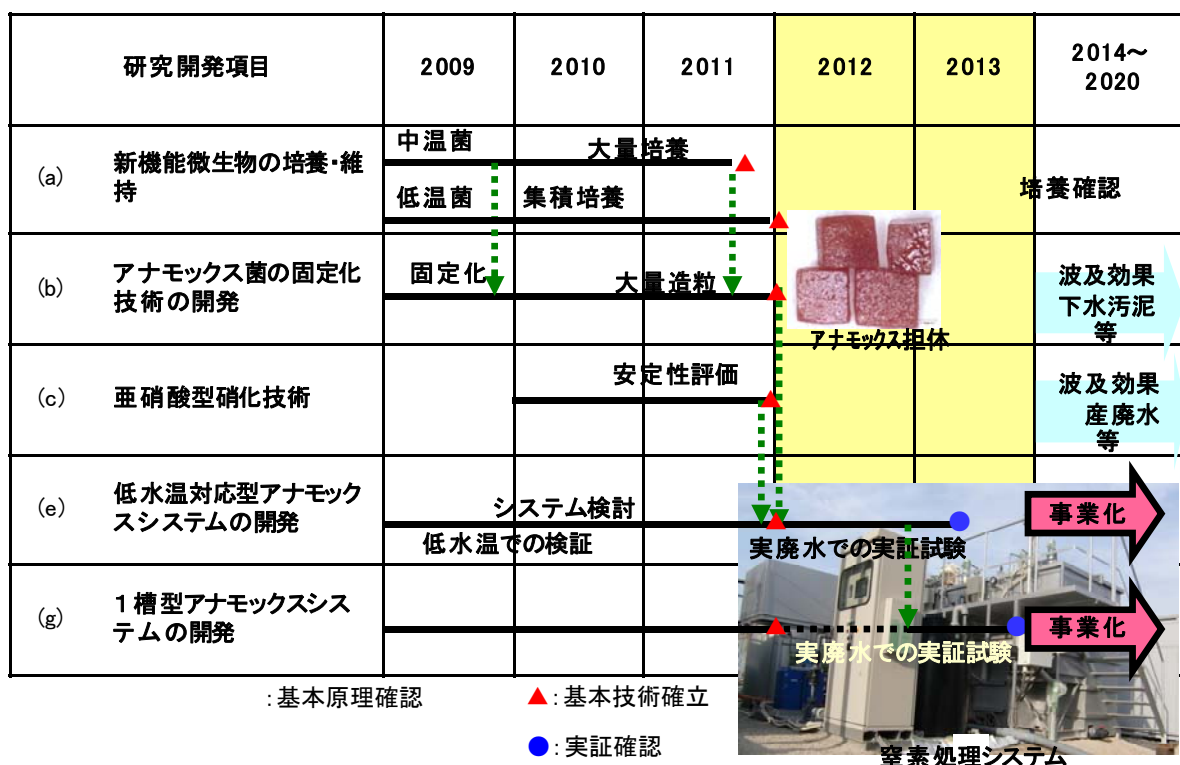
おり、各種工場廃水や下水の処理など、幅広く用いられている。この硝化・脱窒法は有用であると考えられるが、特に窒素濃度が高い廃水において、①硝化に多大な曝気動力を要することや、②脱窒に要するメタノール等の薬注費の増大、③メタノール添加に伴う余剰汚泥の処分費、④処理速度が遅いため、大きな設置スペースが必要などといった、多くの課題が残されている。

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ている。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、この目標は達成できる。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る見込みである。

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。現在検討中であるが、2011 年度末までには、適用廃水への知見を重ねる予定である。

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 m^3 規模での培養試験が必要であり、2011 年度に培養槽の検討を行い、2011 年度末には検証を終了する予定である。

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 m^3 規模スケールアップ検討が必須な課題である。既に実証試験装置の検討に着手しており、2012 年度には拡販に必要な実証データが得ら見込みである。

なお、日立 PT では、新機能微生物とは異なるが、硝化細菌を固定化した担体開発の経験があり、反応槽のスケールアップ検討を行った実績がある。これらのノウハウを基に、効率的な実証検討を行う予定である。

平成 20・03・25 産局第 7 号

平成 20 年 4 月 1 日

環境安心イノベーションプログラム基本計画

1. 目的

資源制約を克服し、環境と調和した持続的な経済・社会の実現と、安全・安心な国民生活を実現するため、革新的な技術の開発等を通じた地球全体での温室効果ガスの排出削減、廃棄物の発生抑制（リデュース）、製品や部品の再利用（リユース）、原材料としての再利用（リサイクル）推進による循環型社会の形成、バイオテクノロジーを活用した環境に優しい製造プロセスや循環型産業システムの創造、化学物質のリスクの総合的な評価及びリスクを適切に管理する社会システムの構築を推進する。

2. 政策的位置付け

第 3 期科学技術基本計画（2006 年 3 月閣議決定）及び分野別推進戦略（2006 年 3 月総合科学技術会議）における国家的・社会的課題に対応した研究開発の重点推進分野である環境分野及び国の存立にとって基盤的であり国として取り組むことが不可欠な研究開発の推進分野であるエネルギー分野に位置付けられるものであるほか、次のとおりである。

「地球温暖化対策技術研究開発の推進について」（2003 年 4 月総合科学技術会議）

総合科学技術会議重点分野推進戦略専門委員会に設置された温暖化対策技術プロジェクトチームでまとめられた上記報告書における研究開発推進戦略に対応するものである。

Cool Earth - エネルギー革新技术計画（2008 年 3 月経産省公表）

重点的に取り組むべきエネルギー革新技术「21」を含むものである。

京都議定書目標達成計画（2005 年 4 月閣議決定）

目標達成のための対策と施策のうち地球温暖化対策技術開発の推進に位置づけられるものである。

イノベーション 25（2007 年 6 月閣議決定）

イノベーション立国に向けた政策ロードマップ - 技術革新戦略ロードマップ「世界的課題解決に貢献する社会 ものづくり技術分野」の中で「3R 型設計・生産・メンテナンス技術、製品の設計・製造段階でのリサイクル阻害物質の使用排除を可能とする技術、製品中の有用・有害物質管理技術の開発・標準化」が資源を有効利用し、環境に配慮したものづくり技術として位置づけられている。

21 世紀環境立国戦略（2007 年 6 月閣議決定）

今後 1、2 年で重点的に着手すべき八つの戦略の中で「3R 関連法制度等の充実や技術開発の支援を通じて、製品のライフサイクル全体での天然資源投入量の最小化や再生資源の高付加価値製品への利用を促進し、資源生産性の更なる向上と環境負荷の低減を図る」との方針が示されている。

経済成長戦略大綱（2006 年 7 月財政・経済一体改革会議）

「環境と経済の両立を図るため、金融面からの環境配慮を進めるとともに、環境技

術の開発、3Rイニシアティブやアジア環境行動パートナーシップ構想による優れた技術・制度の国際的な普及と標準化等に向けた取組を進める」との方針が示されている。

産業構造審議会廃棄物・リサイクル小委員会基本政策ワーキンググループ報告書（2008年1月）

「近年、安定供給が懸念されているレアメタルの中には、使用製品からの回収・再利用技術が確立していないものもあることから、回収された使用済製品から効率的に抽出するための新たな技術の開発にも取り組むべきである。」とされている。

バイオマス・ニッポン総合戦略（2006年3月閣議決定）

バイオマスの変換に関する戦略として、経済性の向上、革新的な変換技術の開発に取り組むこととしている。

新産業創造戦略2005（2005年6月経済産業省）

先端的新産業分野として揚げられた戦略7分野の一つの「環境・エネルギー・機器・サービス」及び「健康・福祉・機器・サービス」に該当し、「技術戦略マップ」を活用し、効果的な研究開発を促進することが今後の取組として指摘されている。

「新・国家エネルギー戦略」（2006年5月経済産業省）

省エネルギーフロントランナー計画において省エネルギー技術開発の一層の推進を図ることとしている。

バイオテクノロジー戦略大綱（2002年12月BT戦略会議取りまとめ）

持続可能な快適社会の実現（よりよく暮らす）に向けて、バイオテクノロジー（BT）を活用して、画期的な新製品の開発と工業生産の抜本的効率化を図るとともに、生産に要する環境負荷を大幅に減少させることとしている。

3. 達成目標

・地球温暖化防止新技術

- (1) 世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標のもと、経済成長と温室効果ガスの排出削減の双方を同時に達成できる革新的技術を開発し、それらを通じて2013年以降の次期枠組みに主要排出国の参加を促すための国際協力を推進

【目標】 世界全体の温室効果ガス排出量を現状に比して2050年までに半減

- (2) 「京都議定書」で課せられた温室効果ガス削減目標の達成

（「京都議定書目標達成計画」に示された各部門の目安としての目標（基準年比）は以下のとおり）

【目標】

エネルギー起源CO₂： +0.6%

非エネルギー起源CO₂： 0.3%

メタン： 0.4%

一酸化二窒素： 0.5%

代替フロン等3ガス： +0.1%

- () 「京都議定書目標達成計画」とは、「地球温暖化対策の推進に関する法律」に基づき、「京都議定書」の6%削減約束を確実に達成するために必要な措置を

定めるものをいう（平成17年4月閣議決定、平成18年7月一部変更）。

．3 R

2015年度までに以下の目標の達成を図る。

資源生産性：約42万円/トン（2000年度：約26万円/トン）

循環利用率：約14～15%（2000年度：約10%）

最終処分量：約23百万トン（2000年度：約56百万トン）

（備考）

資源生産性 = (GDP)/(天然資源等投入量)

循環利用率 = (循環利用量)/(循環利用量 + 天然資源等投入量)

．環境調和産業創造バイオ

バイオプロセスによって有用物質を生産し、廃棄物や汚染物質を発酵等により処理又は再資源化するという、循環型の産業システムを実現するために必要な技術基盤の構築を図るとともに、遺伝子組換え体の産業利用における安全性管理の充実を図る。具体的には、工業プロセスにバイオテクノロジーを導入することや、微生物や植物機能等を活用したモノ作り技術の開発、バイオマス利用、及びバイオ技術による産業廃水等処理技術の開発等を通して、環境調和型産業の創出に資する。

．化学物質総合評価管理

化学物質のリスクの総合的な評価を行いつつ、リスクを評価・管理するための技術体系を構築する。そのために、化学物質のリスクに係る国民の理解増進のための基盤、事業者が自らリスクを判断する手段及び国が規制等の施策を講ずる際の手段として、化学物質のライフサイクルにわたるリスクの総合的な評価管理を行うための手法を確立するとともに、リスクの削減に資するプロセス、手法の開発、さらには知的基盤を整備する。

4．研究開発内容

- 1．CO2固定化・有効利用技術

排出される二酸化炭素を分離回収・固定化することや、有用物質に変換する技術を開発する。

（ ）共通技術開発等

（1）プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発

概要

二酸化炭素の固定化・有効利用技術開発は、現時点においては基礎的研究分野に属する研究が多く、長期的観点からの取り組みが必要不可欠。このため本事業では将来において実現可能性の高い二酸化炭素固定化・有効利用技術に関する革新的な技術シーズを発掘し、実現可能性を確認した上で、基盤技術として確立する。

事業期間

1999年度～2011年度

実施形態

適切な研究課題、実施企業等を選定し、先端的研究、基盤技術研究の2段階で

実施。

(2) 地球環境国際研究推進事業

概要

地球温暖化問題の解決に向け、C T I (気候変動技術イニシアティブ) 等の国際的な枠組みを活用し、諸外国との研究協力を進めることにより、世界的な温暖化問題への取り組みを強化する。

事業期間

2 0 0 2 年度 ~ 2 0 1 1 年度

実施形態

諸外国との連携のもと、テーマ毎に適切な研究体制を構築し実施。

() 二酸化炭素分離回収・貯留・隔離技術開発

(1) 低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術開発

概要

二酸化炭素を分離回収するための、低温再生可能な吸収液を開発し、鉄鋼プラントの低温度レベルの廃熱と高濃度二酸化炭素排ガスを用いてパイロット試験を実施して、二酸化炭素分離回収コストが大幅に削減されることを実証する。

技術目標及び達成時期

2 0 0 8 年度までに、C O 2 分離回収コストを大幅に削減する技術を実証する。

研究開発期間

2 0 0 4 年度 ~ 2 0 0 8 年度

(2) 分子ゲート機能 C O 2 分離膜の技術研究開発

概要

圧力を有するガスからの C O 2 / H 2 の分離用に期待されている膜技術の実用化ステップの前進を目的に、分子ゲート機能分離膜の高圧下における C O 2 / H 2 選択性の向上、分離膜モジュールの大型化に取り組む。

技術目標及び達成時期

2 0 1 5 年頃において、石炭ガス化複合発電 (I G C C) 等の圧力ガスから従来の 3 分の 1 程度 (1 , 5 0 0 円 / t - C O 2 程度) のコストで C O 2 を分離回収することを可能とする技術の確立を目指す。

研究開発期間

2 0 0 6 年度 ~ 2 0 1 0 年度

(3) 二酸化炭素地中貯留技術研究開発

概要

火力発電所等の大規模発生源から分離回収された二酸化炭素を地中帯水層へ貯留する技術を開発し、実証する。

技術目標及び達成時期

貯留した二酸化炭素のモニタリング技術、挙動予測手法、環境影響・安全性評価手法の開発、及び全国貯留層賦存量調査を行う。さらに、早期に火力発電所等の大排出源を対象とした大規模実証に着手し、2 0 2 0 年までに実用化の目途を

つけることを目指して技術開発を推進する。

研究開発期間

フェーズ1：2000年度～2004年度

フェーズ2：2005年度～2012年度

(4) 二酸化炭素の海洋隔離に伴う環境影響予測技術開発

概要

火力発電所等の大規模発生源から分離回収された二酸化炭素を海洋中層に放流・隔離を行った場合に、海洋環境へおよぼす影響を評価する技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、海洋隔離に伴う海洋中二酸化炭素の挙動予測技術の確立、隔離可能性及び有効性評価、生物影響評価技術の開発を推進する他、国際的な連携の強化と海洋隔離実施に対する国際的・社会的合意の形成に向けた取り組みを行う。

研究開発期間

フェーズ1：1997年度～2001年度

フェーズ2：2002年度～2006年度

フェーズ3：2007年度～2011年度

(5) 環境調和型製鉄プロセス技術開発（運営費交付金）

概要

高炉ガスからの効率的な二酸化炭素分離と中低温排熱の有効活用及び水素を炭素（コークス）の一部代替として鉄鉱石を還元する革新的製鉄プロセスの開発を行う。

技術目標及び達成時期

最終的な技術開発目標として製鉄プロセスにおけるCO₂排出量を30%削減することを目指し、2050年までに実用化する。

研究開発期間

2008年度～2017年度

() 大規模植林

(1) バイオ技術活用型二酸化炭素大規模固定化技術開発

概要

バイオエタノール化に適した樹木への環境耐性付与を遺伝子技術により実施し、これら原料樹木の不良環境下での効率的な植林技術を開発する。

技術目標及び達成時期

事業4年目までに、未利用の不良環境地でも生育できる高セルロース樹木を遺伝子技術により開発し、実証植林を行う。

研究開発期間

2008年度～2011年度

- 2 . 脱フロン等技術

代替フロンの排出量を抑制するため、代替フロンを削減する技術（脱フロン等技術）を開発する。

(1) 革新的ノンフロン系断熱材技術開発（運営費交付金）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、住宅・建築物の省エネルギーという社会適用性に応えるため超微細発泡等による断熱性能の向上のための技術開発を行う。

技術的目標及び達成時期

既存のノンフロン断熱材では達成できていない断熱性能を実現し、更には従来のフロン断熱材の断熱性能を超える高断熱性能を実現する断熱材を平成 2 4 年頃を目途に開発する。

研究開発期間

2 0 0 7 年度～ 2 0 1 1 年度

(2) ノンフロン型省エネ冷凍空調システムの開発（運営費交付金）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、家庭用・業務用及び運輸用エアコン及びショーケース等に使用可能なノンフロンかつ高効率を達成でき、安全性についても配慮された新たな冷凍システムの開発を行う。

技術的目標及び達成時期

2 0 0 9 年度までに、ノンフロン（自然冷媒等）型省エネ冷凍・空調システムを開発する。

研究開発期間

2 0 0 5 年度～ 2 0 0 9 年度

. 3 R

() 建設ストック 3 R 対策

(1) 革新的構造材料を用いた新構造システム建築物研究開発（再掲）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、我が国鉄鋼業の約 5 0 % を占める建設市場において、建築物のメインフレームに高強度鋼を用いることで、鉄鋼部材の軽量化（リデュース）とそれに伴う輸送効率の向上、高強度化、非溶接化に伴う部材のリユース促進、製造・施工の省エネ・省力化等を図る。

同時に、柔剛混合構造（高強度鋼とダンパーの組み合わせ）技術の確立、関連法規への対応等により、震度 7 にも耐えうる新構造システム建築物の建設が可能となり、我が国で大きなリスクである大規模地震災害から国民を守り、安心安全社会の実現に寄与する。

技術目標及び達成時期

2 0 1 3 年度までに、最大規模の地震（震度 7）に対しても倒壊・損壊しない建築物を高強度鋼（8 0 0 N / mm² 級鋼材）とダンパーの組み合わせによる柔剛

混合構造により実現を図るものであり、国土交通省や民間企業と連携してこの建築物のメインフレームに必要な高強度鋼部材、接合法等の開発を行う。主な研究開発目標は以下の通りである。

- ・ 震度7弾性新構造システム開発
- ・ 高強度部材の製造技術開発
- ・ 超高強度接合部品開発
- ・ 高強度部材の接合技術開発

研究開発期間

2006年度～2008年度

() 金属資源等3R対策

(1) 希少金属等高効率回収システム開発(再掲)

概要

小型電子・電気機器にはベースメタルや、金、銀等の貴金属の他、インジウム、ニッケル等の希少金属等を含有している。現状では、これらの機器が廃棄された後は、非常に高温で処理する乾式製錬技術を用いてリサイクル・処理されているため、多大なエネルギーを消費するばかりか、回収可能な金属が銅、金、銀等に限定されており、その他の希少金属等は回収できずに廃棄処分されている。このため、湿式製錬技術を活用した高効率な最適技術の開発等を通じて、回収工程の省エネルギー及び希少金属等の回収率向上を図る。

技術目標及び達成時期

- ・ 従来方法(乾式製錬)で処理する場合に比べて、大幅な省エネルギーの実現(省エネルギー効果:原油換算で約78万kl/年削減)
- ・ 廃小型電子・電気機器、廃超硬工具等中に含まれる希少金属等の回収率の向上(インジウム0% 90%、ニッケル50% 95%、コバルト0% 95%、タンタル0% 80%、タングステン90% 95%、レアアース0% 80%)

研究開発期間

2007年度～2010年度

(2) 希少金属代替材料開発プロジェクト(再掲)

概要

希少金属は、特殊用途において希少な機能を発揮する一方で、その希少性・偏在性・代替困難性から、市場メカニズムが必ずしもうまく機能せず、その供給停止は川下の経済成長の制約要因となりうるリスクを伴っている。近年、「コンピュータによる材料設計」、「ナノテクによる微細構造制御」等が飛躍的に向上した結果、従来できなかった、「コンピュータによる最適制御設計による候補元素系の探索」、「結晶粒界、界面の制御等マイクロ構造の制御」等が可能となりつつあることから、こうした最先端技術を用いることで、希少金属の新たな代替/使用量低減技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、以下希少金属元素の使用原単位について現状と比較して以

下の低減ができる製造技術を開発し、ユーザー企業、大学等の外部機関に対して機能評価のためにラボレベルで提供できる（試料提供）水準に至るまでの技術を確立することを目標とする。また、製品の機能や製造コストは現状と同等を少なくとも維持することを前提とする。

- ・透明電極向けインジウム（In）：現状から50%以上低減
- ・希土類磁石向けディスプロシウム（Dy）：現状から30%以上低減
- ・超硬工具向けタングステン（W）：現状から30%以上低減

研究開発期間

2007年度～2011年度

・環境調和産業創造バイオ

(1) 植物機能を活用した高度モノ作り基盤技術開発

() 植物利用エネルギー使用合理化工業原料生産技術開発（運営費交付金）（再掲） 概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、現在の化学工業プロセスに代わる、植物の有する有用物質生産能を活用した省エネルギー・低環境負荷型の工業原料生産プロセスへの変換を促進する。具体的には、工業原料の生産に関わる重要な物質生産プロセスに関する代謝系をゲノム情報に基づき解析するとともに、有用物質生産制御に必要な一連の代謝遺伝子群の発現を統一的に制御する技術の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、工業原料として有望なバイオマスとしてイソプレノイド、油脂などの有用物質生産に関わる代謝経路とその調節メカニズム及び生産物質の蓄積・移動に係るメカニズムの解析を行い、関連遺伝子情報を整備するとともに、統括的発現制御技術を開発する。

研究開発期間

2002年度～2009年度

(ii) 植物利用高付加価値物質製造基盤技術開発

概要

動物や微生物による物質生産と比較して、安全性が高い、生産コストが低い、省エネルギーで環境調和型といった特徴を有する植物を活用した高機能タンパク質等の高付加価値物質生産（モノ作り）の基盤技術を開発するために、有用物質を高効率に高生産させる組換え植物の基盤技術を開発するとともに、閉鎖型人工環境下での高効率な栽培技術の開発を一体的に進める。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、実用植物において実用可能なレベルまで有用物質を効率的に高生産・高蓄積させる組換え植物を開発するとともに、目的有用物質を安定かつ均一に生産・蓄積させる栽培技術を確立し、その生産の実用性を閉鎖型人工環境下において確認する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(2) 微生物機能を活用した環境調和型製造基盤技術開発(再掲)

() 微生物機能を活用した高度製造基盤技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、省エネルギーかつ環境負荷が少ないといった特徴を有する微生物機能を活用した有用物質の革新的な生産プロセス(モノ作り)の技術を構築するため、産業用途に必要な機能既知遺伝子で構成されたゲノムを持ち、物質生産性向上につながる性能を備えた高性能宿主細胞の創製や、微生物反応の多様化・高機能化技術を開発するとともに、バイオマスを原料として有用物質を体系的かつ効率的に生産する(バイオリファイナリー)ための基盤技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、物質生産性向上につながる性能を備えた高性能宿主細胞を創製するとともに、バイオプロセスの実用化適用範囲の拡大のための微生物反応の多様化・高機能化技術の開発を行う。バイオリファイナリー技術については、バイオマスを高効率で糖化し、糖から高効率で各種化成品の基幹物質を生産するバイオプロセス体系を構築する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(ii) 微生物群のデザイン化による高効率型環境バイオ処理技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、従来エネルギー多消費・廃棄物多排出型であった廃水・廃棄物処理において、微生物群の構成及び配置等を人為的に制御(デザイン化)することで、その処理効率を大幅に向上させ、省エネルギーで廃棄物も少ない高効率型廃水、廃棄物処理の基盤技術を確立する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、特定有用微生物群を人為的に安定導入・維持もしくは人為的に空間配置・優先化させる等のデザイン化技術を開発し、従来の廃水、廃棄物処理に比べより高効率で省エネルギーな処理技術を開発するとともに、実用化に資するための実証可能なテストプラント規模にて評価する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(3) バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発(再掲)

概要

バイオマスに関する燃料分野と化成品分野の融合・連携を図り、食料と競合しないセルロース系原料から、より低コストで高効率なエネルギー化を可能にする先進的・革新的な新技術の確立を目指すとともに、バイオ燃料の製造のみならず、プロパノール、ブタノール製造、化学品の製造の実用化を目指した技術開発を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、セルロース系バイオマスを原料とし、バイオ燃料製造の従来技術に比べて画期的に優れた効率や低コスト化を可能とする糖化・発酵等の基盤

技術を開発するとともに、バイオマス利用に資する微生物の利用基盤技術の開発を行う。さらに、プロパノール等の高効率取得のための触媒開発等により、化成品製造の実用化を目指した技術開発を行い、バイオマスに関する燃料分野と化成品分野の融合・連携を図る。

研究開発期間

2007年度～2012年度

- 1 . 化学物質総合評価管理

(1) 化学物質の最適管理をめざすリスクトレードオフ解析手法の開発 (運営費交付金)

概要

化学物質のリスクを共通指標で比較、検討し、事業者等における代替物質の選択の際に、リスクの相互比較が可能となるリスク評価手法及び社会経済分析等リスクトレードオフ解析手法を構築する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、代表的な化学物質用途群につき、化学物質のライフサイクルに応じたあらゆる暴露を考慮した排出量推計手法や室内暴露評価手法等環境動態解析手法を構築する。さらに、用途群内の物質間でのリスクトレードオフ解析手法を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) ナノ粒子の特性評価手法開発 (運営費交付金)

概要

ナノ粒子のキャラクタリゼーション、計測技術の確立とともに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びナノテクノロジーによるリスク不安に対処したリスク管理手法を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、ナノ粒子のキャラクタリゼーション及び計測技術を確立するとともに、2010年までに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びリスク評価手法を開発し、ナノ材料のリスク評価指針及びナノ粒子の管理指針の提言を行う。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(3) 構造活性相関手法による有害性評価手法開発 (運営費交付金)

概要

従来の動物実験による反復投与毒性試験に代わり、*in silico* や類推等を用いた予測・評価を可能とするため、既知の周辺情報やそれらから得られる新たな知見を基に、よりの確に効率よく毒性を評価可能とする有害性評価支援システムを構築する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、公開されている反復投与毒性試験データや毒性作用機序情報が搭載されたデータベース、肝臓における代謝産物・代謝経路を予測する手法、及び対象とする化学物質の標的臓器・症状やその毒性の強さの範囲等を予測する手

法を開発する。さらに、それらを統合した有害性評価支援システムを構築する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(4) 石油精製物質等簡易有害性評価手法開発(運営費交付金)(再掲)

概要

石油の生産及び流通の合理化を図る観点から、石油製品等に含まれる化学物質によるリスクを把握し、必要な対策を適切に行うことを可能とするため、*in vitro* 培養系技術等の活用により遺伝子組換え細胞等を用いた *in vitro* 系簡易有害性予測手法、また、トキシコゲノミクスを活用した短期動物試験結果と相関する遺伝子発現データセットを開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、遺伝子導入技術、幹細胞分化誘導技術、生物発光技術等を適用した培養細胞を用いて、試験期間1ヶ月程度、発がん性、催奇形性及び免疫毒性を予測評価できる試験手法を開発し、また、遺伝子発現解析技術を短期動物試験に適用し、28日間反復投与試験結果と相関する遺伝子発現データセットを完成させる。また、標準的な試験プロトコルを策定する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

- 2. 化学物質リスク削減技術開発

(1) 有害化学物質リスク削減基盤技術研究開発(運営費交付金)

概要

環境中に広く排出され、人の健康や生態系へのリスク(有害性×暴露量)を及ぼすおそれのある有害化学物質を効率的に削減、代替する技術について、リスク削減効果が高く、広く導入・普及が可能となる実用化基盤技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、PRTTR制度(化学物質排出把握管理促進法に基づき有害なおそれのある化学物質について、事業所からの環境中への排出量及び廃棄物としての事業所外への搬出量等を把握・集計・公表する制度)の排出実態の公表結果等を活用し、環境影響が懸念される有害化学物質の優先順位付けを行い、選定された有害化学物質に対する削減、回収、無害化技術、代替物質の開発及び代替プロセスの構築等を行う。特に、2005年度から大気汚染防止法において規制対象となる揮発性有機化合物(VOC)に重点を置き、同法で定められた「VOCの排出量を2010年度までに2000年度比で3割削減すること」に資する技術開発を行うこととする。

研究開発期間

2004年度～2008年度

(2) アスベスト含有建材等回収・処理等技術開発事業(運営費交付金)

概要

今後、解体廃棄物として、大量の排出が予測されるアスベスト含有建材を対象と

して、そのアスベスト含有状況について簡易かつ確実な探知・分析を可能とし、安全性、信頼性の高い回収・処理を実現する関連機器・システムの技術開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、アスベスト含有製品の使用時、解体・回収・廃棄時においてオンサイト方式で検出感度0.1wt%超レベルに検出できる計測技術を確立し、アスベストを含む建材等の回収・除去現場におけるアスベストの飛散及び暴露を最小化し、回収・除去の安全性及び信頼性等を確保する技術を確立する。また、アスベスト含有廃棄物の無害化処理又は再資源化段階における安全性、効率性に優れた技術を確立する。

研究開発期間

2007年度～2009年度

5. 政策目標の実現に向けた環境整備（成果の実用化、導入普及に向けた取組）

【導入普及促進】

排出量の多い品目・業種や処理困難物を中心にリサイクルシステムなどの実証・市場化対策に関するフィージビリティ・スタディを実施する。

サプライチェーングループを対象に、部品等の仕様と原材料の使用・副産物の発生状況等に関する診断を実施し、製品設計及び製造プロセスの同時改善の方向性に関する提案、指導を行うとともに、取組事例を分析・評価し、資源投入量の抑制効果の高い優良な事例を公開する。

商品選択に資するわかりやすい3R配慮情報（省資源性や再生資源・部品の使用状況等）を消費者に提供し、環境配慮型製品の市場拡大を推進するため、指標の策定や、情報提供手法の確立、製品の情報検索が可能なシステムの検討・開発を行う。

3R対策が講じられている製品等の市場開拓を促進するため、政府が環境物品等を率先購入することを定めたグリーン購入法について、同法の判断基準が引き続き3R対策を適切に反映するようにしていく。

化学物質の有害性評価、暴露分析、リスク評価等のデータベースの構築を図るとともに、それらの手法の各種活動（事業者の自主管理活動、事業者、地方自治体等が国民とリスクコミュニケーションを図る活動等）等への導入を図る。

公害防止設備に対する優遇税制等の支援を行う。

【法規制・制度改革】

二酸化炭素回収・貯留（CCS）の国内での本格実施に必要な法規制・制度の整備等に関して検討を行う。

資源有効利用促進法等のリサイクル関連法制度によるスキームを活用して、3R対策を網羅的に講じることにより、循環型社会の構築を図る。

遺伝子組換え生物等の使用等の規制による生物の多様性の確保に関する法律（カルタヘナ法）に基づく立入検査で査収した生物が遺伝子組換え生物であるか否かを判断するための基盤的な技術の高度化や収去方法を確立すること等により、的確な法律の執行体制を整備する。

【ガイドライン】

事業者による自主的取組を促進する観点から、産業構造審議会において策定している「業種別・品目別廃棄物処理・リサイクルガイドライン」（自主的な目標の設定）につい

て、3R対策を加速する観点から適宜フォローアップを行い、改定を行う。

【基準・標準化】

各プロジェクトや民間における技術開発等で得られた成果のうち、標準化すべきものについては、適切な標準化活動（国際規格（ISO/IEC）、日本工業規格（JIS）、その他国際的に認知された標準の提案等）を実施する。

CO₂回収・貯留後のモニタリング、植林等によるCO₂固定化量の計算、バイオマス利用時のCO₂排出削減量の評価、環境影響や安全性評価手法など、CO₂固定化・有効利用を推進するに当たって標準化が必要となる事項については、研究・開発状況や社会情勢を常に意識しながら計画的に標準化を推進する。

リサイクル品などの3R配慮製品に対する需要の創出・拡大を図るため、「環境JIS策定促進のアクションプログラム」に基づき、リサイクル品等の品質基準及び試験評価方法の規格（環境JIS）の策定を引き続き推進する。

バイオマス由来プラスチックにおけるバイオマス含有量測定の標準化を推進するとともに、生分解性プラスチックに係る微生物嫌気分解試験方法の国際標準化を着実に実施する。

高精度・簡易有害性評価システムの開発については、2014年度を目途に有害性評価手法等を経済開発協力機構（OECD）にテストガイドラインとして提案することを検討し、国際標準化を推進する。

【調達促進】

バイオマス由来プラスチック等、生物機能を用いた生産プロセスにより生産された製品について、グリーン購入法に基づく調達品目として位置付けられるべく検討を行う。

【広報・啓発】

研究開発プロジェクトの成果について広く普及啓発を図るため、シンポジウム等を行う。

3Rの普及・促進を図るため、毎年10月を「3R推進月間」とし、この期間を中心として、3R活動への関係者の取組を促すための「3R推進功労者等表彰」や、循環ビジネス振興のための「資源循環技術・システム表彰」等の普及啓発活動を実施する。

【知的基盤整備】

国内外との共同研究等を通じ、革新的な温暖化対策技術や方策についての情報交換に資する、情報ネットワークの構築等を図る。

物質生産用に開発された汎用宿主細胞や取得した生物遺伝資源は、独立行政法人製品評価技術基盤機構に整備し、社会に幅広く提供する。

独立行政法人製品評価技術基盤機構の化学物質管理センターにて事業者・国民・公的機関の化学物質管理に関する冷静な対話（科学的知見の共有）を促進するための知的情報基盤整備を図る。

【国際協力】

生物多様性条約に基づく遺伝子資源へのアクセス促進事業において、日本のバイオ関連企業の遺伝資源保有国（途上国）の遺伝資源に対するアクセスを促進するための技術的環境整備及び遺伝資源へのアクセス実施の調整を行う。

【他省庁との連携】

総合化学技術会議が推進する科学技術連携施策群の「食料・生物生産研究」及び「総合的リスク評価による化学物質の安全管理・活用のための開発技術」、ライフサイエンス

P T、社会還元プロジェクトの下での関係府省間における適切な連携の実施。

【プロジェクト等との連携】

C O 2 固定化・有効利用技術のロードマップに基づき、技術シーズ発掘型技術開発事業成果のプロジェクトへの取り込みや、プロジェクト間の連携により、効果的な固定化・有効利用システムの実現を図る。

植物機能を活用したモノ作り基盤技術開発に係る2つのプロジェクト間での、遺伝子高発現技術やモデル植物での基盤技術及び実用作物への技術展開に関する情報交換を推進する。

6．研究開発の実施に当たっての留意事項

- ・事業の全部又は一部について独立行政法人の運営費交付金により実施されるもの（事業名に（運営費交付金）と記載したものは、中期目標、中期計画等に基づき、運営費交付金の総額の範囲内で当該独立行政法人の裁量によって実施されるものである。
- ・プログラム目標等については、京都議定書目標達成計画の評価・見直しプロセスに伴う対応を行う。
- ・各プロジェクトを横断的観点からマネジメントする体制を整備し、技術の進捗状況や社会情勢等を踏まえた適切な資源配分、技術成果のレビュー、普及施策の検討、実施すべき技術開発テーマ・領域・分野等の検討等を実施する。

7．改訂履歴

- (1) 平成12年12月28日付け、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画、化学物質総合評価管理プログラム基本計画制定。
- (2) 平成14年2月27日付け、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画制定。生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画（平成12・12・27工総第15号）は、廃止。平成14年2月28日付け、革新的温暖化対策技術プログラム基本計画、3Rプログラム基本計画、化学物質総合評価管理プログラム基本計画制定。化学物質総合評価管理プログラム基本計画（平成12・12・27工総第14号）は、廃止。
- (3) 平成15年3月10日付け制定。革新的温暖化対策技術プログラム基本計画（平成14・02・25産局第16号）、3Rプログラム基本計画（平成14・02・25産局第13号）、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画（平成14・02・25産局第5号）、化学物質総合評価管理プログラム基本計画（平成14・02・25産局第7号）は、廃止。
- (4) 平成16年2月3日付け制定。革新的温暖化対策技術プログラム基本計画（平成15・03・07産局第18号）及びエネルギー環境二酸化炭素固定化・有効利用プログラム基本計画（平成15・03・07産局第19号）は、革新的温暖化対策技術プログラム基本計画に統合することとし、廃止。3Rプログラム基本計画（平成15・03・07産局第6号）、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画（平成15・03・07産局第3号）、化学物質総合評価管理プログラム基本計画（平成15・03・07産局第8号）は、廃止。
- (5) 平成17年3月31日付け制定。地球温暖化防止新技術プログラム基本計画（平成16・02・03産局第13号）、3Rプログラム基本計画（平成16・02・03産局

- 第5号)、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画(平成16・02・03産局第15号)、化学物質総合評価管理プログラム基本計画(平成16・02・03産局第3号)は、廃止。
- (6)平成18年3月31日付け制定。地球温暖化防止新技術プログラム基本計画(平成17・03・25産局第8号)、3Rプログラム基本計画(平成17・03・29産局第1号)、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画(平成17・03・25産局第2号)、化学物質総合評価管理プログラム基本計画(平成17・03・25産局第10号)は、廃止。
- (7)平成19年4月2日付け制定。地球温暖化防止新技術プログラム基本計画(平成18・03・31産局第9号)、3Rプログラム基本計画(平成18・03・31産局第10号)、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画(平成18・03・31産局第3号)、化学物質総合評価管理プログラム基本計画(平成18・03・31産局第11号)は、廃止。
- (8)平成20年4月1日付け、環境安心イノベーションプログラム基本計画制定。地球温暖化防止新技術プログラム基本計画(平成19・03・19産局第6号)、3Rプログラム基本計画(平成19・03・19産局第5号)、生物機能活用型循環産業システム創造プログラム基本計画(平成19・03・16産局第2号)、化学物質総合評価管理プログラム基本計画(平成19・03・20産局第2号)は、本イノベーションプログラム基本計画に統合することとし、廃止。

(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)
「省水型・環境調和型水循環プロジェクト」基本計画

環境部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

本プロジェクトでは、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。

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、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）は、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、以下のプロジェクトを実施する。

本プロジェクトは、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、省水型・環境調和型の水循環システムを構築して、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。

(2) 研究開発の目標

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、別紙のとおり研究開発項目毎に設定する。

(3) 研究開発内容

上記の目標を達成するために、以下の研究開発項目について、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

[委託事業：平成21年度～平成23年度]

[共同研究事業（NEDO負担率：2/3）：平成24年度～平成25年度]

①水循環要素技術研究開発

- 1) 革新的膜分離技術の開発^{※1}
- 2) 省エネ型膜分離活性汚泥法（MBR）技術の開発
- 3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発
- 4) 高効率難分解性物質分解技術の開発

※1 「革新的膜分離技術の開発」については、事業実施期間を以下とする。

[委託事業：平成21年度～平成22年度]

[共同研究事業（NEDO負担率：2/3）：平成23年度～平成24年度]

ただし、革新的分離膜開発に資する計測技術および性能評価技術の開発については、試験・評価方法、基準・プラットフォームの提案等、国民経済的には大きな便益がありながらも、民間企業の研究開発投資に見合うものが見込めない「公共財の研究開発」事業であるため、委託事業として実施する。

[委託事業：平成21年度～平成24年度]

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

本プロジェクトは、NEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、研究組合、公益法人等の研究機関（原則、日本国内に研究開発拠点を有していること。ただし、国外企業等（大学、研究機関を含む）の特別な研究開発能力、研究施設等の活用または国際標準獲得の観点からの国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から公募によって研究開発実施者を選定し、実施する。

本プロジェクトに参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を置き、その下に研究者を可能な限り結集して効果的な研究開発を実施する。

なお、研究開発項目①1）革新的膜分離技術の開発については、経済産業省により、企業、民間研究機関、独立行政法人、大学等（委託先から再委託された研究開発実施者を含む）から公募によって研究開発実施者が決定され、平成20年度より委託により実施されている。本項目について、平成21年度よりNEDOが本プロジェクトの一部として運営・管理するに当たっては、外部有識者から構成される事業検討委員会等を設置

し、平成20年度の進捗状況を踏まえた事業内容・計画及び実施体制の妥当性についての審議に基づいた評価を行った上で実施する。

(2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標、並びに本プロジェクトの目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて、NEDOに設置する委員会等、外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度プロジェクトリーダー等を通じてプロジェクトの進捗について報告を受けること等を行う。

3. 研究開発の実施期間

本プロジェクトの期間は、平成21年度から平成25年度までの5年間とする。ただし、平成20年度に経済産業省において実施していた研究開発項目①1)革新的膜分離技術の開発については、平成21年度から平成24年度までの4年間とする。

4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による研究開発の中間評価を平成23年度に、事後評価を平成26年度に実施する。ただし、研究開発項目①1)革新的膜分離技術の開発については、平成22年度に別途外部評価を実施する。また、中間評価結果等を踏まえ必要に応じてプロジェクトの加速・縮小・中止等見直しを迅速に行う。なお、評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他の重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①基盤技術の形成に資する成果の普及

得られた研究開発成果については、NEDO、実施者とも普及に努めるものとする。

②知的基盤整備事業または標準化等との連携

得られた研究開発成果については、知的基盤整備事業または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、標準案の提案等を、必要に応じて積極的に行う。

③知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、プログラム基本計画の変更、評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第1項第一号ハ、第二号、第三号及び第九号に基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

- (1) 平成21年3月、制定。
- (2) 平成21年6月、補正予算対応改訂。
- (3) 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。
- (4) 平成22年3月、文言の軽微な修正。
- (5) 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。

(別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「水循環要素技術研究開発」

1. 研究開発の必要性

環境規制等の強化による水処理に係わるエネルギー消費の増加、世界レベルの水問題の解決、水資源管理技術の国際展開等に適応するため、我が国が強みを有する水処理技術について、省水型でエネルギー効率がよく、かつ金属資源の再利用、廃棄物量の低減が可能な要素技術の開発が必要不可欠である。

2. 研究開発の具体的内容

1) 革新的膜分離技術の開発

河川水等の浄水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）な分離技術を開発する。

2) 省エネ型膜分離活性汚泥法（MBR）技術の開発

既存の膜分離活性汚泥法（MBR）の曝気エネルギー量の抑制を図るため、閉塞しにくい膜及びトータルシステムに関する技術開発により省エネ型膜分離活性汚泥法（省エネ型MBR）を開発する。

3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

廃液等から有効金属の回収・再利用、有害物質の選択抽出除去・分離、汚泥廃棄物の減量化等を可能となる革新的な材料、プロセスを開発する。

4) 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解処理等が可能となる革新的なプロセスを開発する。

3. 達成目標

研究開発目標を下記のように設定する。

なお、研究開発項目毎の詳細な目標については、採択が決定した後、NEDO、プロジェクトリーダー及び委託先との間で協議の上、定めるものとする。

[中間目標]

(平成22年度)

1) 革新的膜分離技術の開発

[目標] 新素材を用いた膜形成(A4判)が可能な分離膜形成技術及びモジュール化技術を確立する。

(平成23年度)

2) 省エネ型膜分離活性汚泥法 (MBR) 技術の開発

[目標] 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^{※3}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。

3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

[目標] 有害金属、有害陰イオン等の分離・回収技術の開発を完了し、処理性能を維持・向上しつつ、従来法^{※3}に比べ、汚泥処理にかかるエネルギーを80%削減する。

4) 高効率難分解性物質分解技術の開発

[目標] 従来法^{※3}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等の分解に要するエネルギー等を50%削減する。また、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24年度)

1) 革新的膜分離技術の開発

[目標] 従来法^{※3}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^{※4}として50%以上削減。

(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^{※3}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^{※4}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^{※3}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^{※4}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^{※3}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^{※4}として50%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^{※4}として50%以上削減。

※3 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。

※4 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。

3R 分野

(リデュース、リユース、リサイクル)

我が国は、従来の大量生産・大量消費・大量廃棄型の経済社会を改め、環境と経済が統合された循環型経済社会システムの構築を目指し、2015年度までに、資源生産性(=GDP/天然資源等投入量)を約42万円/トン(2000年度 約28万円/トン)に増加させ、循環利用率(=循環利用量/(循環利用量+天然資源等投入量))を約14~15%(2000年度 約10%)に向上させると共に、最終処分量を約23百万トン(2000年度 約56百万トン)に減少させるという目標を定め、着実に実施しているところである。しかし、循環型経済社会システムの構築には、更なる最終処分量の削減、資源の有効利用等が必要であり、それらを実現するためには、未だ多数の社会的、技術的課題が残されている。【参考資料1：循環型社会形成推進基本計画における数値目標とその推移】

このため、地球温暖化対策やその他の制約も念頭に置きつつ、最終処分量の削減、及び資源の有効利用に資する3R技術について2015年度までの施策目標の実現を目指すと共に、今後30年程度を見据えた3R分野の技術戦略マップを作成した。

3R（リデュース、リユース、リサイクル）分野の技術戦略マップ

I. 導入シナリオ

（1）3R 分野の目標と将来実現する社会像

従来の大量生産・大量消費・大量廃棄型の経済社会を改め、資源の有効利用、最終処分量の削減等、環境と経済が調和し、産業活動、社会生活において 3R システムが機能する持続可能なエコデザイン社会の構築を目指す。

（2）研究開発の取組み

研究開発と法制度等との連携については、法制度等のルールに従い品目別・業種別に高い目標を設定し、それを実現するための一つのツールとして研究開発を位置づける。また、研究開発の実施により 3R 技術の導入実現性を示し、法制度等のルールに反映していくことも重要である。

（3）関連施策の取組み

法制度やリサイクルガイドラインといったルールメイキング的な政策対応を主体としつつも、3R システム構築のためのフィージビリティ・スタディの実施等の導入普及促進策、3R 技術及び 3R 製品等の標準化、研究開発への取組等総合的な施策を展開することが重要である。研究開発の成果である 3R 技術や 3R 製品等を環境 JIS 等のスキームを活用して標準化し、3R 技術や 3R 製品が普及しやすい環境を整備する。【参考資料 2：リサイクル制度と廃棄物の対応状況】

〔導入補助・支援〕

- ・ 排出量の多い品目・業種や処理困難物を中心にリサイクルシステムなどの実証・市場化対策に関するフィージビリティ・スタディを実施する。また、民間事業者によるリサイクル・リデュース・リユースの取組を促進する観点から、税制、融資制度等によるリサイクル施設等の整備支援を実施している。【参考資料 3：廃棄物の品目別発生量・リサイクル率】

〔調達促進〕

- ・ 3R 対策が講じられている製品等の市場開拓を促進するため、政府が環境物品等を率先購入することを定めたグリーン購入法について、同法の判断基準が引き続き 3R 対策を適切に反映するようにしていく。そのため、例えばリサイクル品の JIS 化等を図るなど、グリーン購入法への採用が容易となる環境整備を行う。

〔ガイドライン整備〕

- ・ 事業者による自主的取組を促進する観点から、産業構造審議会において策定している「業種別・品目別廃棄物処理・リサイクルガイドライン」（自主的な目標の設定）について、3R 対策を加速する観点から適宜フォローアップを行い、改定を行う。

〔規制・制度改革〕

- ・ 資源有効利用促進法等の各種リサイクル関連法制度によるスキームを活用して、3R対策を網羅的に講じることにより、循環型社会の構築を図る。

〔基準・標準化〕

- ・ 技術開発等で得られた成果のうち、3R技術・製品・評価方法等において標準化すべきものについては、適切な標準化活動（国際規格（ISO/IEC）、日本工業規格（JIS）等）を実施して、普及促進を図る。
- ・ また、次の例のように、標準化と連携した技術開発を推進する。
 - ① 開発初期段階から標準化を意識した開発を行うことで、技術・製品・評価方法の迅速かつ広範な普及を図る。
 - ② 自国で先行している分野については、国際標準化を積極的に推進していくことで、分野の主導的役割を狙う。
- ・ 設計・製造・廃棄段階における環境配慮設計に関しては、業種・品目毎に必要なとなる評価項目・基準設定を行うとともに、ルール作りの基盤を国際整合性の確保も視野に入れつつ整備する。さらに、化学物質などの情報が効率的に管理されるサプライチェーンシステム構築のための基準や、これらの情報の発信、消費者側からのフィードバックを積極的に行うための基盤整備を行う。また、3R技術開発に際しては、国際規格との整合を図ることが必要な場合も少なくない。研究開発においては、戦略的な観点から国際規格を提案することも求められる。

〔広報・啓発〕

- ・ 3Rの普及・促進を図るため、毎年10月を「3R推進月間」とし、この期間を中心として、3R活動への関係者の取組を促すための「3R推進功労者等表彰」や、循環ビジネス振興のための「資源循環技術・システム表彰」等の普及啓発活動を実施する。

（4）海外での取組み

3Rの進捗、目指すべき社会システムに大きく影響する法制度をみると、最も3Rに力点を置いているEUでの取組みと期を同じく、日本においても先駆けて整備してきている。EUでは、至近においてWEEE、RoHS、EuP等の各指令が発せられた。製品の有害物質規制、3Rの促進に係るもので、グローバルに国際循環している製品にとっては、より踏込んだものといえる。EU以外のOECD諸国では整備しつつあるのが現状である。中国をはじめとする非OECD諸国においてはインフラ整備、生活水準の向上に優先的に取組み、環境汚染を中心に法整備を進めつつある。

（5）民間での取組み

事業者が廃棄物処理・リサイクルとして取り組むべき事項を整理した品目別・業種別廃棄物処理・リサイクルガイドラインで、各業界団体が主導的に最終処分量の削減、リデュース、リサイクル、技術開発等に関する目標を定め、各企業はそれに基づき、環境配慮設計・技術開発の推進、環境配慮製品アセスメントガイドライン

の整備、新たな回収・リサイクルシステムの構築等を自主的に実施する等、民間での取組が活性化してきており、資源生産性の向上や最終処分量の低減等に一定の効果がみられるに至っている。

一方で、地球温暖化・省エネルギー対策との一体的な取組の推進に対する要請、資源制約の一層の高まりや3Rの国際展開といった新たな状況変化に適切に対応していくために、これまで以上に効率的で効果的な3R対策の推進が求められてきている。

(6) 改訂のポイント

- 第2次循環型社会形成推進基本計画（2015年の目標値の設定）の策定を受けて、2015年までを短期、それ以降を中長期として改訂を行った。
- 水循環技術を新たに3R分野に加えた。水循環に関連する国内施策動向、国際的な取組、研究開発の取組を追加した。
- 標準化シナリオの一部を現状にあわせて改訂を行った。

II. 技術マップ

(1) 技術マップ

導入シナリオを踏まえ、循環型経済社会システム構築に資する3R技術を「分類」、「3Rカテゴリ」、「対象物等」、「詳細技術」、「重要テーマ」の項目に従って整理し、技術マップとしてまとめた。

(2) 重要技術の考え方

産業競争力、法規制や社会システムとの適合性、標準化等の社会的要因に関することも念頭に置きながら、以下の考え方に基づいて重要技術を選定している。

① 最終処分量の削減に効果の大きい技術

我が国における廃棄物問題の重要な課題であり、3R推進のインセンティブとしても重要である。

② 資源の有効利用（資源枯渇対策）に効果の大きい技術

国際的にも共通する、循環型経済社会構築のための重要な課題であり、3R推進のインセンティブとしても重要である。

③ 地球温暖化防止の観点から効果の大きい技術

エネルギー効率などの観点からも3R技術の効果を考慮する必要がある。

(3) 改訂のポイント

- 自動車の形態が今後変貌していくことを踏まえ、廃自動車からの電子機器分離の高効率回収システム等の追加を行った。
- 自動車等に用いられるプラスチックのリサイクルの観点から、シュレッターダストの油化技術等の追加を行った。
- 3R分野に新たに加えた水循環技術について、水再生、資源・エネルギー生産、健康リスク低減、水環境負荷低減・修復、水環境診断・リスク管理の観点から、個々の技

術を大幅に追加した。

Ⅲ. 技術ロードマップ

(1) 技術ロードマップ

3R 技術を「製品・副産物・廃棄物」と「資源・素材・エネルギー」の観点から「3R 分野の技術ロードマップへの案内図」として整理し、どのロードマップで参照できるかを示した。まず、3R 技術全般に係るロードマップを「全体ロードマップ」と位置づけ、更にあるべき将来像や、近い将来想定される各種要因等の変化を考慮して、特に重点的な取組が必要とされる4課題（「最終処分量削減」、「建築ストック（建築廃棄物）」、「金属資源 3R」、「3R エコデザイン・再生生産技術」）を選定し、これらの4課題については、解決するために必要となる技術を「詳細ロードマップ」としてまとめた。

①全体ロードマップ

3R 技術は使用済製品等の再生利用（リサイクル）中心の技術（下流対策）から、設計・製造段階から 3R を意識したものづくり技術（上流対策）へ移行していくものと考えられる。（「全体ロードマップのコンセプト図」参照）

これを踏まえ、全体ロードマップにおいては、「詳細ロードマップ」に掲載される技術を除き、2015 年頃、2020 年頃及び 2030 年頃に必要となる技術を示した。その際、政策目標が現時点では設定されていない 2020 年頃及び 2030 年頃については、2015 年の政策目標のトレンドを延長させた目標を想定し、各時点における政策ニーズとしている。

②詳細ロードマップ

●「最終処分量削減」

近年の最終処分場の逼迫を踏まえると、最終処分量削減に資する技術開発は短期的にも中長期的にも重要な課題である。

本課題の詳細ロードマップでは、セメント需要の低下等の社会・産業構造の変化に合わせて、現状の最終処分の削減ポテンシャルが減少する可能性が想定され、このような動向を踏まえて、今後、最終処分量の削減に大きく寄与する 3R 技術を示した。本課題を克服するためには、短期的には現状において最終処分量が多い廃棄物の有効活用を目的とするリサイクル技術が必要となり、中長期的には廃棄物発生量の少ない上流プロセス技術や資源生産性の向上に資する技術等が必要となる。

●「建築ストック（建築廃棄物）」

建築・土木構造物は、物量から見て潜在的な廃棄物発生量が多く、高度経済成長期に建てられた建築物等の耐用年数から推定して、今後、大量の廃棄物の発生が見込まれることを踏まえると、建設ストック対策に資する技術開発は短期的にも中長期的にも重要な課題である。

本課題の詳細ロードマップでは、廃棄物として排出された後のリユース・リサイクル技術に加えて、メンテナンス等による長期使用などのリデュースの観点を重視し、廃棄物の発生抑制に重点をおいた上流対策技術と位置づけて示した。

本課題を克服するためには、短期的には、建築・土木構造物の長寿命化・メンテナンス技術等が必要となり、中長期的には、建築・土木構造物の高強度高性能技術、易解体設計技術等が必要となる。

● 「金属資源 3R」

中国を始めとする BRICs 諸国（ブラジル、ロシア、インド、中国等）の経済成長によって、生産活動に必要な各種資源の需要が国際的に増大するとともに価格高騰も継続している。例えば、自動車におけるハイブリッド技術の進展や IT 分野におけるめざましい技術革新による電気・電子機器といった製品の高機能化が急速に進む中で、高度なものづくりを支えるレアメタルについては、供給源の偏在性や資源ナショナリズムの動き、資源開発に伴う環境汚染問題などに起因する供給リスクが高まり、将来の事業成長の制約要因となる懸念が生じてきている。

このような中、我が国の産業基盤を支える金属資源の安定供給確保に資する 3R 技術開発は、短期的にも中長期的にも重要な課題である。

本課題の詳細ロードマップでは、我が国の国際競争力上重要となる産業・製品を対象に、主として金属資源の安定供給確保の観点から 3R 技術を示した。

本課題を克服するためには、短期的には、金属資源の分離・回収技術等が必要となり、中長期的には、不純物除去技術、希少金属回収技術、代替技術等が必要となる。

● 「3R エコデザイン・再生生産技術」

循環型経済社会の形成に向けて、使用済製品等の発生後の対策だけでなく、製品の設計・製造段階から廃棄・リサイクル段階に至るライフサイクル全体を考慮した対策を行うことが、最終処分量の削減や資源の有効活用につながることを踏まえると、上流対策に資する技術開発は短期的にも中長期的にも重要な課題である。

本課題の詳細ロードマップでは、環境配慮設計（DfE：Design For Environment）に資する技術の中から 3R 分野に該当する技術を「3R エコデザイン」として取り上げ、汎用性や共通性の高い技術を中心に整理し、併せて 3R の実現に有効な生産技術や評価手法等についても示した。

本課題を克服するためには、短期的には、ライフサイクル評価技術等が必要となり、中長期的には、ライフサイクル設計技術、再生生産技術等が必要となる。

（２）改訂のポイント

- 全てのロードマップの時間軸を、2015 年までを短期、それ以降を中長期とし、中期と長期の区分をとりはらった。
- ・（A）全体ロードマップ（循環型社会形成シナリオ）

2015年までを短期、それ以降を中長期と定義したため、従来の中期と長期の循環型社会形成シナリオを中長期として統合した。

- (A) 全体ロードマップ（シュレッダーダスト）

特に自動車系のシュレッダーダストのリサイクル技術について検討し、プラスチックの油化技術の重要性に鑑み、追記した。
- (A) 全体ロードマップ（水循環）

新たに加わった水循環技術について、水再生、資源・エネルギー生産、健康リスク低減、水環境負荷低減・修復、水環境診断・リスク管理の観点から、個々の技術を大幅に追加した。
- (B) 詳細ロードマップ最終処分量削減（概要）

2015年までを短期、それ以降を中長期と定義したため、従来の中期と長期の概要を中長期として統合した。
- (C) 詳細ロードマップ建設ストック（概要）

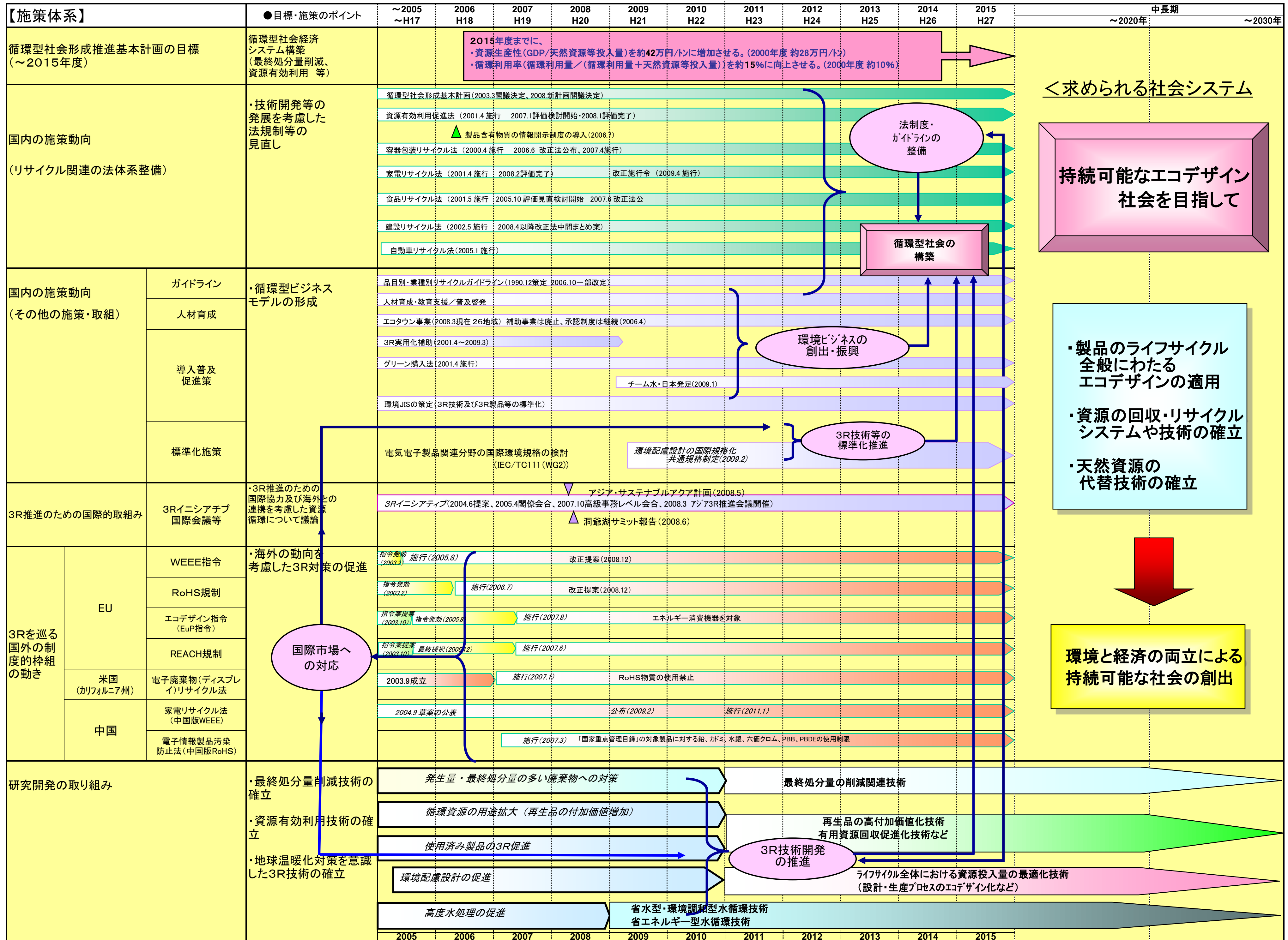
2015年までを短期、それ以降を中長期と定義したため、従来の中期と長期の概要を中長期として統合した。
- (D) 詳細ロードマップ金属資源3R（概要）

2015年までを短期、それ以降を中長期と定義したため、従来の中期と長期の概要を中長期として統合した。
- (D) 詳細ロードマップ金属資源3R（ロードマップ 分離回収技術）

自動車の形態が今後変貌していくことを踏まえ、廃自動車からの電子機器分離の高効率回収システムは必要と判断し、短期開発テーマとして位置づけた。
- (E) 詳細ロードマップ3Rエコデザイン・再生生産技術（概要）

2015年までを短期、それ以降を中長期と定義したため、従来の中期と長期の概要を中長期として統合した。

3R分野の導入シナリオ



3R分野における標準化シナリオ

2005 2006 2007 2008 2009 2010 ~2015

ISO 個別製品に関する標準化
 建材、非鉄金属、鉄鋼、プラスチック等の個別製品のTCにおける国際標準化・保守
 【3Rの導入促進の観点からは研究開発の成果を個別製品に関する標準化に反映させることが不可欠】

環境配慮設計等に関する標準化
 環境側面を導入するための指針、環境適合設計、環境ラベリング等に関する国際標準化・保守
 【環境配慮設計の普及の観点からは、開発された設計手法を標準化することが不可欠】

IEC 電気電子機器の環境配慮に関する標準化
 電気電子機器の環境配慮設計、電気電子機器の含有化学物質試験方法等に関する国際標準化・保守
 【資源循環の促進の観点からは、含有化学物質の評価方法を標準化することが不可欠】

JISC 日本工業標準調査会
 国際標準化アクションプラン (2007.7策定, 2008.5改訂)
 環境JISの策定促進のアクションプログラム(2002.4策定、2005.3改定)

- 3Rによる素材・部材、製品の品質・性能を評価する技術、方法の標準化
- 微量有害元素の放出又は混入量等の測定評価方法の標準化
- サプライチェーン全体の環境負荷/環境影響を最小にするための素材、部材、製品の共通設計手法、評価等の標準化

・我が国における研究開発についても、実応用上のパフォーマンスの視点からのプロジェクト形成を検討することが必要。

研究開発

循環資源の用途拡大に関する研究開発

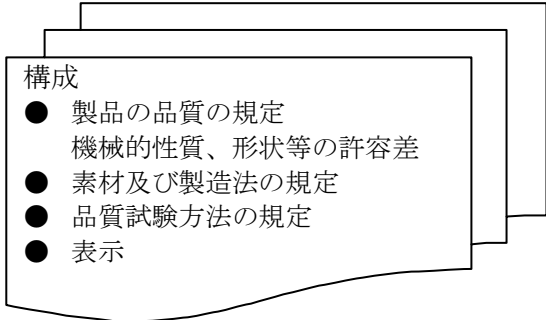
環境配慮設計の促進に関する研究開発

標準化のための研究開発

3R（リデュース、リユース、リサイクル）に係る標準と技術開発との連携

3Rに係る主な標準

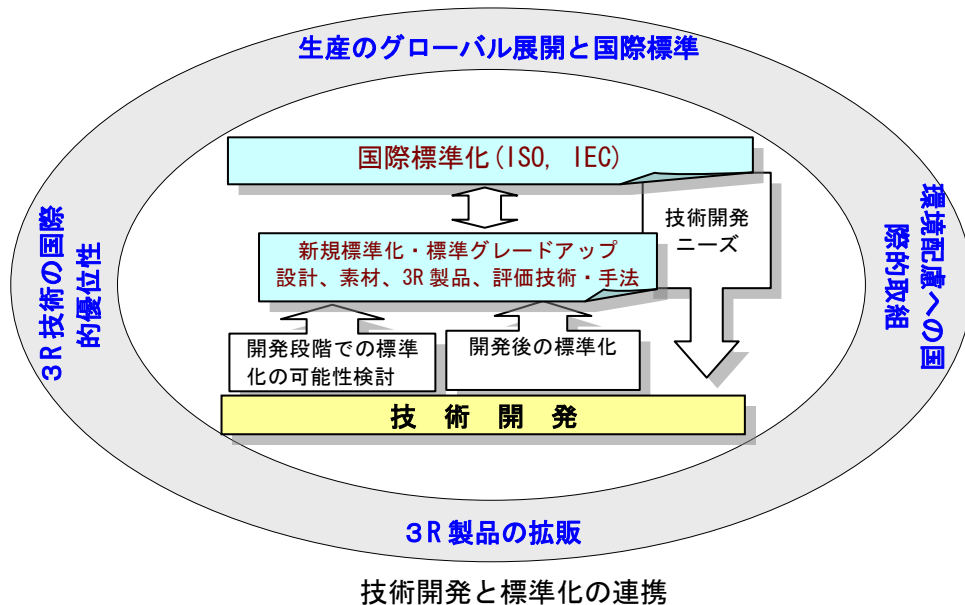
- **3R 配慮設計**
易解体、易分離、省資源等に配慮した設計手法
- **3R 促進に資する素材**
有害物質代替材料、リサイクル容易なプラスチック、資源戦略上重要なレアメタル・レアアース・貴金属の代替
- **材質識別方法、表示方法**
3R 促進に不可欠な部材・素材に関する情報伝達、およびプラスチック種、金属種等の識別方法
- **3R により生み出される 3R 製品**
原料となる素材、中間製品を含む 3R の生産活動から生まれる製品の必要機能・品質
- **3R 製品の機能・品質評価法、有害物質検出方法**
素材および 3R 製品の標準化にあたり、その機能・品質、安全性、寿命等の統一した評価手法



3R 製品の標準一例
JIS G3117 鉄筋コンクリート用再生棒鋼

標準化と連携した技術開発

- **開発段階における標準化の検討**
開発段階において 3R 製品の標準化の必要性を明確化し、必要に応じ達成手段としての技術を標準に組み入れる。
- **国際標準化を目指した研究開発**
生産のグローバル化と 3R 製品の国際的な流通の活発化に伴い、国際標準化の主導的役割を担うべく、国際的に先行する技術の開発が重要。
- **標準化に伴う対応技術の開発**
標準は、現状技術が開発されていない場合でも、定めなければならない場合がある。特に国際標準化を進めていく上で、標準化と技術開発の連携が重要。
- **標準のグレードアップに資する技術開発**
3R に係る標準のグレードアップを目指した技術開発は重要。



3R分野の技術マップ (1/4)

注)重要テーマの①②③(複数可)の意味
 ①:最終処分量の削減に特に効果あり
 ②:資源の有効利用(資源枯渇対策)に特に効果あり
 ③:地球温暖化防止の観点に効果あり

| | 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 | | | | |
|---|-------------------------|--|---|-------------------------------|--|--|---------------------------|-----------------------------------|---|---|--------|
| 最終処分量削減 | 汚泥 | 共通/基盤技術 | 減容化 | リデュース | 汚泥系バイオマス | 混焼技術 | 3R1001 | ①② | | | |
| | | | | | | 溶融技術 | 3R1002 | | | | |
| | | | | | | 脱水・乾燥技術 | 3R1003 | | | | |
| | | | | | | 可溶化分解技術 | 3R1004 | | | | |
| | | 有価物回収技術 | 路盤材利用 有用物質回収 | リサイクル | 製紙汚泥 産業系無機汚泥 建設汚泥 下水汚泥、食品系排水汚泥 メッキ汚泥等 汚泥系バイオマス 浄水場無機汚泥 汚泥系バイオマス | 選択的吸着剤・吸着プロセス技術 路盤材利用技術 N、P回収技術 重金属回収技術 脱塩・洗浄技術 園芸用土壌リサイクル技術 メタン発酵技術 水素発酵技術 | 3R1005 | | | | |
| | | | | | | | 3R1006 | | | | |
| | | | | | | | 3R1007 | | | | |
| | | | | | | | 3R1008 | | | | |
| | | | | | | | 3R1009 | | | | |
| | | | | | | | 3R1010 | | | | |
| | | | | | | | 3R1011 | | | | |
| | | | | | | | 3R1012 | | | | |
| | | 発生抑制技術 | 発生削減 | リデュース | 下水汚泥 産業系無機汚泥、 浄水場無機汚泥 | 汚泥発生抑制水処理技術 | 3R1013 | | | | |
| | | | | | | 汚泥発生削減薬品技術 | 3R1014 | | | | |
| | | 無機系資材 (ダスト・鉱さい等) | 基盤技術 | 無害化技術 | リサイクル | 汚泥・ばいじん | 有害成分(重金属、ダイオキシン類)除去技術 | | 3R1015 | | |
| | | | | | | | 塩類の回収と処分 | | 3R1016 | | |
| | リサイクル技術 | | セメント製造技術 新たなセメント製造技術 コンクリート原料化 新規用途開発 有価物回収技術 | リデュース | 焼却飛灰・ダスト 汚泥・ばいじん 石炭灰 汚泥・ばいじん 製錬ダスト | 製品の耐久性検討・標準化 | 3R1017 | | | | |
| | | | | | | 高塩素含有物からのセメント製造技術 | 3R1018 | | | | |
| | | | | | | 新たなセメント製造技術 | 3R1019 | | | | |
| | | | | | | コンクリート原料化 | 3R1020 | | | | |
| | | | | | | 非セメント化技術 | 3R1021 | | | | |
| | | | | | | 重金属類回収技術(低コスト重金属(Zn,Pb等)回収技術) | 3R1022 | | | | |
| | | | | | | 3R1023 | | | | | |
| | | | | | | 3R1024 | | | | | |
| | 発生抑制技術 | 廃棄物発生量の少ない反応 プロセス技術 高効率発電技術(IGCC等) | リデュース | 反応副生成物、廃 触媒、廃酸 石炭灰・ばいじん | 廃棄物発生量の少ない上流プロセス技術の開発(グリーンサステナィナブルケミストリー) | 3R1025 | | | | | |
| 高効率発電技術(IGCC等) | | | | | 3R1026 | | | | | | |
| 最終処分場 | 減容化かつ有効利用 技術 | 減容化かつ有効利用技術 | リサイクル/ リデュース | 埋立物(レアメタル など) | 最終処分場の再生・有効利用技術 | 3R1027 | | | | | |
| | | | | | 埋立物の分離技術 | 3R1028 | | | | | |
| | | | | | 有価物の回収技術 | 3R1029 | | | | | |
| | | | | | 有害成分(重金属、ダイオキシン類)除去技術 | 3R1030 | | | | | |
| | | | | | 塩類の回収と処分技術 | 3R1031 | | | | | |
| | | | | | 有価物以外の無機成分の再生利用技術 | 3R1032 | | | | | |
| | | | | | 建設ストック(建設廃棄物) | 建設廃棄物(建設ストック)-主にこれまでに建てられたのも | 長寿命化・メンテナンス | リデュース | 社会インフラ(橋 梁、コンクリート構 造物)等 産業構造物(プラ ント、工場、タン ク、パイプライン オフィス・学校・病 院・個人住宅(コン クリート構造物) | ひび割れ、腐食等検査/診断・補修技術 耐震性強化(補強:地震による廃棄物増加を防ぐ) メンテナンス工事の効率化のための診断技術 | 3R2001 |
| | | | | | | | | | | さび防止など塗装技術等+ひび割れ、腐食等検査/診断・補修技術 | 3R2002 |
| 再生(リファイン)建築(廃棄物量:40%、CO2排出量:20%、1/6コスト:50~70%) (耐震性等も向上) | 3R2003 | | | | | | | | | | |
| 排水性、改質アスファルトのリサイクル技術 | 3R2004 | | | | | | | | | | |
| 路盤材、再生骨材のJIS化(低、中高品位)、コスト低減 微粉リサイクル技術 | 3R2005 | | | | | | | | | | |
| 建築廃材のリサイクル技術 →【参照】木質系バイオマ | 3R2006 | | | | | | | | | | |
| 既存マテリアルリサイクル(現状100%) | 3R2007 | | | | | | | | | | |
| →【参照】廃プラスチックへ | 3R2008 | | | | | | | | | | |
| 現状60%以上リサイクル、その他焼却等 | 3R2009 | | | | | | | | | | |
| 再生ボード原料、セメント原料、地盤改良材等 | 3R2010 | | | | | | | | | | |
| リサイクル(新規用途開発)技術 | 3R2011 | | | | | | | | | | |
| 分別、減容量化技術(ほとんどリサイクルされていない) | 3R2012 | | | | | | | | | | |
| →【参照】汚泥へ | 3R2013 | | | | | | | | | | |
| 回収・処理技術 | 3R2014 | | | | | | | | | | |
| 建設ストック - 主にこれから建てられるのも | 建設廃棄物削減・抑制・省資源・省エネ・省廃棄量 | リデュース/ リデュース | リデュース/ リデュース | 建設発生土 建築物・土木構 造物 | | ・工事現場間での転用(IT技術の利用) ・土壌汚染問題(対策) | 3R2015 | | | | |
| | | | | | | 資源循環型住宅の開発 ・例(SI):スケルトン・インフィル型の設計施工 ・用途変更、ライフサイクル対応(高寿命、フレキシブル) ・省資源・省エネ・省廃棄量(また、廃材の元になる無駄なモノは建設しない) ・革新的構造材料を用いた新構造システム建築物研究開発 100年を超え長寿命で高強度高性能技術(高強度コンクリートや高性能鋼、免震、易分離接合等) | 3R2016 | | | | |
| | | | | | | 新築系木材 | リデュース(プレカット、ユニット化等)技術 | 3R2017 | | | |
| | | | | | | 手法・評価ツール | リデュース/ リデュース/ リサイクル | LCC、LOA等評価・ マネジメント手法/ データ整備 | ・劣化予測等維持管理戦略(包括的) ・維持管理技術(造るより高度)及び評価技術(壊す/残す)・データ収集 ・LCC規格化 | 3R2018 | |
| | | | | | | | | | | | |

3R分野の技術マップ (2/4)

| 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 | | | |
|-----------------------|----------------|------------------|--------------------|--------------------------------|--|-------------------------------|---|--|--------|-----|
| 金属資源3R | レアメタル・レアアース | 不純物管理技術 | リサイクル | 鉄鋼 | スクラップ鉄と非鉄金属を低コストで分離・回収する技術 | 3R3001 | ② | | | |
| | | | | アルミニウム | アルミニウムの不純物無害化技術 | 3R3002 | | | | |
| | | | リデュース/リサイクル | 超微細粒鋼 | 超微細粒鋼創製技術 (合金添加元素を含み単純成分) | 3R3003 | | | | |
| | | | | リサイクル | 溶融飛灰 | 溶融飛灰中の銅、亜鉛、鉛、カドミウム等の回収技術 | | 3R3004 | | |
| | | | フィルム焼スラッジ | | 銀回収等(高回収効率等(新技術開発)) | 3R3005 | | | | |
| | | | 廃自動車 | | 廃自動車からの電子機器分離の高効率回収システム | 3R3006 | | | | |
| | | | 自動車触媒から白金族回収 | | 廃自動車触媒から白金族回収 | 3R3007 | | | | |
| | | | 自動車ASR | | ASRなど金属品位の低いものからの金属回収 | 3R3008 | | | | |
| | | | 電池、永久磁石 | | レアアースの回収(低コストリサイクル技術) | 3R3009 | | | | |
| | | | PC、携帯等 | | 貴金属(金銀)の回収およびレアメタル回収(Li等) | 3R3010 | | | | |
| | | ブラウン管TVファンネルガラス | ファンネルガラスからのPb効率的回収 | | 3R3011 | | | | | |
| | | リデュース技術 | リデュース | 各種レアメタルの使用量削減 | 製造工程での各種レアメタル使用量削減技術 (W,In,Nd,Dy等) | 3R3019 | | | | |
| | | | | 代替素材技術 | 燃料電池の電解質膜、触媒等 | 高価で希少な白金系を代替するものの開発 | | 3R3020 | | |
| | | | | 透明膜ITOのInに替わるものの開発 | 3R3021 | | | | | |
| | | | | 超硬工具、電子機器・自動車用等モーター類 | 超硬工具のタングステン、モーター用磁石からのディスプレイプロシウムの代替素材開発 | 3R3022 | | | | |
| | | その他 | — | 共通基盤技術 | 識別技術(構成金属の簡易識別技術) | 3R3023 | | | | |
| | | | | 破砕・粉末化技術(粉末冶金製品) | 3R3024 | | | | | |
| | | | | データ収集 | 今後需要が見込まれるレアメタルなどの統計データの収集等 マテリアルフロー勘定の規格化 | 3R3025 | | | | |
| | | 3Rエコデザイン・再生生産技術 | ライフサイクル設計技術 | ライフサイクル戦略策定技術 | リデュース/リユース/リサイクル | 組み立て加工型製品全般 | | 戦略構築支援 | 3R4001 | ①②③ |
| | | | | ライフサイクル計画技術 | 組み立て加工型製品全般 | 代替案比較分析手法 ライフサイクル・シミュレーション | | 3R4002 | | |
| | | | | 輸送・回収システム設計 | 製品・素材等全般 | 3Rロジスティック設計 | | 3R4003 | | |
| | | | 共通基盤技術 | 情報流通・管理技術 | リデュース/リユース/リサイクル | 製品・素材等全般 | | グリーンチェーン構築技術 ライフサイクル・マネジメント技術 | 3R4004 | |
| | | | | | | 製品・素材等全般 | | IT技術 ユビキタス情報技術 | 3R4005 | |
| | | | | | リデュース/リユース/リサイクル | 製品・素材等全般 | | LCA手法 LCC手法 ライフサイクル・シミュレーション手法 マテリアルフロー分析 | 3R4006 | |
| | | | 長寿命化設計・省資源化設計 | 機能向上(アップグレード)型設計技術 | リデュース | 組み立て加工型製品全般 | | 機能追加可能化設計 性能向上可能化設計 モジュール化設計 ソフトウェア更新設計 | 3R4010 | |
| 脱物質化設計 | リデュース | | | | | 製品・素材等全般 | 脱物質化設計 | 3R4011 | | |
| 有害物質削減設計 | 有害物質削減設計 | | リデュース | 組み立て加工型製品全般 | 形状・構造設計 素材選択 加工選択(塗装等) | 3R4012 | | | | |
| | | | | 有害物質非使用素材技術 | リデュース/リサイクル | 組み立て加工型製品全般 | 有害物質含有物の代替技術 | 3R4013 | | |
| リユース管理技術 | 余寿命管理技術(製品・部品) | | リユース | 組み立て加工型製品全般 | 利用頻度管理 消耗度管理 | 3R4014 | | | | |
| | | | | リユース部品の流通管理 | リユース | 組み立て加工型製品全般 | リユース部品発生予測 リユース部品在庫管理技術 リユース部品を含む生産計画技術 | 3R4015 | | |
| 設計技術 | 設計要素技術 | | リデュース/リユース/リサイクル | 組み立て加工型製品及び部品全般 | 部品交換容易化設計 部品共通化設計 多世代共通化設計 部品長寿命化設計 検査容易化設計 洗浄容易化設計 易分解設計(部品レベル) モジュール化設計 診断容易化設計 保守容易化設計 自己診断設計 自己修復設計 | 3R4016 | | | | |
| | | | | 組み立て加工型製品全般 | モニタリング | 3R4017 | | | | |
| | | | | 組み立て加工型製品全般 | 利用頻度管理 消耗度管理 | 3R4018 | | | | |
| 管理技術 | 製品利用状況管理技術 | リデュース/リユース/リサイクル | 組み立て加工型製品全般 | 動作確認技術 故障検査・診断技術 非破壊検査技術 | 3R4019 | | | | | |
| | | | 余寿命管理技術(製品・部品) | リユース/リサイクル | 組み立て加工型製品全般 | 再生・補修技術 洗浄技術 変種変量逆生産技術 | 3R4020 | | | |
| | | | 検査技術 | リユース/リサイクル | 素材全般 | 素材判別技術 素材選別技術 | 3R4021 3R4022 | | | |
| 再生製造技術(リ・マニュファクチャリング) | 順逆生産技術 | リユース/リサイクル | 組み立て加工型製品及び部品全般 | 再生素材品質検査 素材再生技術 | 3R4023 3R4024 | | | | | |
| | | | 判別・選別技術 | リユース/リサイクル | 素材全般 | 3R4023 | | | | |
| | | | 検査技術 | リユース/リサイクル | 3R4024 | | | | | |
| 順逆生産技術 | 判別・選別技術 | リユース/リサイクル | 素材全般 | 3R4024 | | | | | | |
| | | | 検査技術 | 3R4023 | | | | | | |
| | | | プロセス技術 | 3R4024 | | | | | | |

3R分野の技術マップ (3/4)

| 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 | | | |
|------------------------------|---|--|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|------------------------------|---------------------------|--------|---|
| その他の主要3R技術 | プラスチック | 基盤技術 | 分離・分別技術 | リサイクル | プラスチック全般 | 既存機器(廃家電・廃自動車等)対応技術 | 3R5001 | ② | | |
| | | | | リデュース | | 種類別分離・分別技術(水平リサイクル) | 3R5002 | ② | | |
| | | サーマルリカバリー | エネルギー回収/利用技術 | リサイクル | | 易分解設計技術 | 3R5003 | ② | | |
| | | | | リデュース | | 種類別高度分離・分別技術(新プラスチック対応) | 3R5004 | ② | | |
| | | ケミカルリサイクル | 製鉄還元剤利用技術 燃料転換技術 | リデュース | | セメント利用 | 3R5005 | | | |
| | | | | | | 高効率発電 | 3R5006 | | | |
| | | | | | | 高炉、コークス炉原料化 | 3R5007 | | | |
| | | | | | | 油化技術(主に事業所内でのコジェネ利用、分解油品質向上化技術) | 3R5008 | ② | | |
| | | 材料リサイクル | アップグレード再生技術 修復再生技術 | リデュース | | ガス化改質技術 | 3R5009 | ② | | |
| | | | | | | 家庭用エネルギー転換技術(メタン、水素等への転換) | 3R5010 | ② | | |
| | モノマー化技術 | | | | 3R5011 | | | | | |
| | 代替素材開発 | 分解性プラスチック技術 新素材開発 | リデュース | 石油化学原料化 | 3R5012 | ② | | | | |
| | | | | 物質・エネルギー再生の化学製造プロセス技術(コプロダクション技術) | 3R5013 | ② | | | | |
| | その他 | 廃プラスチック含有塩素と廃ガラスびん含有アルカリ同時回収 3R対応型インクの開発 容器包装プラスチックの高度リサイクルシステムの構築 バイオ技術等を用いた廃プラスチックリサイクル技術 | リデュース | 素材開発 | 高付加価値品へのアップグレード再生技術 | 3R5014 | ② | | | |
| | | | | 劣化検出と修復再生技術 | 3R5015 | ② | | | | |
| | | | | 自己修復再生技術 | 3R5016 | ② | | | | |
| | | | | 塗装プラスチック | プラスチック塗装膜剥離再生技術 | 3R5017 | ② | | | |
| | | | | 生分解プラスチック | 生分解プラスチック(植物由来)製造技術 | 3R5018 | | | | |
| | バイオマス | 発電技術 | 高効率小規模発電 石炭混焼発電 | リサイクル | 木質/汚泥系 | 3R化を考慮したプラスチック素材開発 | 3R5019 | ② | | |
| | | | | | | リグノフェノール | リグノフェノールプラスチックリサイクル技術 | 3R5020 | ② | |
| | | 発酵技術 | エタノール発酵 メタン発酵 水素発酵 堆肥化 | | | リグノフェノール | リグノフェノールプラスチック分離・分別技術 | 3R5021 | ② | |
| | | | | | | プラスチック全般 | 廃プラスチック含有塩素と廃ガラスびん含有アルカリ同時回収 | 3R5022 | ② | |
| | | | | | | 3R対応型の塗料・インクの開発 | 3R5023 | ② | | |
| | | 燃料化技術 | 高効率BDF製造 ガス化技術 | | | リデュース | 食品系 | 容器包装プラスチックの高度リサイクルシステムの構築 | 3R5024 | ② |
| | | | | | | | | 容器包装プラスチックの高度リサイクルシステムの構築 | 3R5024 | ② |
| バイオ技術等を用いた新たな概念の技術 | | | | | | | | 3R5025 | ② | |
| 高効率発電(小規模)技術、部分燃焼ガス化発電 | | | | | | | | 3R5026 | | |
| 石炭混焼発電技術 | | | | | | | | 3R5027 | ①②③ | |
| その他 | リグノフェノール用途開発 | リデュース | 木質系 | 高効率エタノール発酵技術 | 3R5028 | ①②③ | | | | |
| | | | | 高効率メタン発酵技術【排出源での利用】 | 3R5029 | | | | | |
| シュレッダーダスト | 発電技術 | エタノール発酵 メタン発酵 水素発酵 堆肥化 | リデュース | 食品/畜産/汚泥系 | 水素発酵技術 | 3R5030 | ③ | | | |
| | | | | | 堆肥化技術(大規模での高品質化) | 3R5031 | ② | | | |
| | 燃料化技術 | 高効率BDF製造 ガス化技術 | | | リデュース | 食品系 | 高効率BDF製造技術 | 3R5032 | ③ | |
| | | | | | | | ガス化改質+燃料化(GTL、水素製造)技術 | 3R5033 | ①②③ | |
| | | | | | | | 高効率ガス化改質+燃料化(GTL、水素製造) | 3R5034 | ①②③ | |
| | その他 | 物質・エネルギー併産 コプロダクション技術 | | | リデュース | 木質系 | CO2フリーな水素とカーボンのコプロダクション | 3R5035 | | |
| | | | | | | | 燃料製造とエネルギー(電力、熱)のコプロダクション | 3R5036 | | |
| | | | | | | | 物質・エネルギー再生の製造プロセス技術(ガス化) | 3R5037 | | |
| | | | | | | | 家庭用エネルギー転換 | 3R5038 | | |
| | | | | | | | リグノフェノール用途開発 | 3R5039 | | |
| 複合素材 | ガス化改質技術 油化技術 電炉利用の鉄とプラスチック 複合リサイクル | リデュース | 自動車系、家電系 | ガス化改質技術 | 3R5040 | | | | | |
| | | | | 油化技術 | 3R5041 | | | | | |
| | | | | 電炉技術を用いた鉄およびプラスチックの複合リサイクル技術開発 | 3R5042 | | | | | |
| | | | | 金属、セラミックス、ガラス、樹脂および混合系 | 易分解性設計+リサイクル性素材の開発技術 | 3R5043 | | | | |
| 代替フロン | 回収・処理 | 冷媒回収・分離技術(燃焼、熱分解、化学処理) | リデュース/リユース | カーエアコン、家庭用エアコン、家庭用・業務用冷蔵庫など | 回収システム、分解技術(燃焼、熱分解、化学処理技術) | 3R5044 | | | | |
| | | | | | 回収装置の小型化・高速化 | 3R5045 | | | | |
| ナノテク素材 | 分離技術 | 洗浄溶剤回収利用 断熱材等からの回収 | リサイクル | 洗浄溶剤 断熱材 複合ナノ素材 | 回収・利用 | 3R5046 | | | | |
| | | | | | 建築廃材(断熱材)中からの残留フロン回収、分解技術 | 3R5047 | ③ | | | |
| | | | | | 分離技術 | 3R5048 | | | | |
| 代表的な製品等の事例 | 薄型テレビ | 分離技術 | リサイクル | LCD、PDP、有機EL、FED、SED等の基板(ガラス、樹脂) | 易分離設計 | 3R5049 | | | | |
| | | | | | 素材分別/回収システム+アップグレード再生技術 | 3R5050 | | | | |
| | 次世代自動車 | 軽量化、省資源設計(含むシュレッダーダスト減量化) 各種部品再利用技術 | リデュース | リユース | シュレッダーダスト | ガラス/樹脂リサイクル+易分解設計 | 3R5051 | | | |
| | | | | | | リユースシステム(リユース(リペア(バックライト)の交換、LCD)等により再使用)) | 3R5052 | | | |
| | | | | | | リユース(→【参照】ICタグ、品質検査、部品使用時間管理技術) | 3R5054 | | | |
| | | | | | | 回収して部品交換しリユース | 3R5055 | | | |
| | 太陽光発電装置 | カバーガラスの分離技術 電池セルのリサイクル技術 | リデュース | リサイクル | カバーガラス 電池セル | 分子レベル分解・再生、実用化・低コスト化 | 3R5056 | | | |
| | | | | | | 分離技術・易分解性設計 | 3R5057 | | | |
| | その他 | 高温炉(焼却炉) | 腐食環境下での高温炉長寿命化技術の開発 | リデュース | 焼却炉等 | マテリアルリサイクル+易分解性設計 | 3R5058 | | | |
| | | | | | | 希少物質回収 | 3R5059 | | | |
| 分別し既存パスへ | | | | | | 3R5060 | | | | |
| リユース(建材より分離しリユース又はリペアしてリユース) | 3R5061 | ② | | | | | | | | |
| 焼却炉耐火・長寿命化 | 3R5062 | ① | | | | | | | | |

3R分野の技術マップ (4/4)

| 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 | | |
|--------------------|-------------|---|------------------|----------------------------|--|-------------|---------------|--------|--|
| 水循環 | 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 | | |
| | | ハイブリッド膜 | リユース | 濁質・溶解性物質 (低濃度系) | 省エネ型MBR技術 | 3R5064 | ③ | | |
| | | 低コスト膜 | | | 革新的膜分離技術 | 3R5065 | ③ | | |
| | 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) | 高機能微生物型MBR、RO膜型MBR | 3R5066 | | | |
| | | | | | 吸着・酸化分解膜 | 3R5067 | | | |
| | | 用途に応じた高流束膜システム設計 | | 3R5068 | | | | | |
| | | 低ファウリング膜システム | | 3R5069 | | | | | |
| | | 高品質有機肥料 (バチルス菌、白色腐朽菌) | | 3R5070 | ② | | | | |
| | | 高機能植物・微生物活用(バイオフェューエル、エタノール製造)、デザインドバイオマス | | 3R5071 | ② | | | | |
| | 高純度分離 | 高純度分離 | イオン系(重金属等、無機イオン) | 廃熱 | 高純度窒素化合物・リン化合物回収 | 3R5072 | ② | | |
| | | | | | ビタミン、飼料、バイオポリマー等 | 3R5073 | ② | | |
| | | | | | 微生物燃料電池 | 3R5074 | ③ | | |
| | | | | | 熱電素子、ヒートポンプ | 3R5075 | ③ | | |
| | 可逆的分離 | 可逆的分離 | 有機化学物質・微生物・ウイルス | 有機化学物質・微生物・ウイルス | 選択的吸着材・選択的分離膜 | 3R5076 | | | |
| | | | | | 有用金属・有害物質の分離・回収技術 | 3R5077 | | | |
| | | | | | メタルバイオ | 3R5078 | | | |
| | 健康リスク低減 | 消毒・殺菌 | 消毒・殺菌 | 消毒・殺菌 | 可逆的凝集剤・吸着剤 | 3R5079 | | | |
| | | | | | ウイルス分離膜 | 3R5080 | | | |
| | | | | | 薬品レス殺菌(紫外線・促進酸化) | 3R5081 | | | |
| | 水環境負荷低減・修復 | 排出源対策 | リデュース | 有機系・栄養塩 | 低副生成物消毒 | 3R5082 | | | |
| | | | | | ファージ活用 | 3R5083 | | | |
| | | | | | 分散型高度処理(膜型バイオリアクタ) | 3R5084 | | | |
| | 水環境診断・リスク管理 | モニタリング | その他 | ユビキタスセンシング | 高機能微生物活用高度処理(アナモックス菌、DEPHANOX法、バチルス菌等) | 3R5085 | | | |
| | | | | | バイオレメディエーション | 3R5086 | | | |
| | | | | | 簡易迅速電気化学センサ | 3R5087 | | | |
| | | | | | μ TAS | 3R5088 | | | |
| | | 制御 | | 制御 | 迅速機器分析 | 迅速機器分析 | 高感度バイオアッセイセンサ | 3R5089 | |
| | | | | | | | 微生物活性度センサ | 3R5090 | |
| 高精度・迅速計測(微生物、ウイルス) | | | | | | | 3R5091 | | |
| 複合微生物系解析 | | | | | | | 3R5092 | | |
| 評価 | | 評価 | | 分散型制御 | 分散型制御 | レーザー計測、GIS | 3R5093 | | |
| | | | | | | 微生物シミュレーション | 3R5094 | | |
| | | | | | | 生物処理運転支援 | 3R5095 | | |
| | | | | | | 指標 | 3R5096 | | |
| プロセス信頼性評価 | モデリング | 統計学的数理モデル、生態系動態解析 | 3R5097 | | | | | | |

*) 水の再利用には、水質に応じた利用方法(カスケード利用も含める)と元と同じ利用ができるような水質まで処理する方法がある。「再利用」(リユース)はこのどちらをも含む概念であり、エネルギーを投入して水質を高める「再生利用」(リクラメーション)は「再利用」に含まれる概念として定義される。

3R分野技術ロードマップへの案内図

本表の使い方:

1. 本表は、3R技術を「製品・副産物・廃棄物」と「資源・素材・エネルギー」の関連の視点から整理し、該当する3R技術がどの技術ロードマップで参照できるかを示したものである。
2. 表中のアルファベットは次のロードマップを示す。
 A = 全体技術ロードマップ B = 詳細技術ロードマップ - 最終処分量削減
 C = 詳細技術ロードマップ - 建設ストック(建設廃棄物) D = 詳細技術ロードマップ - 金属資源3R
 E = 詳細技術ロードマップ - 3REコデザイン
3. エコデザインは全体に関わるため範囲で示す。また、エコデザイン効果のイメージを表の下に示すが、エコデザインの実現により一次素材投入量や廃棄物量が減少すると共に、回収される素材や部品の量と質が向上し、その結果、最終処分量や天然資源投入量が減少するというものである。

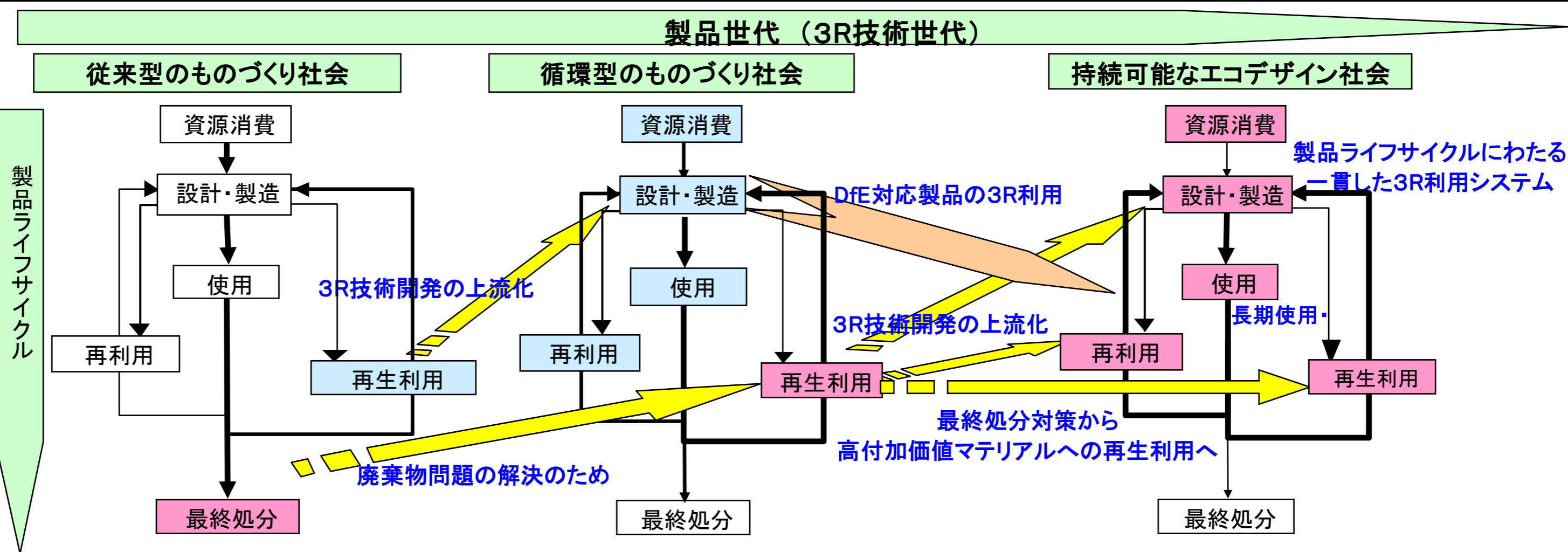
| 資源・素材・エネルギー 製品・副産物・廃棄物 | | 資源・素材 | | | | | | | エネルギー | |
|---------------------------|-----------|--------|--------------------|----|--------------------------------|------|--------|-------|-------|--------|
| | | プラスチック | バイオマス (木材・紙・繊維) | 金属 | 磁器・セメント 無機系資材(ガラス・陶 原料等) | 複合素材 | ナノテク素材 | 代替フロン | 化石燃料系 | バイオマス系 |
| 製品 | 容器包装 | A | A | D | A | | | | A | |
| | 電気・電子機器 | A | | D | A | A,D | A | A | A | |
| | 衣料品 | A | A | | | A,D | | | A | A |
| | 自動車、オートバイ | A | | D | A | A,D | A | A | A | |
| | 建設物 | A | A,C | D | C | A,D | | | A | A |
| | 機械、工具 | | | D | | | | | | |
| | 家具、什器 | A | A | D | A | | | | | A |
| | その他製品群 | A | A | D | A | | A | | A | A |
| 副産物 廃棄物 | 汚泥 | | | B | B | | | | | A,B |
| | ダスト・鉱さい | | | B | B | | | | | |
| | 最終処分場埋立物 | | | B | B | | | | | |
| | シュレッダーダスト | | | A | | | | | A | |
| | 食品廃棄物 | | | | | | | | | A |
| | 畜産廃棄物 | | | | | | | | | A |

E : エコデザイン



| | | 短期 ~2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 | | | | 2015年 | 中長期 2020年 2025年 2030年 | | | | |
|-------------|---------------------------|--|--|--|--|--|---|---|--|--|-----------------------|
| 施策目標等 | 当該技術に係わる法規制動向や施策目標を記載 | 2015年度までに、 ・資源生産性(GDP/天然資源等投入量)を約42万円/トンに増加させる。(2000年度約28万円/トン) ・循環利用率(循環利用量/循環利用量+天然資源等投入量)を約15%に向上させる。(2000年度約10%) ・最終処分量を約23百万トンに減少させる。(2000年度約56百万トン) | | | | 2012(H24) 温暖化ガス排出量 6%削減 (1990年比) 京都議定書期間終了 (新たな枠組み) | 2015(H27) 自動車リサイクル率 95%目標 | 2020(H32) ・最終処分量25%減 (2010年比) ・3R分野で温暖化ガス排出の削減1%に寄与 ・資源生産性 約56万円/t | | 2030(H42) ・最終処分量25%減 (2020年比) ・3R分野で温暖化ガス排出削減の1%に寄与 ・資源生産性 約112万円/t | |
| 市場動向等 | 製品側での対応状況や当該技術に関する市場動向を記載 | 高齡化社会 (団塊の世代65歳) 中国経済の拡大 (北京五輪、上海万博) | | | | 地上波TVの完全デジタル化 | 日本のGDPを超える中国(2017)インド(2028) | | | | GDP BRICs > G7 (2035) |
| 循環型社会形成シナリオ | 目標 | 現時点で政策目標として上記の目標が定められており、この目標実現に向けて取り組む期間である。 | | | | | 2015年までのシナリオが達成されることを前提に目標を設定。 | | | | |
| | 想定される状況 | 各種法規制が整備・施行され、各法規制への対応が求められる。 | | | | | 3Rの優先順位を考慮した取組が促進する。自主的な取組による資源循環の仕組み(循環ビジネス)が整備される。 ・環境配慮型製品が3R的に循環し、そのためのインフラも構築される。 | | | | |
| | 循環型社会のコンセプト | 従来型のものづくり社会をベースとするものの、循環型社会の実現に向けた、各種の研究開発を積極化 | | | | | 循環型のものづくりが設計等の上流工程から本格化し、社会全体に広がり、環境配慮型製品が市場で競争力を持つ。 | | | | |

【全体ロードマップのコンセプト】



| 重点課題 | 重要テーマ | 短期 ~2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 | | | | 2015年 | 中長期 2020年 2025年 2030年 | | | |
|------------------|-------|--|----|---------------------------------|--|-------------------------|--|-------------------|----------------|--|
| | | 最終処分量削減 | ①② | 発生量、最終処分量の多いものを中心とした短期的最終処分削減技術 | | | | 発生抑制、変換技術などの高度化技術 | 3Rの定着による最終処分削減 | |
| 建設ストック (建設廃棄物) | ①② | 解体廃棄物の再生利用用途拡大 既存建築物から発生する廃棄物対策(最終処分削減) | | | | 建設資材インプットの削減 (資源投入量を削減) | 長寿命化のためのメンテナンス技術 ⇒ストック型社会の構築 | | | |
| 金属資源3R | ② | 再生利用の徹底 | | | | 分離回収技術 | 循環利用のための技術構築 ⇒高付加価値製品を安定的に生産する体制の構築 | | | |
| 3R エコデザイン/再生生産技術 | ①②③ | 3R共通要素設計技術 | | | | 3Rごとの要素技術開発 | リデュース、リユースの重点化 ⇒循環型ものづくりの定着 | | | |

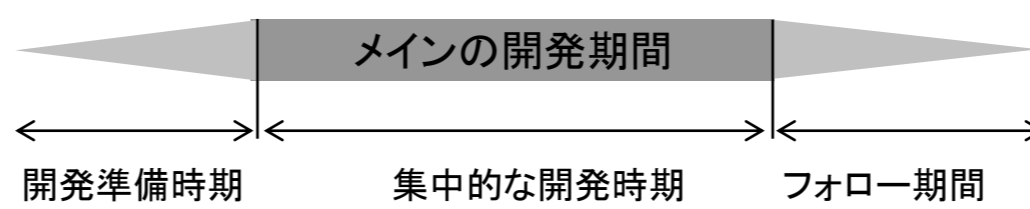
注)重要テーマの①、②、③(複数可)の意味:
①:最終処分量の削減に特に効果あり
②:資源の有効利用(資源枯渇対策)に特に効果あり
③:地球温暖化防止の観点に効果あり

以下の項目は、重点課題ロードマップの技術区分に分類されていない技術を整理。

| 対象物等 | 大分類 | 小分類 | 重要テーマ | 技術No. | 短期 | | | | | 中長期 | | | | |
|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------|--|-------------------------|-------|-------|-------|---|-----------------------------------|-------|-------|-------|--|
| | | | | | 2006年 | 2007年 | 2008年 | 2009年 | 2010年 | 2015年 | 2020年 | 2025年 | 2030年 | |
| プラスチック | 基盤技術 | 分離・分別技術 | ② | 3R5001 | 既存機器(廃家電・廃自動車等)対応技術 | | | | | 易分解設計技術 | | | | |
| | | | | 3R5002 | 種類別分離・分別技術(水平リサイクル) | | | | | 種類別高度分離・分別技術(新プラスチック対応) | | | | |
| | サーマルリカバリー | エネルギー回収/利用技術 | | 3R5005 | セメント利用 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5006 | 高効率発電 | | | | | | | | | |
| | ケミカルリサイクル | 燃料転換技術 | ② | 3R5007 | 製鉄還元剤利用技術 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5008 | 高炉、コークス炉原料化 | | | | | | | | | |
| | | モノマー化技術 | ② | 3R5009 | 油化技術 | | | | | 家庭用エネルギー転換技術 | | | | |
| | | | | 3R5010 | ガス化改質技術 | | | | | | | | | |
| | 材料リサイクル | アップグレード再生技術 | ② | 3R5011 | 低コストモノマー化技術 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5012 | 石油化学原料化 | | | | | 物質・エネルギー再生の化学製造プロセス技術(コプロダクション技術) | | | | |
| | | | | 3R5013 | | | | | | | | | | |
| | 代替素材開発 | 新素材開発 | ② | 3R5014 | 高付加価値品へのアップグレード再生技術 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5015 | 劣化検出と修復再生技術 | | | | | 自己修復再生技術 | | | | |
| | その他 | 分解性プラスチック技術 | ② | 3R5016 | プラスチック塗装膜剥離再生技術 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5017 | 生分解プラスチック(植物由来)製造技術 | | | | | | | | | |
| 3R5018 | | | | リグノフェノールプラスチックリサイクル技術 | | | | | リグノフェノールプラスチック分離・分別技術 | | | | | |
| 3R5019 | | | | 3R化考慮素材開発技術(素材特性、分子構造等) | | | | | | | | | | |
| その他 | 廃プラスチック含有塩素と廃ガラスびん含有アルカリ同時回収 | ② | 3R5020 | 廃プラスチック含有塩素と廃ガラスびん含有アルカリ同時回収 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5021 | 容器包装に用いる印刷用インク(低温分解インク等)の開発 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5022 | 容器包装プラスチックの高度リサイクルシステムの構築 | | | | | 容器包装プラスチックの高度リサイクルシステムの構築 | | | | | |
| | | | 3R5023 | バイオ技術等を用いた新たな概念の技術 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5024 | バイオ技術等を用いた新たな概念の技術 | | | | | | | | | | |
| (木質系・食品系・畜産系・下水汚泥) | 発電技術(木質系) | | 3R5025 | バイオ技術等を用いた新たな概念の技術 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5026 | 高効率小規模発電 | | | | | | | | | | |
| | 発酵技術 | エタノール発酵(木質系) | ①②③ | 3R5027 | 石炭混焼発電 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5028 | 高効率エタノール発酵技術 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5029 | 高効率メタン発酵技術 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5030 | 水素発酵技術 | | | | | | | | | |
| | 燃料化技術 | 堆肥化(食品/畜産系) | ② | 3R5031 | 堆肥化技術(大規模での高品質化) | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5032 | BDF製造 | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5033 | ガス化改質+燃料化(GTL 水素製造)技術 | | | | | 高効率ガス化改質+燃料化(GTL 水素製造) | | | | |
| | | | | 3R5034 | CO2フリーな水素とカーボンのコプロダクション | | | | | 物質・エネルギー再生の化学製造プロセス技術(ガス化) | | | | |
| 3R5035 | | | | 燃料製造とエネルギー(電力、熱)のコプロダクション | | | | | | | | | | |
| 3R5036 | | | | 家庭用エネルギー転換(食品系) | | | | | 家庭用エネルギー転換技術 | | | | | |
| その他 | リグノフェノール用途開発(木質系) | | 3R5037 | リグノフェノールの用途技術 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5038 | | | | | | | | | | | |
| シュレッダーダスト | ガス化改質技術 | | 3R5039 | ガス化改質技術 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5040 | 油化技術 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5041 | 電炉利用の鉄とプラスチック複合リサイクル | | | | | | | | | | |
| 複合素材(金属、セラミックス、ガラス、樹脂および混合系) | 分離技術 | | 3R5042 | 電炉利用複合リサイクル | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5043 | 易分解性設計+リサイクル性素材の開発技術 | | | | | | | | | | |
| 代替フロン | 回収・処理(エアコン、カーエアコン、冷蔵庫、業務用冷凍冷蔵庫等) | ③ | 3R5044 | 高回収システム+処理の高速化 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5045 | 回収装置の小型化・高速化 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5046 | 回収・利用 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5047 | 回収・分解技術 | | | | | | | | | | |
| ナノテク | 分離技術(複合ナノ素材) | | 3R5048 | 分離技術 | | | | | 易分離設計 | | | | | |
| | | | 3R5049 | | | | | | | | | | | |
| 薄型TV | リユース | | 3R5050 | リユースシステムの構築 | | | | | ガラス/樹脂リサイクル+易分解設計(LCD、PDP、有機EL、FED、SED等の基板(ガラス、樹脂)分離) | | | | | |
| | | | 3R5051 | | | | | | | | | | | |
| 次世代自動車 | リデュース | 軽量化、省資源設計(含むシュレッダーダスト減量化) | 3R5052 | 形状設計/加工技術による減量化(部品形状設計と対応する加工技術の開発及び設計時の単一素材化) | | | | | 設計時の単一素材化等による減容化 | | | | | |
| | | | 3R5053 | ICタグ等+品質検査等 | | | | | | | | | | |
| | リサイクル | 燃料電池再利用 | ② | 3R5054 | 燃料電池再利用 | | | | | 燃料電池リユース | | | | |
| | | | | 3R5055 | 廃タイヤ等素材の高度再生利用 | | | | | 分子レベル分解・再生、実用化・低コスト化 | | | | |
| 太陽光発電装置 | カバーガラスの分離技術 | | 3R5056 | 分離技術+易分解性設計 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5057 | 電池セルのリサイクル技術 | | | | | マテリアルリサイクル+易分解性設計 | | | | | |
| | | | 3R5058 | その他(封止材料、バックシート等)分別利用 | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5059 | 分離(リユース又はリペアしてリユース) | | | | | PVリユースシステム | | | | | |
| その他 | 高温炉(焼却炉) | 廃食環境下の高温炉長寿命化技術の開発 | ① | 3R5060 | 焼却炉耐火・長寿命化 | | | | | | | | | |

| 対象物等 | 大分類 | 小分類 | 重要テーマ | 技術No. | 短期 | | | | | 中長期 | | | | | |
|------|-------------|----------------------------|------------|-------------------|--------------------------------|------------------------|-------|-------|---------------|--------------|-----------|-------|-------|--|--|
| | | | | | ~2006年 | 2007年 | 2008年 | 2009年 | 2010年 | 2015年 | 2020年 | 2025年 | 2030年 | | |
| 水循環 | 水再生 | 省エネルギー型 (省水型・環境調和型・水循環) | | 3R5063 | 高効率難分解性物質分解技術 | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5064 | 省エネ型MBR技術 | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5065 | 革新的膜分離技術 | | | | | | | | | | |
| | | ハイブリッド膜 | | 3R5066 | 高機能微生物型MBR | | | | | RO膜型MBR | | | | | |
| | | | | 3R5067 | | | | | | 吸着・酸化分解膜 | | | | | |
| | | 低コスト膜 | | 3R5068 | 用途に応じた高流束膜システム設計 | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5069 | | | | | | 低ファウリング膜システム | | | | | |
| | | 資源・エネルギー生産 | 高付加価値資源化 | ② | 3R5070 | 高品質有機肥 | | | | | 無機肥料(MAP) | | | | |
| | | | | ② | 3R5071 | 環境浄化と資源作物栽培用、高機能水生植物活用 | | | | | | | | | |
| | ② | | | 3R5072 | 高純度窒素・リン化合物回収技術 | | | | | | | | | | |
| | ② | | | 3R5073 | 飼料、ビタミン等 | | | | | | | | | | |
| | ③ | | 3R5074 | エネルギー回収 | | | | | 微生物燃料電池 | | | | | | |
| | ③ | | 3R5075 | ヒートポンプ | | | | | 熱電素子 | | | | | | |
| | | | 3R5076 | 高純度分離 | | | | | 選択的吸着材・選択的分離膜 | | | | | | |
| | | | 3R5077 | 有用金属・有害物質の分離・回収技術 | | | | | | | | | | | |
| | | | 3R5078 | | | | | | メタルバイオ | | | | | | |
| | | | 3R5079 | 可逆的分離 | | | | | 可逆的凝集剤・吸着剤 | | | | | | |
| | 健康リスク低減 | 分離 | | 3R5080 | ウイルス分離膜 | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5081 | 薬品レス殺菌(紫外線・促進酸化) | | | | | | | | | | |
| | | 消毒・殺菌 | | 3R5082 | 低副生成物消毒 | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5083 | ファージ活用 | | | | | | | | | | |
| | 水環境負荷低減・修復 | 排出源対策 | | 3R5084 | 分散型高度処理(膜型バイオリアクター) | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5085 | 高機能微生物活用高度処理(アノモクス菌、DEPHANOX法) | | | | | | | | | | |
| | | オンサイト浄化 | | 3R5086 | バイオレメディエーション | | | | | | | | | | |
| | 水環境診断・リスク管理 | モニタリング | ユビキタスセンシング | | 3R5087 | 簡易迅速電気化学センサ | | | | | | | | | |
| | | | | | 3R5088 | | | | | | μ TAS | | | | |
| | | | 迅速機器分析 | | 3R5089 | 高感度バイオアッセイセンサ | | | | | | | | | |
| | | | | | 3R5090 | 微生物活性度センサ | | | | | | | | | |
| | | 広域監視 | | 3R5091 | 高精度・迅速計測(微生物) | | | | | μ TAS | | | | | |
| | | | | 3R5092 | | | | | | 複合微生物系解析 | | | | | |
| 制御 | | 分散型制御 | | 3R5094 3R5095 | 分散型制御(運転支援エキスパート) | | | | | | | | | | |
| | | | | 3R5096 | リスク判定システム | | | | | | | | | | |
| 評価 | | モデル | | 3R5097 | プロセス信頼性評価 | | | | | 生態系動態解析 | | | | | |

注)ロードマップの期間の矢印の意味:
 ・四角部分がメインの開発期間
 ・前後の三角部分は準備期間およびフォロー期間
 ・線の太さは標記の上のもので重要性とは無関係



| テーマ | 最終処分量削減 | [技術の概要等] | | [凡例] | | | | | | | |
|---------------|-----------------|--|--|---|---|------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | | <p>国土が狭いわが国においては、最終処分場の逼迫が廃棄物問題の重要な課題となっており、このような課題解決に向けた対策として、最終処分量削減に繋がる技術開発が重要となっている。</p> <p>ここでは、短期的には現状において最終処分量が多い廃棄物(汚泥、無機系資材)を対象としたリサイクル技術や、中長期的には廃棄物発生に関わる産業の上流部門における生産性の向上、国内資源ストックを最大限活用する技術開発、最終処分場の再生技術等をロードマップとして取りまとめた。</p> | <p>現状および実績値</p> <p>想定する状況および値</p> <p>注目する施策目標</p> | <p>開発準備時期</p> <p>中期的な開発時期</p> <p>フォロー期間</p> <p>技術開発以外の検討項目</p> <p>複数の技術が開発する技術開発の全体スケジュール</p> | | | | | | | |
| 項目 | 時期 | | 短期 | | 中長期 | | | | | | |
| | | | ~ 2006年 | 2007年 | 2008年 | 2009年 | 2010年 | 2015年 | 2020年 | 2025年 | 2030年 |
| 概要 | 目標 | | 最終処分量の2015年目標(約23百万トン)達成 用地確保は引き続き困難、引き続き最終処分量削減が重要。 | | | | 用地確保は引き続き困難、引き続き最終処分量削減が重要。 最終処分量削減2020年目標 - 2010年比25%、2030年目標 - 2020年比25% | | | | |
| | 想定される状況の変化 | | 建設投資が低下し、廃棄物処理の大きな役割を担っているセメント需要低下 ・1970年代の高度成長期に建設された建築ストック建替えに伴う廃棄物が大量発生。 ・人口減少が始まる。 | | | | 用地の確保が困難であることから、処分量は上昇傾向とする。 ・社会的に3Rに対する意識がより強化され、最終処分量削減につながるリサイクルが推進する。 ・経済活動の一環として最終処分量削減対策が企業に十分浸透する。 ・産業活動における廃棄物発生についても上流対策によって排出削減を達成するという方向へ徐々に進む。 | | | | |
| | 当該技術分野シナリオ | | 発生量、最終処分量の多いものを中心とした短期的最終処分量削減技術を開発 | | | | 循環資源を多量に利用できる新たな用途、素材等での利用技術を開発 ・有用物質の回収も含めた最終処分場の再生技術を開発 ・発生抑制、変換技術などの高度化技術を開発 | | | | |
| 関連市場動向等 | セメント製造業 | <p>主な副産物等 (百万トン)</p> <p>利用 高炉スラグ 10 石灰 6 汚泥・スラッジ 2 非鉄鉱さい 2 ばいじん・ダスト 1 建設発生土 0.6 その他</p> | セメント製造量 | 74百万トン (2003) | 64-69百万トン (2010) | 52-64百万トン (2020) | 52-64百万トン (2030) | | | | |
| | 鉄鋼業 | 粗鋼生産量 | 111百万トン (2003) | 104百万トン (2010) | | | | | | | |
| | 非鉄産業 | 製造品出荷額 | 5.6兆円 (2003) | | | | | | | | |
| | 化学産業 | エチレン生産量 | 7.4百万トン (2003) | 6.7百万トン (2010) | | | | | | | |
| | 電気事業 | 発電量 | 9,355億kWh (2003) | 10,612億kWh (2013) | | | | | | | |
| | 建設業 | <p>排出量</p> <p>コンクリート塊 アスファルト・コンクリート</p> <p>2000年実績</p> <p>約35百万トン 約30百万トン</p> <p>排出量</p> <p>約50百万トン 約37百万トン</p> <p>約60百万トン 約44百万トン</p> | <p>2003年からの最終処分目標削減量 21百万トン</p> <p>2020年からの最終処分目標削減量 5百万トン</p> | | | | | | | | |
| 施策目標等 | 最終処分量 | 39百万トン (2003) | 28百万トン (2015年目標) | 21百万トン (2020年目標) | 16百万トン (2030年目標) | | | | | | |
| | 主要な廃棄物 (百万トン) | <p>【産業廃棄物】</p> <p>汚泥 12 がれき類 6 鉱さい 2 ばいじん 2 廃プラスチック 2 ガラス・コンクリートくず等 2</p> <p>【一般廃棄物】</p> <p>焼却残渣 6</p> | セメント需要低下による処理不能増分 約2百万トン | セメント需要低下による処理不能増分 約3百万トン | 最終処分量削減目標量 5百万トン | | | | | | |
| 汚泥 | 共通/基盤技術 | 減容化 | 混焼技術 | 3R1001 | 混焼技術 | | | | | | |
| | | | 溶融技術 | 3R1002 | 溶融技術 | | | | | | |
| | | | 脱水・乾燥技術 | 3R1003 | 高効率脱水・乾燥技術 | | | | | | |
| | | | 可溶化分解技術 | 3R1004 | 可溶化分解技術 | | | | | | |
| | 有価物回収技術(リサイクル) | 路盤材利用 | 路盤材利用技術 | 3R1006 | 路盤材利用技術の普及 | | | | | | |
| | | | N・P回収技術 | 3R1007 | N・P回収技術 | | | | | | |
| | | 有用物質回収 | 重金属回収技術 | 3R1008 | 汚泥からの重金属回収技術 | | | | | | |
| | | | 脱塩・洗浄/塩類回収技術 | 3R1009 | 脱塩・洗浄技術 | | | | | | |
| | | エネルギー回収 | メタン発酵技術 | 3R1011 | 高効率メタン発酵技術 | | | | | | |
| | | | 水素発酵技術 | 3R1012 | 水素発酵技術 | | | | | | |
| | | | ガス化発電技術 | 3R1013 | ガス化発電 | | | | | | |
| | | | その他 | 3R1014 | 有機性廃棄物資源の利用方法に関する検討(廃棄物の定義/収集システム/エネルギーインフラ等) | | | | | | |
| | 発生抑制技術(リデュース) | 発生削減 | 汚泥発生抑制水処理技術 | 3R1015 | 汚泥発生量を低減する水処理技術 | | | | | | |
| | | | 汚泥発生削減薬品技術 | 3R1016 | 発生削減薬品技術 | | | | | | |
| | 無機系資材(ダスト・鉱さい等) | 基盤技術 | 無害化技術 | 3R1017 | 低コスト重金属除去技術 | | | | | | |
| | | | 標準化 | 3R1018 | 塩類回収技術 | | | | | | |
| 製品の耐久性検討・標準化 | | | 3R1019 | 耐久性検討・標準化 | | | | | | | |
| リサイクル技術 | | 高塩素含有物からのセメント製造技術 | 3R1020 | 高塩素含有物からのセメント製造技術 | | | | | | | |
| | | 新たなセメント製造技術 | 3R1021 | 新セメント製造技術 | | | | | | | |
| | | コンクリート原料化 | 3R1022 | コンクリート原料化(標準化含む) | | | | | | | |
| | | 新規用途開発 | 3R1023 | 非セメント原料化技術(セメント以外の新規用途開発) | | | | | | | |
| 発生抑制技術(リデュース) | | 発生削減 | 重金属回収技術 | 3R1024 | 低コスト重金属(Zn,Pb等)回収技術 | | | | | | |
| | | | 廃棄物発生量(反応副生成物、腐蝕媒、廃酸等)の少ない反応プロセス技術 | 3R1025 | 新規上流プロセス(発生抑制技術) | | | | | | |
| | | | 高効率発電技術(IGCC等) | 3R1026 | 高効率エネルギー利用技術 | | | | | | |
| 最終処分場埋立物 | 減容化かつ有効利用技術 | 埋立物 | 3R1027 | 最終処分場の再生・有効利用技術 | | | | | | | |
| | | 埋立物の分離 | 3R1028 | 埋立物の分離技術 | | | | | | | |
| | | 有価物の回収 | 3R1029 | 有価物の回収技術 | | | | | | | |
| | | 重金属回収 | 3R1030 | 重金属回収技術 | | | | | | | |
| | | 塩類回収 | 3R1031 | 塩類回収技術(用途検討含む) | | | | | | | |
| | | 有価物以外の無機成分の再生利用技術 | 3R1032 | 有価物以外の無機成分の再生利用技術(非セメント原料化技術との連携) | | | | | | | |

| テーマ | 建設ストック(建設廃棄物) | [技術の概要等] 国内での資源利用量及び廃棄物発生量の多くを占める建設分野において、最終処分量の削減と資源の有効利用促進のために、良質な建設ストックの蓄積に向けたストック型社会の実現のための技術開発を行っていくことが重要である。ここでは、維持・補修の必要性、優先順位、タイミング、規模等の判断に係る技術(データ整備)について考慮し、既存建物等からの再生利用技術、建設ストックの劣化を早期に検出・補修し延命化を図る技術、これから建てるものの長寿・フレキシブル・省資源技術等についてロードマップとして取りまとめた。また、当該技術分野の促進のためには、3 R部材の標準化や国の3 R部材の積極的活用等の普及支援策等が必要である。 | | [凡例] 現状および実績値 想定する状況および値 注目する施策目標 | | 開発準備時期 集中的な開発時期 フォロー期間 技術開発以外の検討項目 | | | | |
|---------------------------------|--|---|---|--|--|--|--|-------|---------------|--|
| 項目 | 時期 | 短期 ~2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 | 2015年 | 中長期 2020年 2025年 | 2030年 | 超長期 2031年~ | | | | |
| 概要 | <p>目標 ・2015年最終処分量約23百万トンという目標を達成 ・資源生産性を2015年に42万円/トン(循環基本計画目標)とする。</p> <p>想定される状況の変化 ・建築物、社会資本ストックのいずれも70年代前半までの高度成長期から30年余りを経過し、これらのストックが更新期を迎えることで建設副産物の発生が増加する ・人口減少が始まる(世帯数を上回る住宅戸数)</p> <p>当該技術分野のシナリオ ・最終処分量の削減や再生利用の促進の観点から解体廃棄物の再生利用用途拡大(規格化と技術開発)</p> | <p>・新たな最終処分用地確保は引き続き困難であるため、引き続き最終処分量の削減が重要 ・2020年最終処分量削減目標:2010年比25%、2030年目標:2020年比25% ・資源生産性:2020年に56万円/トン(2000年比2倍)、2030年に112万円/トン(2000年比4倍)。</p> <p>・建設副産物の発生量が30年にピークを迎えその後徐々に減少 ・建築物の長寿命設計徐々に進み、ストック型社会に移行(住宅寿命、欧米に比べ短い。ただし、インフラ整備と合わせて実施) ・都市再生が徐々に進み、都市機能が再生され環境負荷の少ない構造(エコ都市) ・ライフスタイルの変化/人口減少(世帯数減)</p> | <p>・建設副産物の発生量が30年にピークを迎えその後徐々に減少 ・建築物の長寿命設計徐々に進み、ストック型社会に移行(住宅寿命、欧米に比べ短い。ただし、インフラ整備と合わせて実施) ・都市再生が徐々に進み、都市機能が再生され環境負荷の少ない構造(エコ都市) ・ライフスタイルの変化/人口減少(世帯数減)</p> | <p>・資源投入(インプット)削減をはかり長寿命化を行うためのメンテナンス技術開発を継続 ・ストック型建築物の設計・建築技術の高度化</p> | <p>・建設副産物の発生量が30年にピークを迎えその後徐々に減少 ・建築物の長寿命設計徐々に進み、ストック型社会に移行(住宅寿命、欧米に比べ短い。ただし、インフラ整備と合わせて実施) ・都市再生が徐々に進み、都市機能が再生され環境負荷の少ない構造(エコ都市) ・ライフスタイルの変化/人口減少(世帯数減)</p> | <p>・資源投入(インプット)削減をはかり長寿命化を行うためのメンテナンス技術開発を継続 ・ストック型建築物の設計・建築技術の高度化</p> | <p>・資源投入削減 ・エネルギー削減 ・最終処分量削減</p> | | | |
| 関連市場動向等 | <p>建設市場 建設投資 維持補修 国の成長率 建設副産物の総排出量</p> | <p>全体減少(ピーク80兆) 2000年:約71兆円 減少 2010年:約58-63兆円 2020年:約58-63兆円 出典(財)建設経済研究所 建設投資等の中長期予測</p> <p>維持補修費 2000年:21兆円 2010年:25兆円 出典(財)建設経済研究所2001.5 メンテナンス市場拡大</p> <p>実質GDPの成長率 2001~2010年:20% 2011~2020年:25%</p> <p>85百万トン(2000年) 110百万トン 130百万トン 出典 建設リサイクル推進計画2002年</p> | <p>2000年 2010年 建築系非木造構造物の 廃棄による排出量急増(予測) 約60%増加 2010年 特定建設資材廃棄物(建設リサイクル法) (木材65%、コンクリート96%、アスファルト・コンクリート98%) 出典 建設リサイクル推進計画2002年</p> | <p>再資源化率の向上と良質な構造物供給(全ての建築物建替えに40年必要)</p> | <p>構造物の延命化(現在:建築寿命約40年、土木寿命約50年)欧米に比べ寿命が短い 欧州のようなストック型社会を目指す(英国:住宅の平均耐用年数75年)</p> | <p>長期的に達成 資源投入量削減 エネルギー削減 最終処分量削減</p> | | | | |
| 施策目標等 | <p>国の直轄事業における特定廃棄物の最終処分量2005年までにゼロを目標 2000年度の2005年目標</p> <p>建設廃棄物 2000年85% 88% アスファルト塊 2000年98% 98%以上 コンクリート塊 96%以上(低品位、路盤材需要低下) 建設発生木材 90%(60:再資源) 建設発生土 75%(有効) 建設汚泥 60% 建設混合廃棄物 800トンの25% 出典 国土交通省「建設副産物実態調査結果」</p> | <p>1970年~建設物:建替え時期 コンクリート塊 排出量増加 吸収(リサイクル)ポテンシャルとしての骨材需要の推移(現状)</p> | <p>排出量 コンクリート塊 アスファルト・コンクリート 2000年実績 約35百万トン/y 約30百万トン/y 再資源化率95%以上 約50百万トン/y 約37百万トン/y 約60百万トン/y 約44百万トン/y ピーク(以降徐々に減少) 出典 国土交通省 建設副産物搬出量の将来予測結果</p> <p>従来用途 路盤材、土壌改良材で吸収 新規リサイクル 骨材需要総量 (内は従来用途:路盤材、土壌改良材 1991年 2000年 950(350)百万トン/y 720(230)百万トン/y なお、今後は、新規リサイクル用途の新規構造物の骨材利用を増やす必要がある。 出典 政策投資銀行調査第33号(2002.2)</p> | <p>路盤材、土壌改良材へは一定量(現状維持) 路盤材、土壌改良材へは一定量(現状維持)</p> <p>排出量の増えた量 新規構造物の骨材等へ 都市内ストックヤードの整備(流通の効率化)</p> <p>排出量の増えた量 新規構造物の骨材等へ 都市内ストックヤードの整備(流通の効率化)</p> | <p>資源投入量削減 エネルギー削減 最終処分量削減</p> | | | | | |
| 大分類 | 小分類 | 対象物等 | 詳細技術 | 技術No. | 短期 ~2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 | 2015年 | 中長期 2020年 2025年 | 2030年 | 超長期 2031年~ | |
| 主にこれまでに建てられたもの 建設廃棄物(建設ストック) | メンテナンス・長寿命化 | 社会インフラ(橋梁、コンクリート構造物) 産業構造物(プラント、工場、タンク、パイプライン等) | ひび割れ、腐食等検査/診断・補修技術 耐震性強化(補強)地震による廃棄物増加を防ぐ メンテナンス工事効率化のための診断技術 | 3R2001 3R2002 | 延命化メンテナンス | | | | | |
| | | オフィス・学校・病院・個人住宅(コンクリート構造物) | 再生(リファイン)建築のための技術開発等(耐震性等も向上) | 3R2003 | 延命化・メンテナンス(躯体等再利用、用途転用等) | | | | | |
| | リソース/リサイクル 建設廃材のリサイクル | アスファルト | アスファルトへのリソース/リサイクル | 排水性、改質アスファルトのリサイクル技術 | 3R2004 | 排水性、改質アスファルトのリサイクル技術 | | | | |
| | | コンクリート塊 | 路盤材、再生骨材技術 微粉リサイクル技術 | 再生骨材のJIS化(低、中高品位)、コスト低減 | 3R2005 | 天然骨材からの転換 新規構造物に解体コンクリートからの再生骨材等を使用し、骨材の循環利用を図る 高品質の再生骨材の安定供給が必要 | | | | |
| | | 解体系木材 | 建築廃材のリサイクル技術 | 建材 建材/ボードへのリサイクル(低コスト化) 低品位から高品位へ | 3R2006 | 建材 建材/ボードへのリサイクル(低コスト化) 低品位から高品位へ | | | | |
| | | 建設混合廃棄物 | 分別、減容量化技術(ほとんどリサイクルされていない) | 分別技術 | 3R2012 | 数十年前の素材(今のものとは異なる)の製品。また、想定される廃棄物種の変化(構造材から内装材へ) リサイクル | | | | |
| | アスベスト(石綿) | 回収・処理技術 | 粉じん飛散防止処理/無害化処理技術等 | 3R2014 | 石綿含有建材等製造等禁止(2004) 労働安全衛生法施行令改正 建築物解体によるアスベスト問題 技術進展 被害の拡大防止 2020年 ピーク(2020年~2040年) 解体廃棄物(石綿)の排出量約10万トン/y 2040年 出典 環境省予測 | | | | | |
| 主にこれから建てられるもの 建設ストック | 建設発生土 | 建設発生土 | 2000年:約2.8億m ³ /y 2000年度比1.3倍 2010年:約3.5億m ³ /y 2000年度比1.5倍 2020年:約4.1億m ³ /y 出典 国土交通省 建設副産物搬出量の将来予測結果 | 3R2015 | 計画段階で近場搬出先/ストックヤード利用 有価物(汚染による廃棄物としない)として発生土をストックヤードやIT技術等を利用して効率的に移動リサイクル オフサイト処理による土壌浄化 | | | | | |
| | 建築物・土木構造物 | 資源循環型住宅の開発(高効率エネルギー利用型住宅システム技術開発) 例(SI):スケルトン・インフィル型の設計施工 用途変更、ライフサイクル対応(高寿命、フレキシブル) 省資源・省エネ・省廃棄量(また、廃材の元になる無駄なモノは建設しない) 革新的構造材料を用いた新構造システム建築物研究開発 100年を超え長寿命で高強度高性能技術(高強度コンクリートや高性能鋼、免震、易分離接合等) 新建材 | 資源循環型住宅等開発 革新的構造材料を用いた新構造システム建築物研究開発 高強度高性能技術 | 3R2016 | 技術普及 ライフスタイルの変化等に対応 - 省資源・省エネ・省廃棄量へ 易解体設計により分別 数十年前の素材(今のものとは異なる)の製品 リサイクル | | | | | |
| | 手法・評価ツール | LCC、LCA等評価・マネジメント手法/データ整備 | 劣化予測等維持管理戦略(包括的) 維持管理技術(造るより高度)及び評価技術(壊す/残す)・データ収集 | 3R2018 | 延命化・メンテナンス等データ収集・手法の確立 LCC規格化 | | | | | |

| テーマ | 金属資源3R | <p>[技術の概要等] BRICs等の経済拡大などにより、各種資源の安定供給に不安が生じてきている。特にわが国の産業基盤を支える金属資源の安定供給は、ハイテクなど高付加化製品の製造にも影響するため、対策としての3R技術の開発は重要である。 ここでは、金属資源の使用量を減らす技術、素材としてリユースする技術、元素レベルで抽出する技術等について、ロードマップとして取りまとめた。また、当該技術分野の促進のためには、希少金属の3Rを含めたマテリアルフロー等のデータ整備等が必要である。</p> <p>[凡例] 現状および実績値 想定する状況および値 注目する施策目標 開発準備時期 集中的な開発時期 フォロー期間 技術開発以外の検討項目</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|-------------------|------------|---|-------|-------|----|------|-----------|----------|-----|-------|-------|------|-------|-------------------|------|------|-------|------|------|------|-------|----------|--------|----|----|----------------|-----|-----|------|-------------------|----------|--------|-----|---|--|----|----|---|----|----|----|---|-----|---|---|---|----|-----|-----|----|--|
| 項目 | 時期 | 短期 2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 2015年 中長期 2020年 2025年 2030年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 概要 | <p>目標</p> <p>資源生産性を2015年に42万円/トン(循環基本計画目標)とする。</p> <p>資源生産性を2020年に56万円/トン(2000年比2倍)、2030年に112万円/トン(2000年比4倍)とする。</p> <p>想定される状況の変化</p> <p>亜鉛鉛山等の閉山で益々海外依存度が高まる。 ITの進展や技術の進歩、環境低負荷技術、高品質素材の要求など(小型、省エネ、高機能)で希少金属の利用が広範囲に広がる(国内) 一部資源の価格高騰(供給量不足) 中国をはじめとするBRICs諸国の台頭により、一部資源の需要量(構造材用)が増加し貴重な金属資源の確保が厳しくなる。</p> <p>当該技術分野のシナリオ</p> <p>再生利用の徹底を図るための分離回収技術開発</p> <p>貴重な金属資源の使用量を削減する代替品開発 持続的な資源利用を図るための高効率化、不純物混入防止技術開発</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 関連市場動向等 | <p>レアメタル生産国/需要国の経済状況の変化等</p> <p>GDP BRICs < G7(2004) → 日本のGDPを超える中国(2017)インド(2028) → GDP BRICs > G7(2035)</p> <p>出典 第一生命経済研究所2005.5.27 No.A-18</p> <p>レアメタル31鉱種(希土類17鉱種を1鉱種扱い)の内、特に産業の根幹を支えるIT関連・環境関連産業等に必須な金属</p> <p>< 備蓄7鉱種 > ・ニッケル ・クロム ・タングステン ・コバルト ・モリブデン ・マンガン</p> <p>< 要注視10鉱種 > (カトリックおよび資源集中度大) (IT関連需要急増および必須) ・パラジウム ・プラチナ ・ニオブ ・アンチモン ・ジルコニウム ・ストロンチウム</p> <p>(IT関連需要比率大および需要増) ・タンタル(需要急増) ・ガリウム(必須) ・インジウム</p> <p>出典 「総合資源エネルギー調査会 鉱業分科会 レアメタル対策部会報告書」(平成16年7月28日)</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>又は供給側側</p> <p>主な関連産業</p> <p>需要(又は排出側)</p> | <p>非鉄産業</p> <p>国内鉱山減少(輸入鉱増加) 現状 厳しい経済環境</p> <p>再資源化量 国内生産比</p> <table border="1"> <tr><td>銅</td><td>130千t</td><td>9.2%</td></tr> <tr><td>鉛</td><td>103千t</td><td>48.6%</td></tr> <tr><td>亜鉛</td><td>95千t</td><td>15%</td></tr> <tr><td>金</td><td>38t</td><td>25.8%</td></tr> <tr><td>銀</td><td>909t</td><td>39.3%</td></tr> <tr><td>ニッケル</td><td>240t</td><td>7.0%</td></tr> <tr><td>その他</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>総計</td><td>342千t</td><td></td></tr> </table> <p>鉱石製錬および金属資源リサイクル等を通じてベースメタルおよびレアメタル供給</p> <p>亜鉛鉛山等の閉山による国内生産減(輸入鉱増加)</p> <p>鉱山、都市鉱山等の管理費用</p> <p>国の政策支援等</p> <p>国内のインフラ存続</p> <p>十分なレアメタルの供給可能</p> <p>出典 日本鉱業協会再資源化部会</p> <p>鉄鋼産業</p> <p>高機能化</p> <p>特殊鋼等にレアメタルを添加剤として利用 Cr, Ni, Mo, V, Co, Mn等</p> <p>自動車産業</p> <p>環境対応・高機能化・省エネ</p> <p>2005年</p> <p>排ガス用触媒回収</p> <table border="1"> <tr><th>生産量</th><th>Pt</th><th>Pd</th><th>Rh(2004年(t/y))</th></tr> <tr><td>南ア</td><td>159</td><td>81</td><td>19</td></tr> <tr><td>ロシア</td><td>27</td><td>116</td><td>3</td></tr> <tr><td>米国</td><td>11</td><td>29</td><td>1</td></tr> <tr><td>回収</td><td>25</td><td>21</td><td>5</td></tr> <tr><td>その他</td><td>8</td><td>9</td><td>1</td></tr> <tr><td>合計</td><td>230</td><td>256</td><td>28</td></tr> </table> <p>リサイクル 11% 8% 17% 出典 JM Pt Report</p> <p>触媒 (消費量) 125 115 26</p> <p>2015年 自動車リサイクル率(95%目標)</p> <p>中古車の輸出増加 → 輸出中古車分を含めた廃車触媒からの白金族の回収率向上のためのシステムを構築</p> <p>輸出中古車の触媒対策等検討が必要</p> <p>燃料電池(水素エネルギー)</p> <p>車5万台(2010) 500万台(2020) 住宅用220万kW(2010) 1000万kW(2020) 市場規模1兆円(2010) 8兆円(2020)</p> <p>2015 2020</p> <p>電解質膜・触媒/水素吸蔵合金等(Pt, Ru, Y, La等)</p> <p>白金族需要増加</p> <p>廃棄量増 回収量増</p> <p>ASRから貴金属回収</p> <p>自動車部品</p> <p>自動車用塗料</p> <p>ハイブリッド・電気自動車</p> <p>自動車室内</p> <p>快削鋼などでTe(〜1.0%添加)、駆動用モータNd系増加、高強度・軽量化Mg等需要大</p> <p>Baの塗料増量剤として利用</p> <p>リチウムイオン電池(Li)等需要増加</p> <p>居住性(皮膚へのジリジリ感解消とエアコンの軽量化)狙いでフラットパネル同様のITOの使用見込み(フロントガラス、パノラマグレンジングなど)</p> <p>電気機械・精密産業</p> <p>高機能化・省エネ、小型・薄型化</p> <p>TV、携帯電話等(電池、フィルタ等)</p> <p>薄型ディスプレイ</p> <p>リチウム(Li)2次電池用(2600t:2003年)及び携帯等への利用増加(電池製造工程からなる箔屑の再利用はされているが製品からは再利用なし(白金族のような経済性がない。))電子機器用フィルタにタンタル、ニオブ等、IC、セラミックパッケージに金、接点に銀、筐体にMg等需要大</p> <p>透明電極ITO用にIn(及び錫)を使用。中国に次ぐ2位(日本)の生産量。薄型ディスプレイの大型化と市場拡大</p> <p>ITO需要急拡大(2010年頃世界のTVが液晶、プラズマで約4割)</p> <p>供給量494t(2003年ベース) 国内生産70t 輸入264t(中国156t) スクラップ再生160t(494tの約30%) ITO用途360t(リサイクルなし)</p> <p>電子部品</p> <p>写真、複写機</p> <p>写真感光材料に銀1,365t国内需要の30%、70%リサイクル、感光ドラムにSe使用毒性あることから業者限定リサイクル率向上を目指す。</p> <p>IC、半導体、コネクタ、リードフレーム、接点等(Ga, Ta, Ni, Ti, Zr, Nb, Pt等)。希土類磁石(REE(Nd, Dy等)、コンデンサ(Ta)需要大。</p> <p>環境関連産業</p> <p>クリーンエネルギー</p> <p>太陽電池、LED等</p> <p>太陽電池や発光ダイオードなどにGa系の需要</p> <p>金属Ga140t(2003年) 国産9t リサイクルスクラップ83t 輸入48t</p> <p>抗菌作用等</p> <p>光触媒等</p> <p>光触媒にTi使用(塗料、顔料用酸化チタンは金属チタンの10倍、リサイクル対象になりにくい。ただ、エネルギー多消費金属でリサイクル重要課題)。ライフサイクル長い、市場規模小でスクラップ市場未成熟。</p> | 銅 | 130千t | 9.2% | 鉛 | 103千t | 48.6% | 亜鉛 | 95千t | 15% | 金 | 38t | 25.8% | 銀 | 909t | 39.3% | ニッケル | 240t | 7.0% | その他 | | | 総計 | 342千t | | 生産量 | Pt | Pd | Rh(2004年(t/y)) | 南ア | 159 | 81 | 19 | ロシア | 27 | 116 | 3 | 米国 | 11 | 29 | 1 | 回収 | 25 | 21 | 5 | その他 | 8 | 9 | 1 | 合計 | 230 | 256 | 28 | |
| 銅 | 130千t | 9.2% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 鉛 | 103千t | 48.6% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 亜鉛 | 95千t | 15% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 金 | 38t | 25.8% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 銀 | 909t | 39.3% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ニッケル | 240t | 7.0% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| その他 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 総計 | 342千t | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 生産量 | Pt | Pd | Rh(2004年(t/y)) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 南ア | 159 | 81 | 19 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ロシア | 27 | 116 | 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 米国 | 11 | 29 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 回収 | 25 | 21 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| その他 | 8 | 9 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 合計 | 230 | 256 | 28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 施策目標等 | <table border="1"> <tr><th colspan="2">スクラップ1t当たりの含有量</th><th colspan="2">含有物の価値(万円)</th></tr> <tr><th>金</th><th>銀</th><th>銅</th><th>その他</th></tr> <tr><td>フィルム焼スラッジ</td><td>50-350kg</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>自動車触媒</td><td></td><td></td><td>Pt 1kg Pd 100g</td></tr> <tr><td>携帯電話</td><td>320g</td><td>1.5kg</td><td>100g</td></tr> <tr><td>電子基板</td><td>100g</td><td>2kg</td><td>100-200g</td></tr> <tr><td>鉛バッテリー</td><td></td><td></td><td>Pb 530kg</td></tr> <tr><td>ASR</td><td></td><td>44kg</td><td>Zn 11kg Pb 2kg</td></tr> <tr><td>露川金山(参考)</td><td>50-60g</td><td></td><td></td></tr> </table> <p>出典 政策投資銀行調査第55号</p> <p>製造工程で発生するスクラップ等(高濃度)のリサイクルはかなり行われているが、製品(低濃度)から回収・リサイクルは上記表のように含有物の価値や高価格のメタルなど経済性を考慮して実施されている状況である。</p> | スクラップ1t当たりの含有量 | | 含有物の価値(万円) | | 金 | 銀 | 銅 | その他 | フィルム焼スラッジ | 50-350kg | | | 自動車触媒 | | | Pt 1kg Pd 100g | 携帯電話 | 320g | 1.5kg | 100g | 電子基板 | 100g | 2kg | 100-200g | 鉛バッテリー | | | Pb 530kg | ASR | | 44kg | Zn 11kg Pb 2kg | 露川金山(参考) | 50-60g | | | <p>資源生産性</p> <p>28万円/トン(2000) → 2000年比1.5倍 → 42万円/トン(2015) → 56万円/トン(2020) → 2000年比4倍 → 112万円/トン(2030)</p> <p>国際競争力・安定供給 今後資源生産性を向上させるためには、低濃度の製品・スクラップからの回収や、経済性の低いメタルのリサイクルを進めていくことが重要となる。 また、安定供給という側面も高まっていく。</p> <p>レアメタル供給構造脆弱(資源偏在) 今後成長期待のIT、環境産業に不可欠</p> <p>短期: 他の供給源からの調達、代替材料への転換等</p> <p>中長期: 供給源の拡大・多様化、資源の探鉱・開発推進、自主開発による鉱石確保、リサイクル技術の開発推進</p> | | | | | | | | | | | | | | | | |
| スクラップ1t当たりの含有量 | | 含有物の価値(万円) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 金 | 銀 | 銅 | その他 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| フィルム焼スラッジ | 50-350kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 自動車触媒 | | | Pt 1kg Pd 100g | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 携帯電話 | 320g | 1.5kg | 100g | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 電子基板 | 100g | 2kg | 100-200g | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 鉛バッテリー | | | Pb 530kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ASR | | 44kg | Zn 11kg Pb 2kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 露川金山(参考) | 50-60g | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

3R分野の詳細技術ロードマップ - 金属資源3R (D)

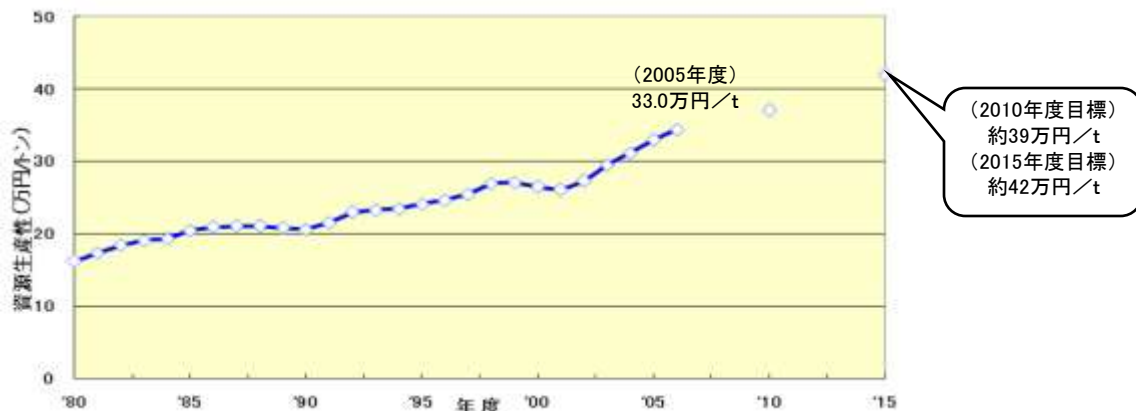
| 大分類 | 小分類 | 対象物等 | 詳細技術 | 技術No. | 短期 | | | | | 中長期 | | | | |
|----------------------|---|--|---|---------------------|---|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--|-------|---|--|
| | | | | | 2006年 | 2007年 | 2008年 | 2009年 | 2010年 | 2015年 | 2020年 | 2025年 | 2030年 | |
| テーマ | | 金属資源3R | | | <p>【技術の概要等】 BRICs等の経済拡大などにより、各種資源の安定供給に不安が生じてきている。特にわが国の産業基盤を支える金属資源の安定供給は、ハイテクなど高付加製品の製造にも影響するため、対策としての3R技術の開発は重要である。 ここでは、金属資源の使用量を減らす技術、素材としてリユースする技術、元素レベルで抽出する技術等について、ロードマップとして取りまとめた。また、当該技術分野の促進のためには、希少金属の3Rを含めたマテリアルフロー等のデータ整備等が必要である。</p> <p>【凡例】 現状および実績値、想定する状況および値、注目する施策目標、開発準備時期、集中的な開発時期、フォロー期間、技術開発以外の検討項目</p> | | | | | | | | | |
| 金属資源 (レアメタルなど) | 不純物管理技術 | 鉄鋼 | スクラップ鉄と非鉄金属を低コストで分離・回収する技術 | 3R3001 | スクラップ発生量5千万t/y 国内スクラップ鉄鋼蓄積12億t超 スクラップ鉄 | スクラップ発生量6千万t/y 出典 日刊市況通信H15.11.12 | | | | | 複数回リサイクル | | 使用不可能濃度不純物濃度の鉄スクラップ2~4億t 出典 (社)日本鉄リサイクル工業会(HP) | |
| | | アルミニウム | アルミニウムの不純物無害化技術 | 3R3002 | A1の不純物 | | | | | | 出典(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構「鉱物資源マテリアル・フロー-2004」 A1国内需要量3683千tの内約23%リサイクル(缶類82%、その他19%) | | | |
| | | 超微細粒鋼 | 超微細粒鋼創製技術(合金添加元素を含めぬ純成分) | 3R3003 | レアメタル使用抑制 環境調和型超微細粒鋼創製技術 | | | | | | | | | |
| | 分離・回収技術 | 溶融飛灰 | 溶融飛灰中の銅、亜鉛、鉛、カドミウム等の回収技術 | 3R3004 | 飛灰中金属回収 | | | | | | | | | |
| | | フィルム焼スラッシュ | 銀回収等 | 3R3005 | 既存の回収技術は昇華ロス大 湿式還元法+電気分解で高回収効率等(新技術開発) | | | | | | | | | |
| | | 廃自動車 | 廃自動車からの電子機器分離の高効率回収システム | 3R3006 | | | | | | | | | | |
| | | 自動車触媒から白金族回収 | 廃自動車触媒から白金族回収 | 3R3007 | 回収率50%(中古車輸出分未回収) 廃自動車触媒から白金族回収 | | | | | | | | | |
| | | 自動車ASR | ASRなど金属品位の低いものからの金属回収 | 3R3008 | ダスト(20~25%) その内、鉄8%、アルミ5.1%、銅ASR(約80万t) 4.4%、亜鉛1.1%、鉛0.2% ASRからの金属回収技術 出典 政策投資銀行 「使用済み自動車リサイクルを巡る展望と課題」 | | | | | | | | | |
| | | 電池、永久磁石 | レアアースの回収 | 3R3009 | 使用済み電池、磁石の回収できてない 製造工程のスクラップのリサイクル率95%以上、それ以外はリサイクルされてない。 | | | | | | | | | |
| | | PC、携帯等 | 貴金属(金銀)の回収およびレアメタル回収(Li等) | 3R3010 | 携帯電話自主回収5割未満・金(リサイクル率40%)、銀30% 貴金属回収 | | | | | | | | | |
| | | ブラウン管TV | ブラウン管のリサイクル | 3R3011 | ファンネルガラスからのPb効率的回収 | | | | | | | | | |
| | | 薄型ディスプレイのITO | パネルから透明膜ITO分離およびITOスクラップからインジウムリサイクル | 3R3012 | スパッタリング工程で発生するスクラップはリサイクル済 液晶パネルからのITO分離 日本in需要世界1位419t(2003)8割ITO20%増加 液晶TV5900万台、プラズマ1160万台世界のTVの37%占める(2009年) | | | | | | | | | |
| | | 廃触媒(硫酸製造用等)からのバナジウムVの回収 | 廃触媒から低コスト、回収率向上技術(リサイクル寿命が10年~20年と長いのが特徴) | 3R3013 | 世界のラインパイプ需要継続、鋼材の高抗張力化需要世界的需要増と生産減(南ア、蒙州)供給先確保問題 国内バナジウム原料のソースであり重要(2003年:798t) 廃触媒から低コスト、回収率向上技術 | | | | | | | | | |
| | | 超硬工具からのタングステン(W)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)等回収 | 超硬工具からのタングステン(W)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)等回収 | 3R3014 | | | | | | | | | | |
| | | 埋立物 | 高度前処理技術(メタル等の分離+均質混合技術) | 3R3015 | | | | | | | | | | |
| | | 自動車部品等に含まれる添加剤レアメタル | 部品のリユース、レアメタル回収 | 3R3016 | 中古車500万台(輸出約100万台):部品としてリユース20~30%、出典 政策投資銀行 素材としてリサイクル50~55%合計して再資源化率75~80% 自動車部品のリユース(部品の海外輸出の抑制等) ハイブリッド車・Liイオン電池からのレアメタル回収 | | | | | | | | | |
| | | 携帯、ノートPC等の筐体、自動車部品等に使用されるMg | 使用済み製品からのマグネシウム(Mg)回収方法及びリサイクル | 3R3017 | 主な需要量 アルミ合金添加剤:19014t/y ダイキャスト:9,769t/7 射出成型品:2,857t/y 製造工程の屑はリサイクルされている ダイキャスト製品(自動車部品)、射出成型品(筐体)回収方法及びリサイクル技術開発 | | | | | | | | | |
| | | 複合素材等 | ポート、プリント基板、建設廃材のFRP(ガラス長、短繊維)に含まれるホウ素のリサイクル | 3R3018 | 出典(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構「鉱物資源マテリアル・フロー-2004」 使用済みFRP廃棄物・他材料との複合体、不純物汚染再資源化困難 易分解、単成分化で含有元素ホウ素リサイクル 分離が困難なものについて、適切なマテリアルフローを実現するための社会システムの構築 | | | | | | | | | |
| | | リデュース技術 | 各種レアメタルの使用量削減 | 3R3019 | 製造工程での各種レアメタル使用量削減技術(W, In, Nd, Dy等) | | | | | | | | | |
| | | 代替素材開発 | 燃料電池の電解質膜、触媒等 | 高価で希少な白金系を代替するものの開発 | 3R3020 | | | | | | | | | |
| 薄型ディスプレイや自動車室内のITO | 透明膜ITOのインジウムinに替わるものの開発 | | 3R3021 | | | | | | | | | | | |
| 超硬工具、電子機器・自動車用等モーター類 | 超硬工具のタングステン、モーター用磁石からのディスクロシウム(Dy)の代替素材開発 | | 3R3022 | | | | | | | | | | | |
| その他 | 共通基盤技術 | 識別技術 | 3R3023 | | | | | | | | | | | |
| | | 破碎・粉末化技術 | 3R3024 | | | | | | | | | | | |
| | データ収集 | 統計データの収集等 | 3R3025 | | | | | | | | | | | |

| テーマ | | 3Rエコデザイン・再生生産技術 | | 【技術の概要等】 廃棄物問題や資源の効率的な利用に向けて、排出後の対策だけでなく設計段階から3Rへの配慮を行うことは有効な対策である。ここではエコデザインの中でも特に3R分野の技術として取り上げることができる技術を「3Rエコデザイン」技術として取り上げるとともに、エコデザインと関連性がある再生生産技術についてロードマップとして取りまとめ、また、当該技術分野の促進のためには、知的財産権が尊重されるよう、国際的なルール等を確立し、その運用を行っていくことが必要であり、また、長寿命化など資源投入の削減は、高付加価値、高機能化等と合わせて実現することにより、産業競争力の維持を図ることが可能となる。 | | 【凡例】 現状および実績値 想定する状況および値 注目する施策目標 開発準備時期、集中的な開発時期、フォロー期間 (シーズ技術開発) (実用化に向けた技術開発技術の普及) 技術開発以外の検討項目 事後的技術開発 | | |
|-----------|-------------|--|--|---|---|---|---|---|
| 項目 | | 時期 | | 短期 2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 2015年 | | 中長期 2020年 2025年 2030年 | | |
| 目標 | | 最終処分量、再生利用率に関する取組みについては、既存技術等により対応することとし、3Rエコデザインでは2015年以降の目標達成に向けての技術開発を重視する。 ・資源生産性を2015年に42万円/トン(循環基本計画目標)とする。 | | 資源生産性を2020年に56万円/トン(2000年比2倍)に、2030年に112万円/トン(2000年比4倍)とする。 | | | | |
| 概要 | | 想定される状況の変化 | | 製品設計段階では、経済性を考慮の上、3Rエコデザインの導入を進める。 ・各種法規制に対応した製品等の管理手法の導入を進める。 ・3Rエコデザインの成果が主としてリサイクルに反映される。 ・循環型社会の実現に向けて3Rエコデザインの研究開発を積極化する。 | | 循環型のもつくりが本格化し、使用済み製品からの部品、素材利用が一般化する。 ・3Rの優先順位を考慮した取組が促進する。 ・循環型社会がインフラ等も含めて一般化し、3Rエコデザインされた製品が効率的に循環される。 ・環境配慮していない製品が市場で淘汰される。 ・3Rエコデザインに基づく資源循環の仕組み(循環ビジネス)が経済的に優位になってくる。 ・環境配慮型製品(3Rエコデザイン製品)が市場で国内及び国際的に競争力を持つ。 | | |
| 概要 | | 当該分野の技術シナリオ | | 製品設計段階で、3Rエコデザインを取り入れることが一般化する ・資源生産性(もしくはファクターX)を製品設計指標として導入する ・資源生産性を2000年比で2015年に42万円/トと1.5倍に向上させる。 ・製品等の特性を考慮し、トップランナーとしての3R性能を決め(個別に目標設定)その目標達成を図る ・使用済み製品の3Rシステム(回収ルート等)の構築を進める | | 製品設計段階で最大限3Rエコデザインを取り入れ、いずれこれらの製品等が市場の大部分を占める。 ・資源生産性を2000年比4倍に向上させる。 ・製品等の特性を考慮し、トップランナーとしての3R性能を決め(個別に目標設定)その目標達成を図る。 ・製品ライフサイクルでの地球温暖化対策に貢献する。 ・最終処分量削減目標の達成に寄与する。 | | |
| 関連市場動向等 | | 自動車(例示) | 自動車リサイクル率 シュレッダーダスト 新車リサイクル可能率 | リサイクル率85%(2002年) リサイクル率30% 90%以上 | | リサイクル率95% リサイクル率70% | | |
| 施策目標等 | | 資源生産性 | | 28万円/トン(2000) → 2000年比1.4倍 → 39万円/トン(2010) → 2000年比2倍 → 56万円/トン(2020) → 2000年比4倍 → 112万円/トン(2030) | | | | |
| 関連指標 | | ファクターX | | 1.0(2000)基準 → 個別目標設定 → 個別目標設定 → 個別目標設定 | | ファクターXの目標は製品等により大きく異なるため、全体的な目標は設定せずに個別に考慮しながら資源生産性の向上を図ることが必要。 注)ファクターX:環境効率をX倍にするという意味で用いられる指標。資源生産性(資源の投入量当たりの財・サービスの生産量)向上の指標もしくは同一の財やサービスを得るために必要な資源やエネルギーの投入を削減するための指標として提唱されている。 EICネット「環境用語集」参照 | | |
| 技術開発の流れ | | 3Rエコデザインの成果「資源生産性」として顕在化 | | | | | | |
| 大分類 | 小分類 | 詳細技術 | 対象製品等 | 備考 | 技術No. | 短期 2006年 2007年 2008年 2009年 2010年 2015年 | 中長期 2020年 2025年 2030年 | |
| ライフサイクル設計 | ライフサイクル設計技術 | 戦略構築支援技術 | 組み立て加工型製品全般 | ・ライフサイクル全体の循環、ビジネス、付加価値、環境特性について戦略を立案する技術 | 3R4001 | ライフサイクル戦略の設計・管理手法の基礎研究 | ライフサイクル戦略技術開発 普及・製品横断的デザイン手法の開発 | |
| | | ライフサイクル計画技術 | 代替案比較分析手法 ライフサイクル・シミュレーション | 組み立て加工型製品全般 | ・環境負荷、経済性、付加価値、物質バランスなどの観点からライフサイクルの流れを計画し、最適化する技術 | 3R4002 | LCD計画・分析手法の開発 | 主要製品を対象としたLC計画技術の実用化 普及・製品横断的デザイン手法の開発 |
| | | 輸送・回収システム設計 | 3Rロジスティック設計 | 製品・素材等全般 | ・ライフサイクル全体の輸送・回収に関する設計手法 | 3R4003 | ロジスティック設計・管理の効率化 | |
| | 共通基盤技術 | 情報流通・管理技術 | グリーンチェーン構築技術(有害物質、有用物質等の管理技術を含む) ライフサイクル・マネジメント技術 | 製品・素材等全般 | ・素材・部品・製品の動脈から利用・回収などの各ライフサイクルプロセスを通じて、3Rのための情報を適切に流通させるための技術 ・製品・部品・素材の使用状況、劣化・故障状況などをモニタリングし、情報を蓄積、活用するための技術 | 3R4004 | グリーンチェーンシステムの設計・開発 | 規格化・共通化・普及 |
| | | | IT技術 ユビキタス情報技術 | 製品・素材等全般 | ・上記を実現するための情報通信技術。例えば、ICタグなどを製品・部品等のモノと情報を結びつけ、管理を容易にするユビキタス技術など | 3R4005 | デバイス、管理システム等開発 | 主要製品での実用化システム開発 規格化・共通化・普及 |
| | | ライフサイクル評価技術 | LCA手法 LCC手法 ライフサイクル・シミュレーション手法 マテリアルフロー分析 | 製品・素材等全般 | ・ライフサイクルに渡る環境影響、コスト、マテリアルバランスを評価する手法 | 3R4006 | ライフサイクル設計への活用手法開発 マテリアルフロー分析(物質・会計)手法開発 | ライフサイクル・シミュレーション技術開発 精緻化、新製品へのフィードバック |
| | | | 安全性評価技術 評価指標開発 | 製品・素材等全般 | ・ライフサイクルに渡って有害物質等の安全性を評価する技術 ・3Rエコデザインを評価するための指標の開発 | 3R4007 3R4008 | ライフサイクル安全性評価技術の開発 3Rエコデザイン評価指標の基礎研究 | 管理対象の拡大・評価データ等の蓄積 3Rエコデザイン評価手法開発 普及・精緻化 |
| | 社会システム評価技術 | ・ビジョン構築技術 ・シナリオ記述技術 ・統合化シミュレーション技術 | 社会システム全般 | ・循環型社会などの長期ビジョンを構築するための技術 ・循環型社会などの長期シナリオを作成するための技術 ・ビジョン、シナリオを構築するために、種々のシミュレーションを統合化し、大規模長期的な社会シミュレーションを行う技術 | 3R4009 | 社会システム評価技術の基礎研究 | 統合化社会システムシミュレーション技術開発 産業連携・社会システムへのフィードバック | |
| | リサイクル設計技術 | 設計要素技術 | 部品交換容易化設計 部品共通化設計 多世代共通化設計 部品長寿命化設計 検査容易化設計 洗浄容易化設計 易分解設計(部品レベル) モジュール化設計 診断容易化設計 保守容易化設計 自己診断設計 自己修復設計 | 製品・素材等全般 | ・3Rを容易にする各種の設計技術 | 3R4010 | 高耐久のための設計技術開発 自己診断設計技術開発 自己修復設計の要素技術開発 リユース設計の要素技術開発 | 高耐久のための設計技術の高度化 自己診断設計技術の高度化 自己修復設計技術開発 リユース設計技術の高度化 |
| | | | | | | | リサイクル促進設計の高度化 | |

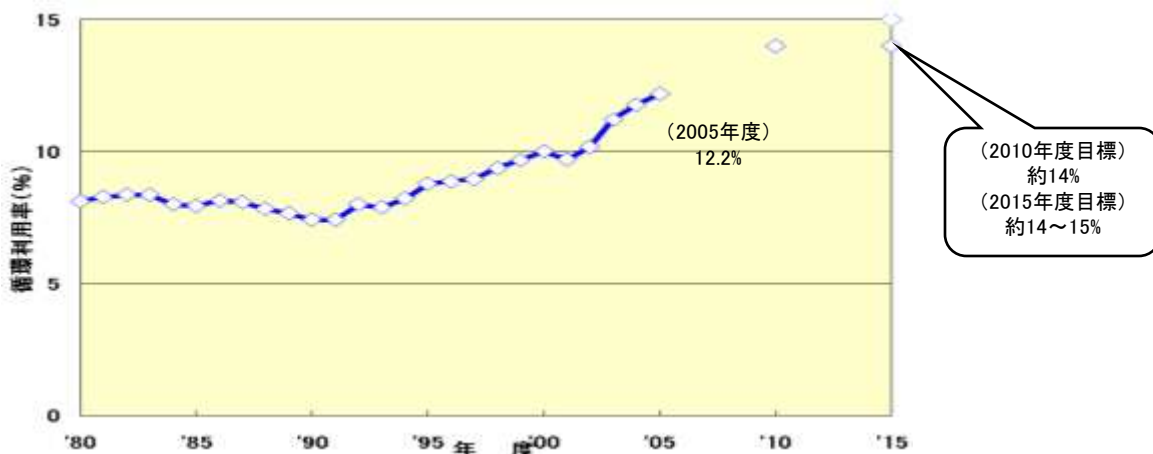
| テーマ | | 3Rエコデザイン・再生生産技術 | | 【技術の概要等】 廃棄物問題や資源の効率的な利用に向けて、排出後の対策だけでなく設計段階から3Rへの配慮を行うことは有効な対策である。ここではエコデザインの中でも特に3R分野の技術として取り上げることができる技術を「3Rエコデザイン」技術として取り上げるとともに、エコデザインと関連性がある再生生産技術についてロードマップとして取りまとめた。また、当該技術分野の促進のためには、知的財産権が尊重されるよう、国際的なルール等を確立し、その運用を行っていくことが必要であり、また、長寿命化など資源投入の削減は、高付加価値、高機能化等と合わせて実現することにより、産業競争力の維持を図ることが可能となる。 | | | | | | | 【凡例】 現状および実績値 想定する状況および値 注目する施策目標 開発準備時期、集中的な開発時期、フォロー期間 (シーズ技術開発) (実用化に向けた技術開発技術の普及) 技術開発以外の検討項目 事後的技术開発) | | | | |
|-------------|----------------------|--------------------|--|--|--|--------------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|---|-----------------------|-------------|---------------|--|
| 大分類 | 小分類 | 詳細技術 | 対象製品等 | 備考 | 技術No. | 短期 | | | | | 中期 | | 長期 | | |
| | | | | | | ~2006年 | 2007年 | 2008年 | 2009年 | 2010年 | 2015年 | 2020年 | 2025年 | 2030年 | |
| リデュース設計 | 省資源化設計・長寿命化設計 | 機能向上(アップグレード)型設計技術 | 機能追加可能化設計 性能向上可能化設計 モジュール化設計 ソフトウェア更新設計 | 組み立て加工型製品全般 | ・製品機能を向上させることを可能とする設計により、結果的に一つの製品を長期間使用できるようにする設計技術 | 3R4011 | 機能追加可能型設計の要素技術開発 | | | | | 自己診断技術から自己修復技術への展開を図る | | 機能追加可能型設計技術開発 | |
| | | 脱物質化設計 | | 製品・素材等全般 | ・サービス化、脱物質化などを含めて、価値・サービス提供手段を再検討する設計技術 | 3R4012 | 脱物質化設計の要素技術開発 | | | | | 脱物質化設計技術開発 | | | |
| | 有害物質削減設計 | 有害物質削減設計 | 形状・構造設計 素材選択 加工選択(塗装等) | 組み立て加工型製品全般 | ・有害物質の使用を削減し、もしくは、有害物質の環境中への拡散を避けるための、形状・構造設計、素材選択、塗装等の加工法選択技術 | 3R4013 | 有害物質削減のための設計技術開発 | | | | | 有害物質削減のための設計技術の高度化 | | | |
| | | 有害物質非使用素材技術 | 有害物質含有物の代替技術 | 組み立て加工型製品全般 | 有害物質を使用せずにその含有材料が発揮する機能を代替する技術 | 3R4014 | 有害物質含有物の代替技術開発 | | | | | | | | |
| リユース設計 | リユース管理技術 | 余寿命管理技術(製品・部品) | 利用頻度管理 消耗度管理 | 組み立て加工型製品全般 | ・リユースを行なうために製品もしくは部品の余寿命を管理する技術。 | 3R4015 | リユースのための部品管理の要素技術開発 | | | | | リユースのための部品管理技術開発 | | | |
| | | リユース部品の流通管理 | リユース部品発生予測 リユース部品在庫管理技術 リユース部品を含む生産計画技術 | 組み立て加工型製品全般 | ・安定的にリユース部品を利用するための発生予測、在庫管理、生産計画を行う手法 | 3R4016 | リユース用部品流通管理技術開発 | | | | | リユース用部品の流通管理技術の高度化 | | | |
| 再生生産技術 | 管理技術 | 製品利用状況管理技術 | モニタリング | 組み立て加工型製品全般 | ・製品の稼働状況をモニタリングするための技術 | 3R4017 | 製品利用状況のモニタリング技術開発 | | | | | 製品利用状況のモニタリング技術の高度化 | | | |
| | | 余寿命管理技術(製品・部品) | 利用頻度管理 消耗度管理 | 組み立て加工型製品全般 | ・保守・修理のため製品もしくは部品の余寿命を管理する技術 | 3R4018 | 余寿命管理のための利用頻度管理技術開発 | | | | | 余寿命管理のための消耗度管理技術開発 | 消耗度管理技術の高度化 | | |
| | | 検査技術 | 動作確認技術 故障検査・診断技術 非破壊検査技術 再生素材品質検査 | 組み立て加工型製品全般 素材全般 | ・製品の動作・故障状況を容易に検査・診断するための技術 ・リサイクル素材の品質検査を行なう技術 | 3R4019 3R4019 | 易メンテナンス用検査技術開発 | | | | | 易メンテナンス用検査技術の高度化 | | | |
| | 再生製造技術(リ・マニファクチャリング) | 順逆生産技術 | 再生・補修技術 洗浄技術 変種変量逆生産技術 | 組み立て加工型製品及び部品全般 | ・リユース工程を効率的に実施するための技術で、特に再生製造工程として特長的な技術 | 3R4020 | 順逆生産技術開発 | | | | | 順逆生産技術の高度化 | | | |
| | | 判別・選別技術 | 素材判別技術 素材選別技術 | 素材全般 | ・リサイクルのための素材の判別を行なう技術 ・高純度で素材を選別する技術 | 3R4021 3R4022 3R4023 3R4024 | リユース用部品の再生・補修技術開発 | | | | | 部品再生・補修技術の高度化 | | | |
| | | | | | | | リユース用部品の洗浄技術開発 | | | | | リユース用部品の洗浄技術の高度化 | | | |
| 素材判別・選別技術開発 | | | | | 素材判別・選別技術の高度化 | | | | | | | | | | |

循環型社会形成推進基本計画における数値目標とその推移

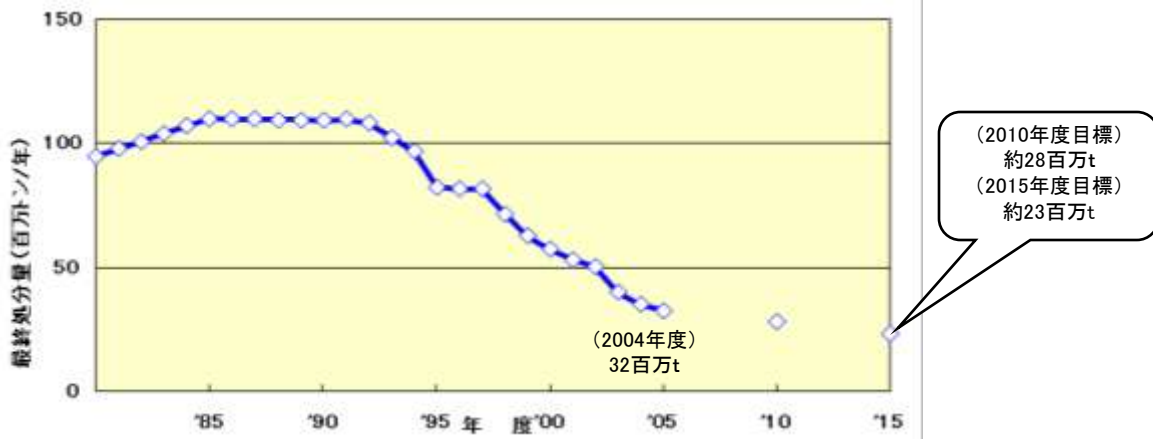
<資源生産性（＝GDP／天然資源等投入量）>



<循環利用率（＝循環利用量／（循環利用量＋天然資源等投入量））>

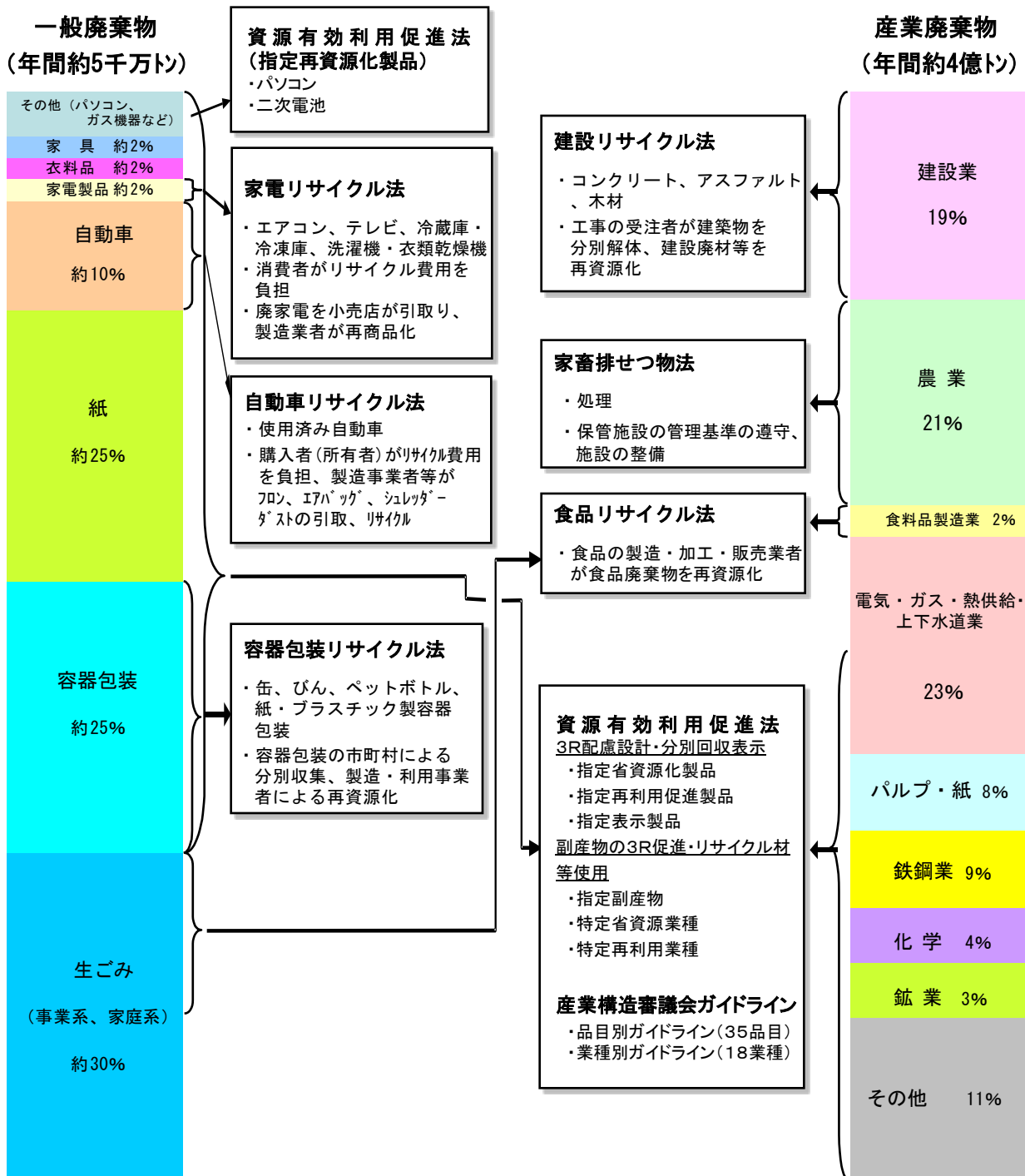


<最終処分量>



(第二次循環型社会形成推進基本計画よりデータを引用)

リサイクル制度と廃棄物の対応状況



出典) 経済産業省「資源循環ハンドブック2008」
産業廃棄物の排出量は平成18年度環境省データ



研究テーマ名 省水型・環境調和型水循環プロジェクト事業

2008年12月 現在

研究目的

研究内容概略

①背景

- 世界的に温暖化や近代化等の影響により、湯水、水質の悪化が懸念される。
- わが国では今後の水処理工程において、施設の更新、水循環利用、排水水質規制強化等に対して、低コストで、革新的な高度水処理技術の開発が望まれている。

②目的

- 我が国の強みとなっている「水処理技術」をより高度化するために、**省エネルギーかつ環境負荷低減に貢献する環境調和型水処理技術**を開発する。
- さらに、それら技術を融合した水循環システムの開発等を推進させることで、省水、環境調和型の水資源管理技術を国内外に普及させることが期待でき、**水資源問題の解決に貢献**できる。

③必要性

- 水処理は多大なエネルギーを消費するため、普及には**省エネ化が必要不可欠**。
- 水管理システムに対する国内企業の事業実績は乏しく、水質・水量・供給等の「**管理方法の蓄積**」が必要。

1. 水循環要素技術研究開発

我が国が強みを有する水処理技術について、**省水型でエネルギー効率が**高い、**要素技術の開発**を行う。

2. 水循環システム研究開発

国内外における**水循環システム構築に必要なシステム技術**を開発する。

●キーテクノロジー、ブレークスルーのポイント、オリジナリティ

1. 水循環要素技術研究開発

- (1)革新的膜分離技術：ナノオーダーの配向制御された細孔を持つ膜の開発
- (2)省エネ型MBR技術：膜閉塞しにくい省エネ型膜分離活性汚泥法(MBR)の開発
- (3)有用金属・有害物質の分離・回収技術：メッキ、プロセス排水からの有用金属資源等の高選択的分離材と回収システムの開発
- (4)高効率難分解性物質分解技術の開発：オゾン、微生物を用いた難分解性物質等の分解・除去技術

2. 水循環システム研究開発

国内外における現状の水処理システムをより高度な省エネ、高度循環、廃棄物削減が可能となる高度システムに変換していくために、1で開発した技術導入による省エネ効果、循環率、廃棄物削減効果などを試算し、最適・高効率水処理システムの構築を目指し、モニタリング・制御技術の開発を行う。

●目標値とその条件および設定理由

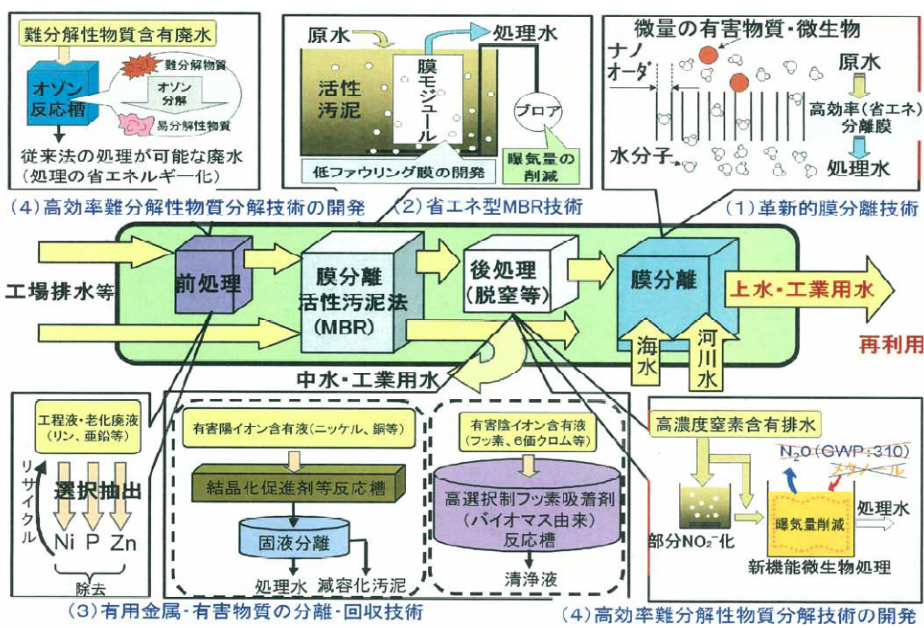
1. 水循環要素技術研究開発

- 省エネルギー率30%を実現**するために、
- ・膜洗浄の曝気エネルギー等を30%以上削減
 - ・膜透過加圧エネルギー等を50%以上削減
 - ・窒素処理に係るエネルギー等を50%以上削減
 - ・オゾン酸化法のエネルギー等を50%以上削減
 - ・汚泥の削減により汚泥処理・処分エネルギー等を80%以上削減

2. 水循環システム研究開発

我が国の**水処理関連産業の産業競争力強化**を図るとともに、大幅な省エネ、省水を実現する。

その他関連図表



プロジェクトの規模

○事業費と研究開発期間(目安として)

- ①事業費 H21年度10億円(未定)
- ②研究期間 5年

技術戦略マップ上の位置付け

・3R、化学物質総合管理、ナノテック・部材プログラムの高度水処理対策技術等に該当。

「省水型・環境調和型水循環プロジェクト基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成 21 年 3 月 23 日
NEDO 技術開発機構
環境技術開発部

NEDO POST 3 において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。
お寄せいただきましたご意見を検討し、別添の基本計画に反映させていただきました。
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成 21 年 2 月 13 日～平成 21 年 2 月 26 日

2. パブリックコメント投稿数＜有効のもの＞

計 2 件

3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

| ご意見の概要 | ご意見に対する考え方 | 基本計画への反映 |
|--|---|--|
| <p>全体について</p> <p>[意見 1]</p> <p>水処理全体をシステムとして考えていることは大変意義のある事業である。特に、研究開発項目①にあるそれぞれのテーマは、全体を考えるうえでの大きな要素となるだけに産学の連携が必要である。</p> <p>省エネ型 MBR 技術の要素となるいろいろな技術について、中小企業に特徴ある技術が存在している。たとえば、余剰汚泥がほとんど発生せず、5 分の 1 程度の時間で処理可能な生物処理、従来比約 5 分の 1 の電力で必要な溶存酸素量を得る技術、MBR 処理前後の殺菌によるバイオフィウリング対策、さらに廃液・廃水を脱色して無色化し再利用する技術などがある。特に、脱色技術については、現在の規制対象にはなっていないが、放流時の希釈水量を大幅に抑制できること、さらに放流せずに再利用することで、自然からのインプット及び自然へのアウトプットの両方を低減できる持続可能社会に必要な技術だと考える。これらのうち、基本計画にある研究開発目標のいくつかを達成するめどのある技術もある。ただ、実用化という点で大変苦労しているのが現状である。</p> <p>日本発のグローバルスタンダードをつくっていく過程に、こうした技術を持った企業が参加し、相互の技術が融合して相乗効果を発揮できるような研究体制を構築し、NEDO がマネジメントしてもらいたい。</p> | <p>[考え方と対応]</p> <p>ご意見有り難うございます。今回の研究開発では、省水型かつ環境調和型水循環システムを構築し、海外に展開していくことを目的としております。そのために、研究開発項目①は日本の強みである固有の技術をさらに強化することを念頭に置き進めております。NEDO は、目的を達成すべく、研究体制をマネジメントしていきます。</p> | <p>[反映の有無と反映内容]</p> <p>基本計画に十分反映しているものと考えており、特に変更することは致しません。</p> |

| | | |
|---|---|--|
| <p>[意見2]</p> <p>省エネルギー型 MBR 膜を開発について、膜の性能評価を客観的に行うことが重要である。EU ではまだ正式に膜評価方法は決めていないのが実情である。</p> <p>膜の性能評価には、下記のふたつの方法がある。</p> <p>(1)初期性能試験(出荷試験に相当する)が必要である。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・均一粒子(例えば、デキストラン)による粒子の除去特性 ・純水による膜の透過水量試験 ・リークテスト <p>(2)実用試験として実下水を用いたプラント運転における性能評価試験がある。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・濁度試験 ・ウィルス(大腸菌ファージ)の除去試験 <p>以上の性能評価試験方法の標準化により MBR の客観的評価を行うことができると思われる。なお、これらを行うことは、EU の標準化にも十分対抗できると考えられる。</p> | <p>[考え方と対応]</p> <p>MBRの国際戦略を考えた場合、標準化の検討は必要不可欠です。今回のプロジェクトでは、研究開発項目②において海外の水資源等の動向・実態調査を行い、その中で、標準化についての調査分析を行います。</p> <p>海外の水資源等の動向・実態調査とあわせてMBRについての標準化に関するご提案をお待ちしております。</p> | <p>[反映の有無と反映内容]</p> <p>基本計画に十分反映しているものと考えており、特に変更することは致しません。</p> |
|---|---|--|

以上

事前評価書

| | | 作成日 | 平成21年2月6日 |
|------------|---|-----|-----------|
| 1. 事業名称 | 「省水型・環境調和型水循環プロジェクト」 | | |
| 2. 推進部署名 | 環境技術開発部 | | |
| 3. 事業概要 | <p>(1)概要:</p> <p>本事業では、我が国の強みとなっている「水処理技術」をより高度化するために、省エネルギーかつ環境負荷低減に貢献する水処理技術を開発し、更に国内外への普及を目指した水資源管理技術を開発することを目的とする。具体的な開発課題として、膜分離技術等を用いた水処理設備の運転時において多大なエネルギーを消費する既存プロセスに対して、大幅な省エネルギー、環境負荷低減が実現できる革新的な材料、プロセスを開発することにより、効率的に有害物質の削減、有用金属類の回収、汚泥等を削減できる革新的な実用化基盤技術を開発するものである。さらに、それら開発技術等を融合した環境調和型水循環システムを構築することで、省エネルギー、水循環の大幅な効率向上が図れる新たな水資源管理技術を国内外に普及させることが期待でき、水資源問題の解決に貢献できる。</p> <p>(2)総事業費(NEDO 負担分):88 億円(予定)</p> <p>(3)事業期間:平成 21 年度※～平成 25 年度(5 年間)</p> <p>※1. 水循環要素技術研究開発 の(1)革新的膜分離技術 の開発については平成20年度経済産業省で実施</p> | | |
| 4. 評価の検討状況 | <p>(1)事業の位置付け・必要性</p> <p>①事業自体の必要性</p> <p>国内における安全安心の高まり、水処理施設の更新、排水水質規制強化、水循環利用等により、国内の上・下・産業排水等の水処理の分野において、膜分離技術等の普及が見込まれるが、これらは多くのエネルギーを必要とするため、革新的な材料、プロセスを開発、普及させることにより大幅な省エネ、水循環を図る急務となっている。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、水問題が顕在化することが懸念されている。こうした世界の水問題の懸念が高まる中で、世界における水ビジネスの市場は拡大すると見られており、産業競争力懇談会の報告によれば、事業運営・管理まで含めた2025年の水関連市場の規模は約100兆円と見込まれている。しかし、世界の水市場においては、運営・管理まで含めた全領域に関する技術・ノウハウを有する海外の水メジャーが圧倒的なシェア(上位3社で約8割)を占めている。その一方で、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、海外における水事業に対する運営・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。</p> <p>本事業を実施することは、国内における省エネ化・低炭素化の実現とあわせて、新経済成長戦略の柱となる「アジア経済・環境共同体」構想における、「アジア・サステナブルアクア計画」の実現においても必要不可欠である。我が国が強みを持つ膜技術を始めとする省水技術等を強化しつつ、こうした技術を活用して、水循環システムとして構築して、国内外での実証・導入支援等を推進し、我が国の公害経験を生かした省水型・環境調和型の水資源管理技術をアジアに普及することを目的としている。</p> <p>②上位政策との関係から見た位置付け</p> | | |

本事業は、経済成長戦略の柱の1つである「アジア経済・環境共同体」構想において、「アジア・サステナブルアクア計画」が掲げられており、我が国が強みを持つ技術を強化・活用し、循環システムを開発し、国内外での実証・導入支援等を推進し、我が国の公害経験を生かした省水型・環境調和型の水資源管理をアジアに普及することとされている。「Cool Earth-エネルギー技術革新計画」においても「河川水等における水処理は、世界的に大幅なエネルギーの増加が懸念されており、効率的に微量の有害物質（過剰な微生物を含む）等を浄化するための分離膜技術の開発を推進する」とされているなど、高度な水処理技術による省エネ化、水循環を推進することとしている。

さらに、NEDO 技術開発機構と経済産業省が 2007 年度に策定した技術戦略マップでは、3R 分野（「汚泥」の「発生削減」、「吸着プロセス」、化学物質総合評価管理分野（「スラッジ等の資源化・減量化」、「高性能イオン交換膜、多機能吸着材による重金属等回収・除去」、「生物的脱窒素を利用した富栄養化物質除去」、「オゾン、UV 等による微量有害ハロゲン等の分解」）等に位置付けられている。

【参考】関連する上位政策

○環境エネルギー技術革新計画（平成 20 年 5 月総合科学技術会議）

「18. 革新的製造プロセス」中、「河川水等に係る水処理に伴うエネルギー消費を大幅に低減させる分離膜技術」と記載されている。

○Cool Earth-エネルギー革新技術計画（平成 20 年 3 月経済産業省）

「2. 重点的に取り組むべきエネルギー革新技術 21」の「(3) 2050 年に向けたエネルギー技術開発ロードマップ（産業部門）」の「○革新的材料・製造・加工技術」中、「河川水等における水処理は、世界的に大幅なエネルギー使用増加が懸念されており、効率的に、微量物質を除去し水質を浄化させるための分離膜技術の開発を推進する」と記載されている。

○「アジア経済・環境共同体」構想（平成 20 年 5 月）

『アジア・サステナブルアクア計画』【経済産業省】

我が国が強みを持つ省水技術等を強化しつつ、こうした技術を活用して、産業向けを中心に循環システムの開発、国内外での実証・導入支援等を推進し、省水型・環境調和型の水資源管理をアジアへ普及する。また、我が国の公害経験を活かし、アジアにおける水循環管理システムの確立に向けて制度整備や人材育成への支援等を行う。

○「21 世紀環境立国戦略」（平成 19 年 6 月閣議決定）

・世界の水問題の解決に向けた国際的取組み

高度な処理水を得られ、水不足の解消や公衆衛生の向上にも貢献する日本の膜処理技術、漏水率が低く効率的といった特徴をもつ日本の水道の技術、技能、ノウハウ等を、各国の事情を踏まえながら国際的に展開する。

(2) 研究開発目標の妥当性

本事業では、今後の水処理施設更新や環境規制及び水質向上分の対応によるエネルギー増加の抑制、また、世界レベルで深刻化する水問題の解決や水ビジネスの国際展開に向けて、我が国が強みを有する水処理に関する技術について、省エネルギーかつ環境負荷低減に貢献する環境調和型水処理技術を開発するとともに、国内外において水循環システムの実証を行い、省水型・環境調和型水循環システムの国内外への普及を推進する。

【研究開発課題】

1. 水循環要素技術研究開発

(1) 革新的膜分離技術の開発

(2) 省エネ型活性汚泥法 (MBR) 技術の開発

(3) 有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

(4)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

【研究開発目標】

1. 水循環要素技術研究開発

(1)革新的膜分離技術の開発

河川水等の浄水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、分離膜による大幅な省エネを実現する分離技術を開発する。

【目標】 膜透過加圧エネルギー等を50%以上削減。

(2)省エネ型活性汚泥法(MBR)技術の開発

既存の膜分離活性汚泥法(省エネ型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、高透水性膜等に関する技術開発、導入による省エネ型活性汚泥法(省エネ型MBR)を開発する。

【目標】 膜洗浄の曝気(空気気泡)エネルギー等を30%以上削減。

(3)有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

メッキ等表面処理の工程からの廃液等から有効金属の回収・再利用、有害物質の選択抽出除去・分離、汚泥廃棄物の減量化等を可能となる革新的な材料、プロセスを開発する。

【目標】 汚泥の削減により汚泥処理・処分エネルギーを80%以上削減。

(4)高効率難分解性物質分解技術の開発

窒素や難分解性化学物質等の除去が可能な微生物等の水処理・再生の要素技術について、従来法に比べ省エネ・省水・省資源な高度分解処理等が可能となる革新的なプロセスを開発する。

【目標】 窒素処理に係るエネルギーを50%以上削減。オゾン酸化法等のエネルギーを50%以上削減。

2. 水資源管理技術研究開発

国内外において、我が国の優れた水技術を融合したコスト競争力、省エネ性が高い省水型・環境調和型水循環プラントの構築のための最適化システムの開発等を行う。

【目標】 水処理システム全体でエネルギーを30%以上の削減し、国内外に高効率な水資源管理を普及。

【研究開発目標の妥当性】

1. 水循環要素技術研究開発

(1)革新的膜分離技術の開発

水に含まれる微量有害物質の除去技術が開発されることで、新たな水源の確保が可能となる。また、新規の分離膜を用いることにより、省スペース化、メンテナンス軽減が見込まれ、本技術開発の波及効果は高い。

○飲用水の水質向上分で、今後、上水に係るエネルギー消費量は増加見込み。

○本技術開発により、エネルギー増加量を1/2に抑制することが可能となる。

(2)省エネ型活性汚泥法(MBR)技術の開発

高分離負荷が掛かる現状の膜分離に比べ、省エネで清澄な処理水が得られることから、下排水の水再生・利用が促進され、新たな水源確保、水不足対応になるとともに、水不足が深刻な中国、中東などへの世界的な貢献も可能となり、本技術開発の波及効果は高い。

○原油換算で約380万KL/年のエネルギーが増加する見込み。

○本技術開発により曝気動力などを従来型MBR法と比較し、約30%削減することで、約520万KL/年のエネルギー削減が可能となる。

(3)有用金属・有害物質の分離・回収技術の開発

表面処理工程は、メッキ業のみならず、自動車・精密機械等の製造業で幅広く用いられる工程であり、本技術開発の波及効果は高い。

○排水・廃液に含まれる金属資源の分離・回収を行うことで、資源の再利用が可能となり(再資源化率:99%以上)、発生する廃棄物が削減され、廃棄物焼却処理及び輸送にかかるエネルギーを削減

することが可能。

○高吸着・高選択性な吸着剤、高性能な凝集材や沈殿材、効率的な抽出分離プロセス等を開発し、重金属類(フッ素等)を分離、回収するとともに、廃液の無害化(有害物質濃度:95%以上削減)、汚泥の削減、再資源化が可能。

(4)高効率難分解性物質分解技術の開発

難分解性化学物質及び窒素含有排水は、大規模産業である製紙、石油化学及び鉄鋼から中小企業等の幅広い業種で多量に排出されており、本技術開発の波及効果は高い。

○オゾン等による高効率物理分解を行うことで、従来の活性炭吸着法による難分解性化学物質の処理に比べ、50%以上のエネルギー消費削減が可能。

○新機能生物による硝化脱窒を行うことで、曝気動力の削減、薬品添加量、汚泥排出量削減等が可能となり、従来の処理法に比べ、50%以上のエネルギー消費削減が可能。

2. 水循環システム研究開発

「水資源政策研究会」(平成20年 経済産業省)などに示されるとおり、これからの水処理産業にとって、膜などの部材の単体売りではなく、水処理に関するトータルソリューションを提供することが重要。そのような中、本項目の目的の一つである最適・高効率水処理システムの構築は必要不可欠。

(3)研究開発マネジメント

①事前評価におけるマネジメント

3R 分野においては、平成 17 年度「廃水処理技術の海外展開促進に関する調査」の中で、アジアにおける環境状況、環境制度、および廃水処理に関するニーズを調査すると共に、国内排水処理技術に関する技術整理を行った。さらに、平成 18 年度「水環境保全技術の動向調査」において、廃水処理技術における技術的課題と克服のための開発の方向性の提言を可能とし、長期的な開発戦略立案のために、廃水処理に関する個々の技術の関連性が整理されたロードマップを策定した。また、平成 18 年度「副産物を活用した廃水中の窒素除去技術に関する調査研究」において、新規微生物による窒素除去技術の技術開発動向、適応領域、市場規模を調査した。平成 19 年度には、「省エネルギー型廃水処理技術調査」において、平成 18 年度に作成した水環境保全技術に係るロードマップを広く関係方面からの意見を反映させ、その中で特に産業分野の環境保全や水再生利用等の技術に注目して省エネルギー効果等の観点から検討を行い、新規技術開発事業のより具体的な開発課題を抽出した。

一方、化学物質総合評価管理プログラムに一環として、平成 16～18 年度において「化学物質総合評価管理の戦略的ロードマップ調査」を実施し、水圏分野の対策として 2030 年までの技術戦略ロードマップを作成した。平成18年度には「マテリアルフロー解析を用いる土壌・水圏における革新的環境評価システムに係る先導調査」を行い、水圏における有機ハロゲン化合物に関する環境挙動、環境中への流れ込み挙動、蓄積量の推定を明らかにし、新たにリスク削減策を講じるべきサイト及びその対策のための新規な技術シーズを発掘してきた。さらに、成 19 年度には「環境汚染物質対策技術に関する先導調査」を行い、水圏における短期、中長期的に環境被害が予想される新たな汚染物質、排出産業、技術課題の抽出を行い、NEDO 技術開発機構が優先的に取り組むべき技術戦略目標(導入・普及効果、波及ポテンシャル、経済性効果、コスト予測等)を明かにしてきた。

②研究開発におけるマネジメント

技術戦略ロードマップの策定プロセスや各種調査報告書等を通じて、NEDO 技術開発機構が重要と判断した研究開発テーマについて、一般公募を通じて、高い技術を有する民間企業、大学、公的研究機関等に委託する方式を採用する。

NEDO 技術開発機構は別途定められた技術評価に係わる指針及び技術評価実施要領に基づき、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について外部有識者による中間評価や事後評価等を実施する。な

お、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しすることも含めて、適宜見直すものとする。

(4) 研究開発成果

これまでの水に係る施策においては、エネルギーの視点が含まれていなかった。このため、本事業によって、アウトプットが得られれば、水問題＝エネルギー問題との認識が醸成され、飲料用途、工業用水、下水等広範な水処理分野での省エネルギー、循環水利用が活性化されることが想定される。さらに、中長期的には世界的な水不足問題の解決策に資する。

また、我が国事業者は、上下水道施設の維持管理・運営分野での実績が少なく、海外での当該分野への入札参加条件を満たせない状況にあるところ、本事業の実施により、世界最高水準の技術で構成されたプラントによるアジアを始めとする海外の水関連市場への参入が促進され、「環境・エネルギー制約を克服し、持続的成長を実現するアジア」の実現を目指す「アジア経済・環境共同体」構想の実現にも資する。

(5) 実用化・事業化の見込み

本事業において、省エネルギーかつ環境負荷低減に貢献する環境調和型水処理技術の開発終了後について、実用化・事業化の見込みを短期、中期及び長期の視点でまとめると以下ようになる。

① 短期(事業終了後 5 年)

- 将来、水処理に掛かるトータルエネルギーを最小化するために必要な革新的な要素技術やモニタリング・制御技術等を開発することで、これまでにない省エネ、水循環が可能となるシステムの構築が可能であることを示すことができる。
- 水循環システムの開発で得られた成果から、商業ベースで小規模海外水処理開発案件を獲得。

② 中期(事業終了後 5～10 年)

- 本事業で開発した要素技術やモニタリング・制御技術等の最適化、組み合わせ・導入により、省エネの促進、廃水からのエネルギー回収、有害物質、汚泥の削減等によって、エネルギー使用量の低減、水循環の効率化が見込める。
- 水循環システムの開発で得られた成果から、中規模海外水処理開発案件を獲得。

③ 長期(事業終了後 10～20 年)

- 個別要素技術の省エネルギー化から、地域システムにおける省エネルギー、創エネルギー化が促進される。
- 分散型水再生等によって、送水コストが大幅に低減される。
- 廃水・汚泥処理に伴うエネルギー低減ではなく、生産と浄化(廃水処理)全体でのエネルギー低減を目指す。
- 水循環システムの開発で得られた成果から、大規模海外水処理開発案件を獲得。

(6) その他特記事項

本事業は、欧州、米国、中国等における研究開発動向に留意し、適宜関係者間(国内外を問わず)との連携を図りつつ、効率的な事業運営に努める。

5. 総合評価

NEDO の実施する事業として適切であると判断する。

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 | 出願 | 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 | 出願 | 複合半透膜 | 辺見昌弘他 |
| 3 | 東レ(株) | 特願 2009-541662 | 国内 | 2009/09/11 | 出願 | 複合半透膜 | 岡部淳他 |
| 4 | 東レ(株) | PCT/JP2009/065887 | PCT | 2009/09/11 | 公開 | 複合半透膜およびその製造方法 | 岡部淳他 |
| 5 | 東レ(株) | 特願 2010-512456 | 国内 | 2010/03/18 | 出願 | 複合半透膜およびその製造方法 | 峰原宏樹他 |
| 6 | 東レ(株) | PCT/JP2010/054641 | PCT | 2010/03/18 | 出願 | 複合半透膜およびその製造方法 | 峰原宏樹他 |
| 7 | 東レ(株) | 特願 2010-077003 | 国内 | 2010/03/30 | 出願 | 複合半透膜およびその製造方法 | 峰原宏樹他 |
| 8 | 東レ(株) 神戸大学 | 特願 2010-103272 | 国内 | 2010/04/28 | 出願 | 複合半透膜 | 志村晴季他 |
| 9 | 東レ(株) 東京大学 | 特願 2010-129412 | 国内 | 2010/06/04 | 出願 | 複合半透膜 | 中辻宏治他 |
| 10 | 東レ(株) | 特願 2010-272212 | 国内 | 2010/12/07 | 出願 | 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】なし

【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 | イノベーションクォーリエ誌 (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 | Layer-by-layer 法を用いたナノろ過膜の | 今西真章、大向吉景、丸山 |

| | | | | |
|---|-----|---|--|--|
| | | (東京) 2010年5月13日 | 作製および架橋による安定性の検討 | 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 |

(※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 ^a , Akira koushima ^a , Takashi Kamada ^b , Takuji Shintani ^b , | ^a Hiroshima University ^b Nitto Denko Corporation | Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide- | J. Memb. Sci. 368 (2011) 382-388 | 有 | 2011 |

| | | | | | | |
|--|---|--|--|--|--|--|
| | Masakoto Kanezashi ^a , Tomohisa Yoshioka ^a , Toshinori Tsuru ^a | | assisted interfacial polymerization | | | |
|--|---|--|--|--|--|--|

【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. 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 | Chen、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, accept | 有 | 2011(予定) |

【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 | Z Chen, K Ito, H Yanagishita, R Suzuki and Y Kobayashi |
| 3 | H22 | 12th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques (2010/8/1-6) | Low-energy Positron Annihilation Study of Composite Reverse Osmosis Membranes | Z Chen, K Ito, H Yanagishita, N Oshima, R Suzuki and Y Kobayashi |
| 4 | H21 | 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 | Z Chen, K Ito, H Yanagishita, N Oshima, R Suzuki and Y Kobayashi |
| 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 | Z Chen, K Ito, H Yanagishita, N Oshima, R Suzuki and Y Kobayashi |

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 | 出願 | 平膜ろ過装置及び平膜ろ 過方法 | 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 |

(※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 | 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 |
| 4 | 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 |
| 5 | 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 |

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 |

(※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 |
|---|-----|------------|-----------------------------------|---------------------|---|------|

【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 裕亮 |
| 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 裕亮 |

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 | (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 |

(* 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 | H. Paudyal B. Pangei 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 |
| 2 | C. R. Adhikari 熊野英明 田中幹也 | 産総研 日本カニセ | 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 |
| 3 | 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 |
| 4 | 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 |
| 5 | 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 |

【外部発表】

| 番号 | 発表者 | 所属 | タイトル | 学会名 | 発表年 |
|----|--|---------------|---|--|------|
| 1 | 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 |
| 2 | 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 |
| 3 | 井上勝利 H.Paudyal B. Pangen 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 |
| 4 | 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 |
| 5 | 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 |
| 6 | 原田敦弘 高木俊之 川合章子 遠藤明 | 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 |
| 7 | B. Pangen 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 |
| 8 | 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 |
| 9 | H. Paudyal B. Pangen 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 |
| 10 | B. Pangen 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 |
| 11 | 原田敦弘 高木俊之 片岡祥 山本拓司 | 産総研 | Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol | 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA10) | 2010 |

| | | | | | |
|----|-------------------------------------|-----|--|--|------|
| | 遠藤明 | | | | |
| 12 | 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 |
| 13 | 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 |
| 14 | 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 |

*: 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】 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 | 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 | 無 | 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 | 無 | 2010 |

【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. 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 |

(※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 | Applied and Environmental Microbiology | 有 | 2011 Submitted (審 査中) |
| 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 |

【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 | 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 |
| 2 | 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 |
| 3 | Toshifumi Osaka、 Yuya Kimura 、 Yosuke Otsubo 、 Satoshi Tsuneda and Kazuichi Isaka | Waseda University、 Hitachi Plant technologies | Characterization of Anammox bacteria enriche d from environmental samples at moderately low temperature. | First International Anammox Symposium 、 Kumamoto、 Japan | 口頭 | 2011/5 |
| 4 | 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 |
| 5 | 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 |

| | | | | | | |
|----|--|----------------------------|---|--|---------|---------|
| 6 | 井坂和一、木村裕哉、後藤正広、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 |
| 7 | Masashi Takekawa、Yuuki Kawakubo、Daisuke Hira、Kenji Furukawa | Kumamoto University | Studies on the treatment of high NH ₄ -N containing wastewater by SNAP process | the 8th Kumamoto University Forum、Hanoi、Vietnam | 口頭 | 2010/12 |
| 8 | 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 |
| 9 | 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 |
| 10 | 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 |
| 11 | 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 |
| 12 | 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 |
| 13 | 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 |
| 14 | 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 |
| 15 | 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 |
| 16 | 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 |