

### サブテーマ1-3 無機廃棄物のシーケンシャルユースによる新規水環境浄化技術の開発

#### <1> 研究の背景と目的

現在、工場から排出される廃水、廃棄物は環境基準を満たすように適正に処理され、その過程で生じた汚泥は処理業者に委託されることで、環境保全が行われている。しかし、今後は環境を保全するという視点だけの処理に加えて、資源を保全する、CO<sub>2</sub>などの排出を抑制するといったトータルでより積極的な環境技術が必要である。見方を変えれば、これまで廃棄物、廃水と処理すべき対象としていたものも技術如何では有用な資源となり得ると考えられ、これを工場内、工場間、産業間でシーケンシャルに利用していくことができる。ここでは、工場から排出される廃水に着目して、廃水中に含まれる汚染物質(窒素、イオウ成分)を効率的に除去しつつ有価な資源(リン、フッ素成分)を製品として回収し水を浄化する技術を開発することを目的とした。

#### <2> 全体のコンセプト：水浄化を軸とした無機イオンのシーケンシャルユースフロー

水浄化、リン、フッ素などの資源を回収することを同時に満足する技術を考えて場合、特段の熱エネルギーも必要とせず柔軟にどこにでも設置できる点などを考えると、吸着や膜分離が最も合理的である。本研究では、①廃液、廃棄物のもつ物性を利用してこれまでにない特長を有する吸着剤、分離膜の開発、②開発した分離材を用いて排水中の有価成分を効率的に製品として回収し水を浄化する技術の確立を実施した。具体的には、図1に示すように、まず製鉄所から大量に排出される FeCl<sub>3</sub> 廃液や樹脂工場から端材として排出される廃プラスチックを新規な高性能吸着剤、高分子膜製品を製造し、次に、これを用いて各工場から排出される廃水中の無機陰イオン成分に着目して、リン、フッ素などの有価資源製品を選択的に回収するとともに砒素、窒素、イオウ、クロムなどの有害無機陰イオン成分の分離除去する技術、高分子膜による有機物除去を除去する技術を検討し、水および有価資源のリサイクルを経済的に成立させる技術の確立を目指した。また、使用済み鉄系吸着剤は最終的に製鉄所へ戻し、鉄源として使用する条件も検討した。これによって、環境時代の技術として、廃無機イオンをシーケンシャルに利用する一つのスキームを提示できる。

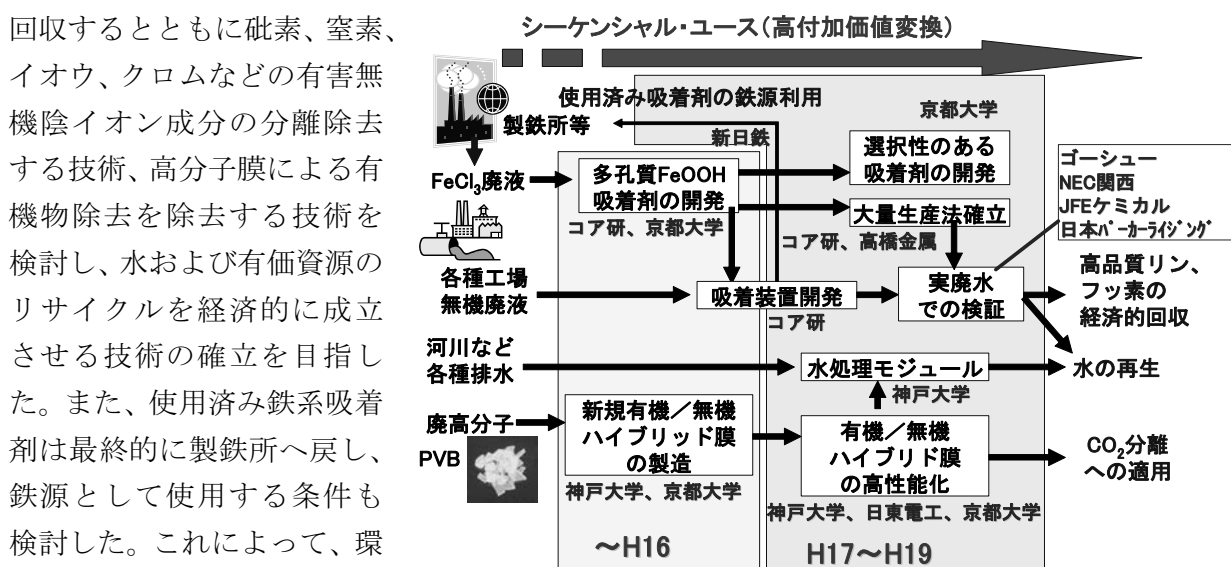


図1 研究1-3の全体コンセプト

以上のコンセプトに基づき、本研究では以下の要素研究を推進した。

#### 1) 無機陰イオン、水のシーケンシャルユースに関する研究

- ①高細孔容積、選択的吸着サイトを有する多孔質  $\text{FeOOH}$  吸着剤を製造する技術の開発
- ②開発した吸着剤を用いてリン、フッ素などを選択的に回収する実用化技術の開発
- ③硝酸性窒素の除去法の開発

## 2) 廃高分子、水のシーケンシャル・ユースに関する研究

- ①廃プラスチックから浄水処理用の中空糸膜を製造する技術とその水浄化への応用
- ②無機物と廃高分子から多機能な有機-無機ハイブリッド膜を製造する技術の開発

### < 3 > 各要素技術の内容と新規性、学術的意義

#### 1) 無機陰イオン、水のシーケンシャル・ユースに関する研究

まず、無機イオン廃液からの環境浄化剤に関しては、 $\text{FeCl}_3$  水溶液をアルカリで pH 調整しながら、 $\text{FeOOH}$  を析出させたのち、その乾燥・焼成条件から  $\text{FeOOH}$  の構造を制御し、デュアル細孔を有する高表面積の鉄系吸着剤を設計する点に新規性を有する。調製条件によるデュアル細孔のバランスを制御性を種々検討し多成分同時吸着、選択的吸着を可能とする吸着剤の開発を実施した。次にこの吸着剤を用いてベンチプラントを製作し、各工場の種々の実廃水を実際に処理して、その性能評価を行うとともに、吸着剤性能と操作条件の組み合わせによって、幅広い濃度範囲に適応可能でかつ選択的に吸着可能な方法を明らかにした。特に、高濃度実廃水から有価資源の選択的回収のための吸着剤構造を演繹的に制御設計する方法を明らかにした点は吸着剤設計という視点で学術的に意義が大きい。また、硝酸性窒素除去技術において、廃液中に含まれる物質の酸化還元電位と pH の組合せで窒素化合物の安定状態を制御して、硝酸性窒素を  $\text{N}_2$  として除去する点は他に類を見ないものである。

#### 2) 廃高分子、水のシーケンシャル・ユースに関する研究

熱誘起相分離法（高温で溶融させた高分子溶液を冷却させることにより、相分離を誘起して多孔構造体を得る手法）を用いて、ポリブチラール中空糸膜を作製した。これまでポリビニルアルコール多孔膜の作製については非溶媒誘起相分離法により検討されており、熱誘起相分離法による製膜は従来の非溶媒誘起相分離法と比べ、再現性に優れ、高強度、高多孔性の膜が得られるという点で新規性がある。また、廃中間膜を溶解後、再析出させて、高透過速度、高接着性、形状記憶性といった新機能を付与した高分子膜へと再生する方法を開発した。さらに、ポリブチラールにナノサイズのチタニアを含有させるという新規な有機-無機ハイブリッド膜の作成に取り組み、膜強度、透水性と作成条件の関連性を詳細に検討した。これらの高分子膜の製造技術は、廃高分子の機能を膜構造としてシーケンシャルユースするための膜製造法を確立した点で学術的に意義が大きい。最後に、以上の基礎研究で開発した膜のモジュールを作製し、実河川(六甲川)水を用いて、長期間に渡る水浄化実験を実施し、膜製品としての性能を評価した。

### < 4 > 得られた成果

#### 1) 無機陰イオン、水のシーケンシャルユースに関する研究

$\text{FeCl}_3$  から pH=4-5 の条件で沈殿析出させ 70°C 真空で乾燥、焼成することで、従来の約 20 倍の細孔表面積を有する  $\text{FeOOH}$  の製造に成功した。この多孔質  $\text{FeOOH}$  はフッ素を吸着する空孔サイトとリンなどを吸着するアモルファスサイトからなり、製造条件で両者の比率を自在に変化させることに成功した。また実際の製鉄の廃  $\text{FeCl}_3$  から上記  $\text{FeOOH}$  吸着剤が製造可能なことも確認した。この  $\text{FeOOH}$  吸着剤によるリンの吸着は従前の吸着剤の 100 倍

に達する他、これまで困難とされてきた高濃度フッ素の回収を世界で初めて可能とした。この他、シアン、砒素、クロムなどの有害物質も高容量で吸着可能なことを示した。また、アルカリ原料を変えて  $\text{FeOOH}$  の細孔径分布を  $8\text{nm}$  付近に制御することで硫酸イオンを選択的に吸着する吸着剤にも成功した。次に、この吸着剤を用いたベンチスケールの連続吸着装置を製作し、種々の工場に設置することで実廃水への適用を試みた。その結果、リン、フッ素を高効率に連続回収し水を浄化できること、回収したリン酸ナトリウム、フッ化ナトリウムはそのまま試薬レベルの高純度製品として販売できること、吸着剤の性能として繰り返し使用が可能なことを確認した。また、リンとフッ素の実混合廃液でも 2 塔並べてそれぞれの吸着塔操作条件を設定することで、選択的にリンとフッ素を吸着回収できることなどを明らかにした。さらに、大型製造装置を製作し  $\text{FeOOH}$  の大量生産にも取り組み、同等の吸着性能をもつ吸着剤の大量生産技術を確立した。

一方、硝酸性窒素の除去に関しては、吸着量は他のイオンに比べ少ないが上記吸着剤の空孔サイトによって除去可能なことを確認した。また、硝酸性窒素の無害化技術として、 $300^\circ\text{C}$  程度の水熱反応を  $\text{pH}=3$  及び中性下で行う二段プロセスを新規に開発し、数十 ppm の硝酸性窒素をほぼ完全に  $\text{N}_2$  として除去することに成功した。

## 2) 廃高分子、水のシーケンシャルユースに関する研究

熱誘起相分離法を用いて、世界に先駆けて、ポリブチラル中空糸多孔膜の作製に成功した。また透水量、膜強度等の膜特性も市販の膜と同等であることを確認した。さらに、工場から排出された廃ポリブチラルを用いても、同様に中空糸膜の作製が可能であることを明らかにした。一方、樹脂工場からの廃中間膜端材をアルコールで溶解したのち、高分子膜として再生することで、高接着性、形状記憶性、高引張り強度を有するアルコール分離膜、 $\text{CO}_2$  分離膜の製造に成功し、選択性に優れていることを示した。一方、ポリブチラルにナノサイズのチタニアをハイブリッドさせた有機-無機中空糸膜の作製にも取り組み、外表面で多くの孔度が著しく大きい透過速度、強度に優れた膜の製造に成功した。このような無機物のハイブリッド化は有効な非対称性構造の達成に関して、新しい手法となり得ることを明らかとした。最後に、膜モジュールを用いて六甲川の河川水を連続的に処理する設備を構築し長期間の連続運転を実施して結果、中空糸膜を用いて得られる水質は非常に良好であることを確認した。

## < 5 > まとめ：産業的意義と今後の展開

以上、当初設定していた目標は 100% 達成された。特に、 $\text{FeOOH}$  吸着剤の開発とその利用技術に関しては、大量生産技術の確立、種々の実廃水での実績が実用化レベルで確認された点は意義が大きい。この技術の確立によって、これまで処理の対象でしかなかった廃水が新しい製品の原料源として捉えることができ、経済的に成立する環境、資源保全技術としての具体的な例を示したことは産業的意義として非常に価値があると判断される。ここで示した無機陰イオンのシーケンシャルユース技術は、これまでの廃水処理という静脈技術から原料の分離調整前処理技術という動脈技術へと一新する画期的なものと考えられる。実際、吸着剤ベンダーとして FS の実施をしている企業、リンやフッ素の回収用に導入を検討している企業が 2~3 社あり、フェーズ III では実機操業へと展開していく予定である点からも、本技術の産業界への波及度は十分あったと考えられる。一方、膜分離技術に関しても、廃棄物物性を高分子膜構造へ反映させて、これまでの高分子膜の短所であった部分を改善した点で膜分離技術への産業的意義は大きい。今後とも実河川水を用いた膜モジュールの性能について長期間

のモニターを引き続き継続していき、本技術を実用化へと繋げる予定をしている。21世紀は水の時代と言われている。琵琶湖を有する滋賀県にとっても水のシーケンシャルユースは最重要課題であり、フェーズⅢにおいては COE を中心に産学公連携で資源回収型次世代環境技術の発展へ向けて進めていきたいと考えている。

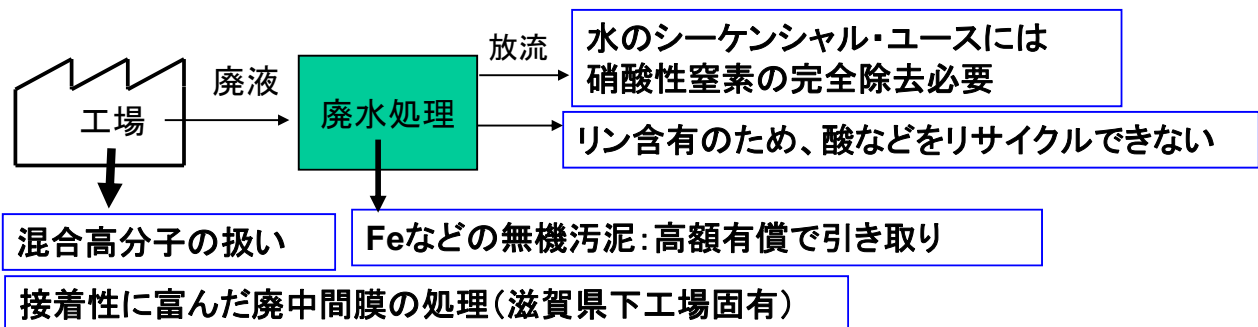
## 研究テーマ：1-3

# 無機廃棄物のシーケンシャル・ユースによる新規水環境浄化技術の開発

研究リーダー： 京都大学大学院工学研究科 前 一廣  
 共同研究者： 京都大学大学院工学研究科 牧 泰輔  
 神戸大学工学部 松山秀人  
 (株)ゴーシュー 吉澤宏文  
 高橋金属(株) 西村清司、廣川載泰、速水あずみ  
 日本パーカラizing(株) 大迫友弘  
 新日本製鐵(株) 大貫一雄  
 JFEケミカル(株) 信澤達也、田原知之  
 日東電工(株) 田原伸治  
 雇用研究員： 山本篤志、藤巻英夫、野一色 剛

1

## 背景と目的



シーケンシャル・ユースできないか？

## 無機廃棄物の新規シーケンシャル・ユース技術の開発

- ◆ 無機物(特にFe)のシーケンシャル・ユース技術
- ◆ 水をシーケンシャル・ユースするための高度浄化技術
- ◆ 混合高分子、廃中間膜からの無機・有機ハイブリッド膜の製造技術

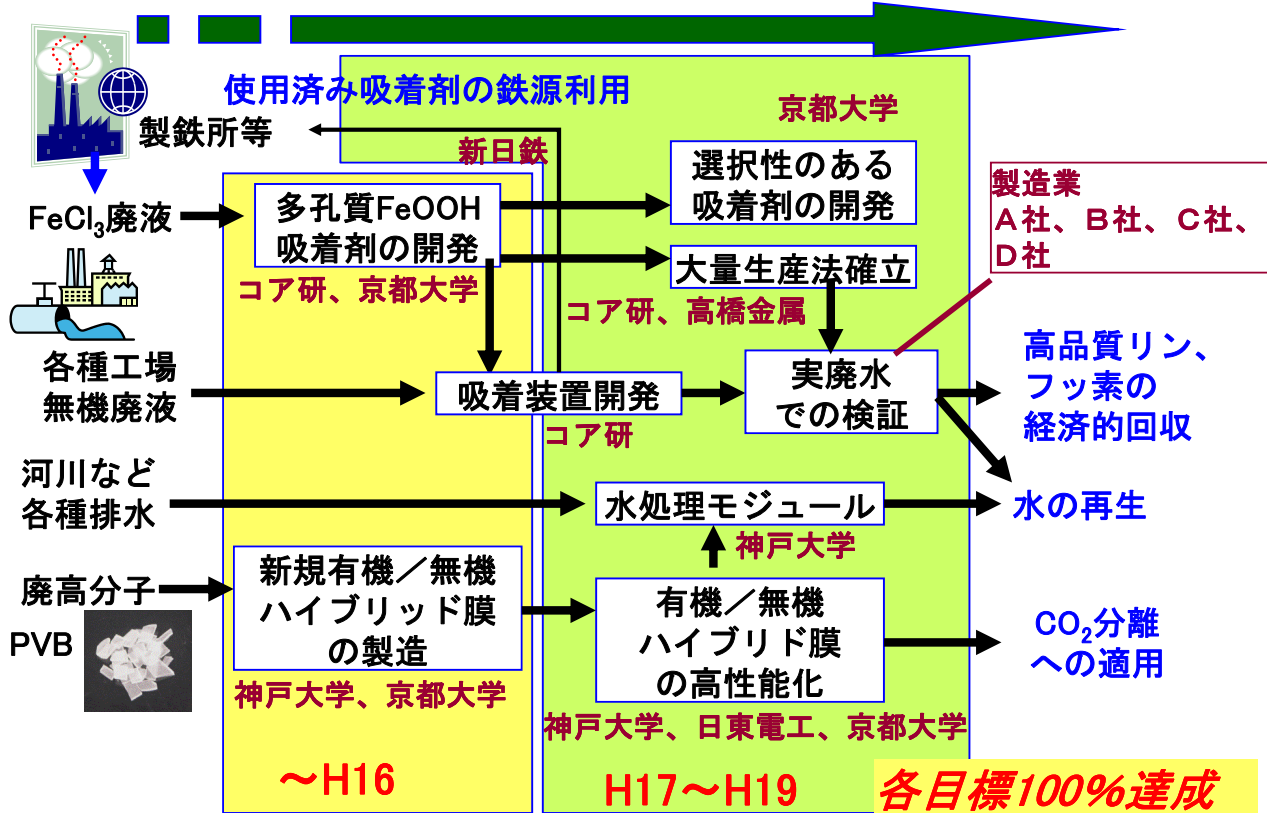


・無機汚泥であったものを有価な水環境浄化剤製品に！！  
 ・希少資源のリンを100%回収して利用！！  
 ・安全な水の確保による琵琶湖環境保護！！

2

# 研究の概要

シーケンシャル・ユース(高付加価値変換)



3

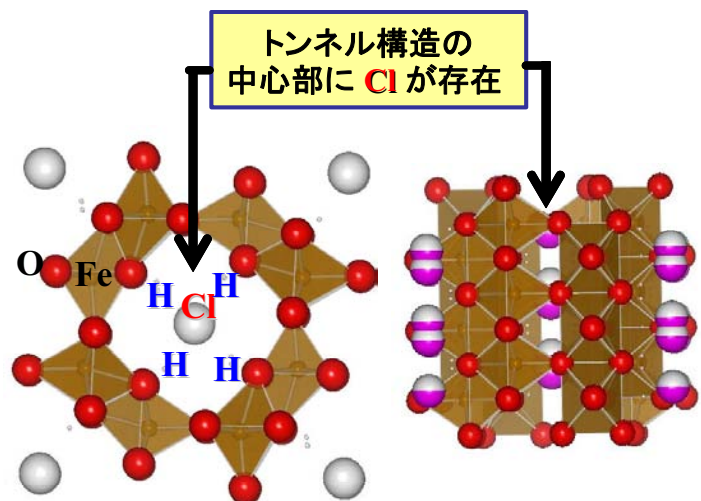
## 多孔質FeOOH吸着剤の開発(1)

< 中間評価までの成果1 >

FeCl<sub>3</sub>を  
NaOHで  
加水分解後、  
低温焼成



- 破壊強度 2 MPa
- 粒子径 0.1~5 mm
- 比表面積 200~300 m<sup>2</sup>/g  
(通常のFeOOHの20倍超)



$\beta$ -FeOOH の結晶構造

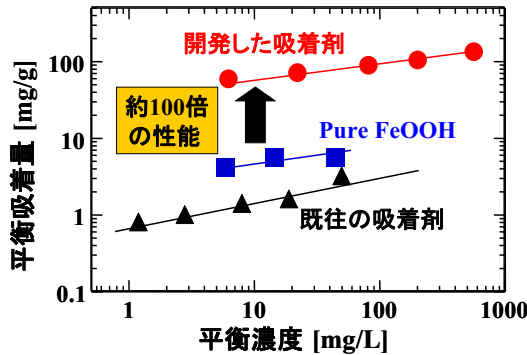
(トンネル内径 3.7 Å、ルーズ部 5.6 - 7.2 Å)

$\beta$ -FeOOH型の結晶構造を有するが、  
アモルファス構造が大部分を占める多孔質構造

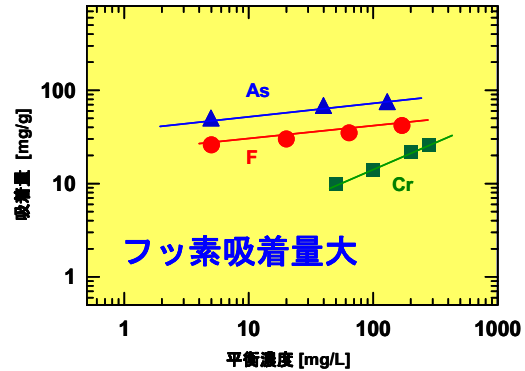
リン酸とフッ素をそれぞれ異なるサイトで独立して吸着可能



## <中間評価までの成果2>



リン酸イオンの吸着等温線



F、Cr、Asの吸着等温線

## 後期での重点研究開発項目

- ① FeOOHの大量生産法の確立
- ② 吸着処理装置の開発と種々の実廃液への適用性検討  
⇒ 各企業と連携して工場サイトでの検証
- ③ 選択的にリンを回収するための吸着剤の改良

5

# 多孔質FeOOHの大量生産法の確立

## <コア研究室 & 高橋金属>



反応槽[4m³]と脱水装置[フィルタープレス]



脱水後のFeOOH



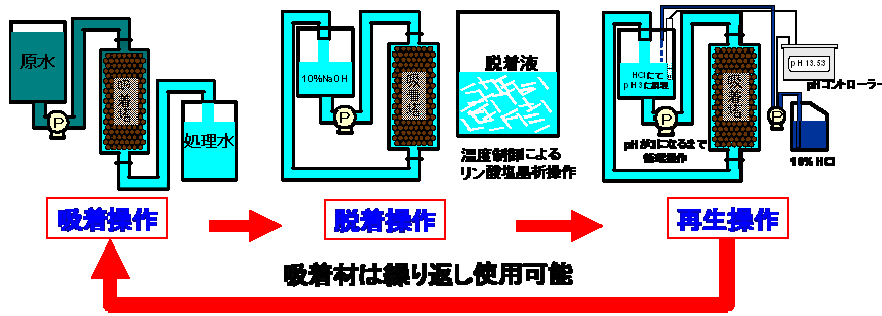
FeOOH完成品

特性評価	リン酸吸着量	フッ素吸着量
製造装置品 (粉末)	130[mg/g]	30[mg/g]
ラボ試験品 (粉末)	138[mg/g]	28[mg/g]

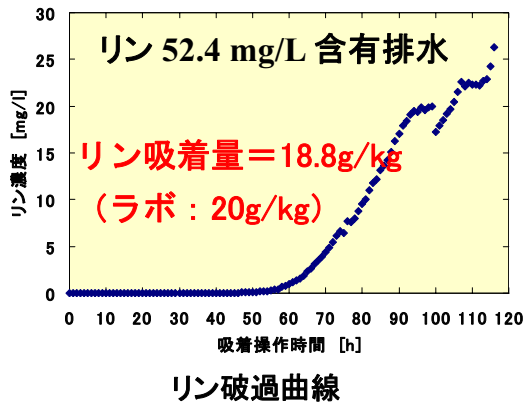
ラボスケールと同等のスペックで大量生産実現

6

## ②吸着処理装置の開発と 種々の実廃液への適用性検討（1）



### <コア研究室 & A社>



- ・ほぼ完全に除去し回収
- ・吸着剤繰り返し使用OK



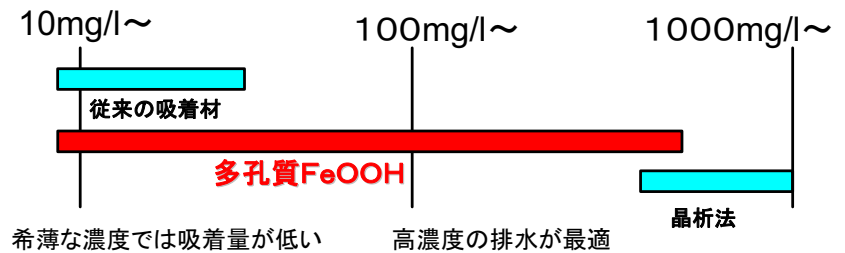
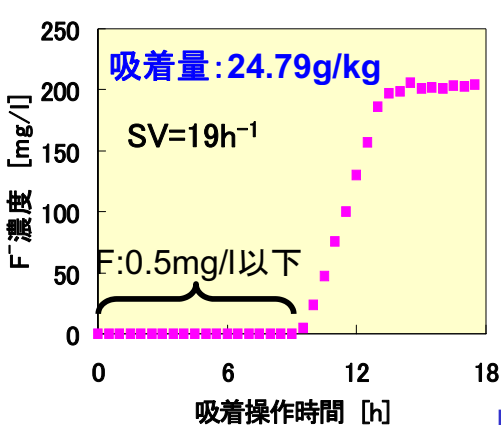
回収したリン酸三ナトリウム・  
12水和物  
品質: 販売可能レベル

7

## 種々の実廃液への適用性検討（2）

### <コア研究室 & B社>

工場排水成分 **F=200mg/l**



**従来法で不可能な高濃度の処理に最適**



回収NaF

排水の排出量が  $1\text{m}^3/\text{h}$  だと、...

回収できるフッ化ナトリウム量は、

**約11kg/日(約4トン/年)**

<参考> 工業用NaFの価格: 300円~350円/kg

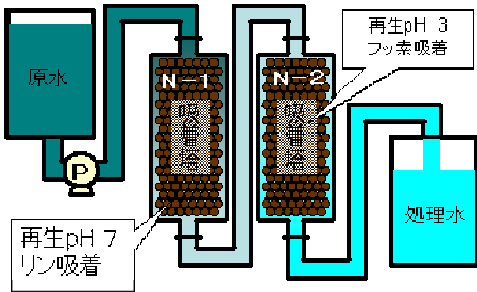
8



## 種々の実廃液への適用性検討(3)

＜コア研究室 & B社＞

### 多孔質FeOOHの2つの吸着サイトを利用して



N-1: リン破過点まで57時間

N-2: フッ素破過点まで6時間

フッ素・リンの混合排水から分別回収し、  
資源として使用可能

### 多孔質FeOOH

無機イオンを選択的に吸着回収可能

適用濃度範囲が広く、吸着量従来のものに比べ大



高濃度排水、さらなる排水源への展開

9

## 高濃度リン実廃液への適用性検討

高濃度リン酸亜鉛排水への適用

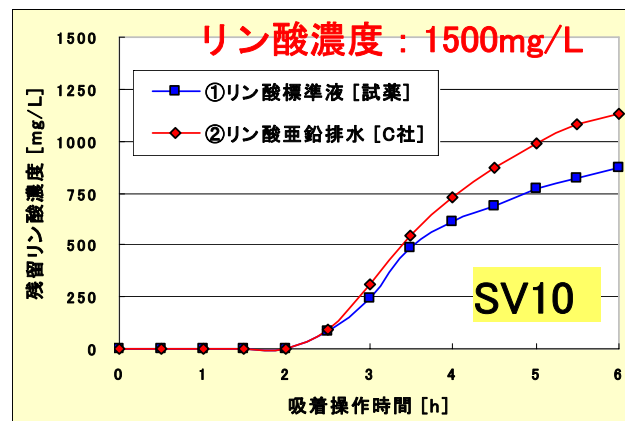
＜コア研 & C社＞



3塔式パイロットプラント(工場内設置)



リン酸亜鉛排水より回収した  
リン酸ナトリウムの結晶(針状)



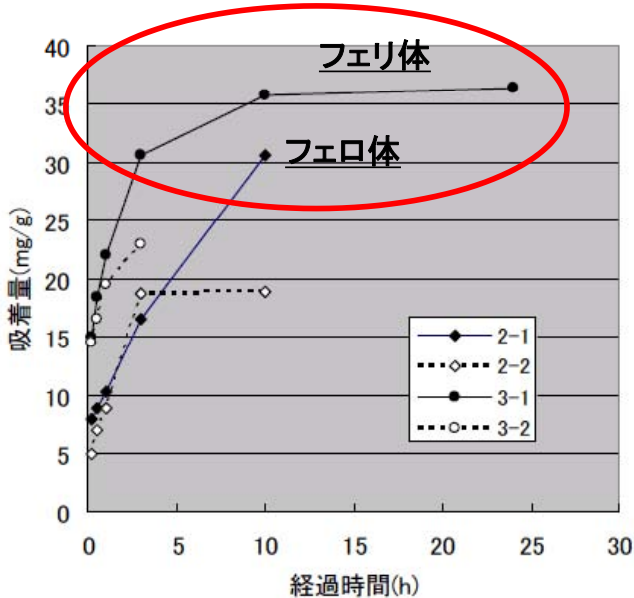
吸着量	①標準液	②実廃液
	48 [mg/g]	41 [mg/g]

高濃度リン酸亜鉛排水の浄化と  
リン回収を確認

# 種々のイオンへの適用性検討

## コークス炉排水模擬シアン溶液の吸着除去 <D社>

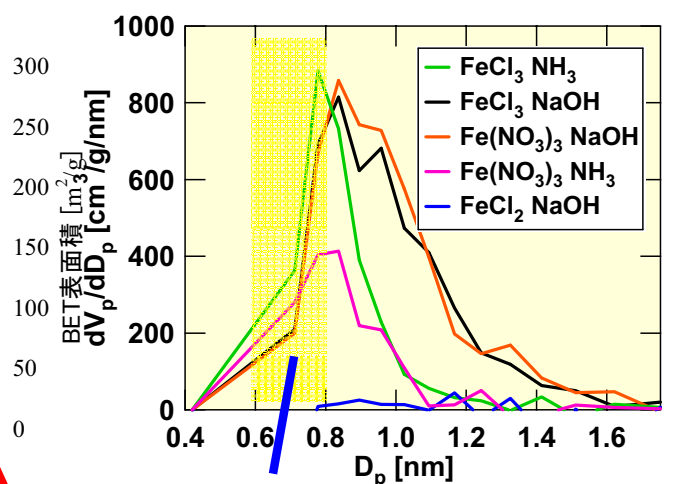
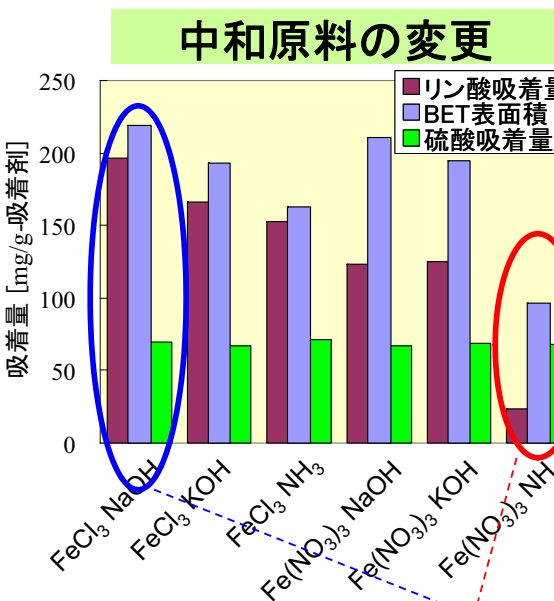
シアン水溶液の模擬液として、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ イオン水溶液（CNイオン濃度50mg/L）を用い、 $\text{FeOOH}$ の吸着特性（吸着量）を検討。



**3mg/g/h程度の吸着速度**  
**フェリ、フェロいずれの錯体でも**  
**30mg/g~40mg/g程度吸着**

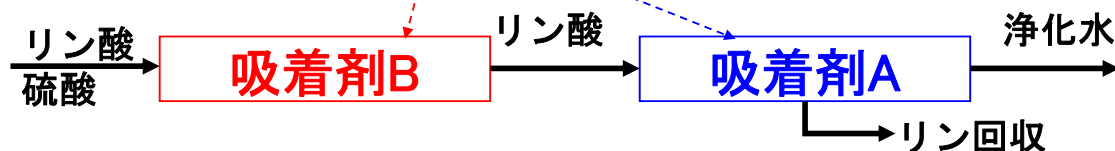
多孔質 $\text{FeOOH}$   
シアンも除去可能

## $\text{FeOOH}$ の選択的吸着剤への展開 <京都大学>



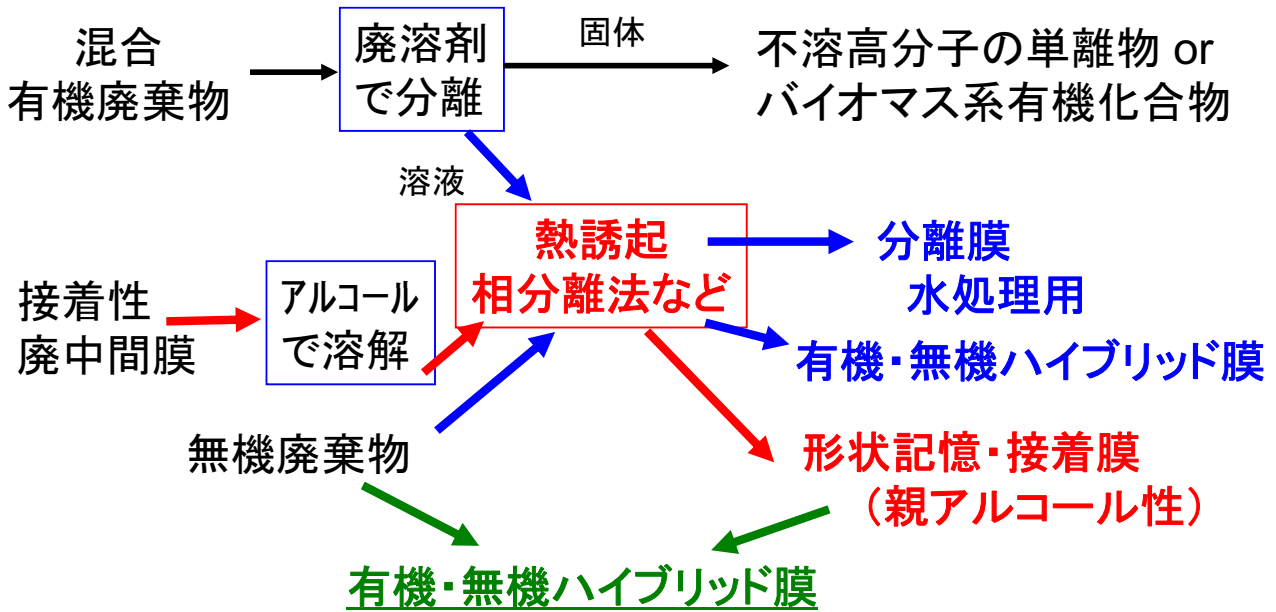
**$\text{SO}_4^{2-}$ は0.7 nm付近の細孔に吸着**  
**硫酸を選択的に除去可能**

### 多段処理プロセスへ



### 1.3.2 多孔質無機材料からのハイブリッド分離膜の製造と環境浄化技術への適用

有価な製品への転換困難な無機廃棄物, 混合有機廃棄物をシーケンシャル・ユースする技術を開発

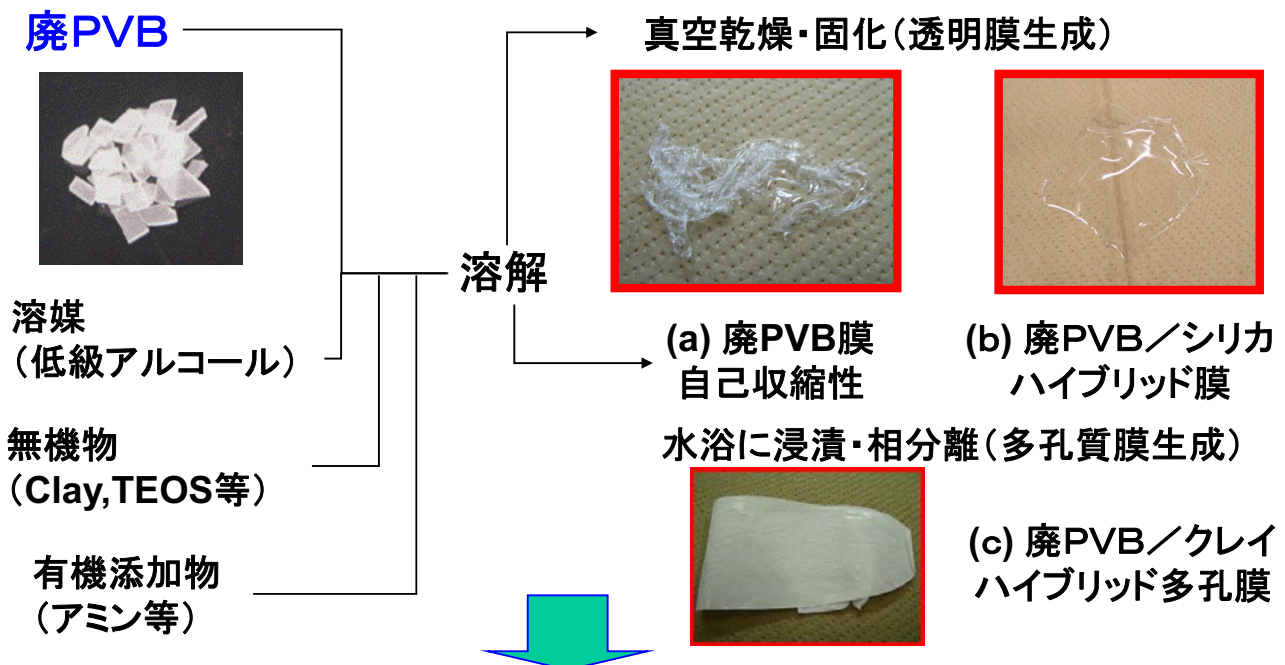


13

### 中間膜を利用した多孔質無機材料からのハイブリッド分離膜の製造とその応用

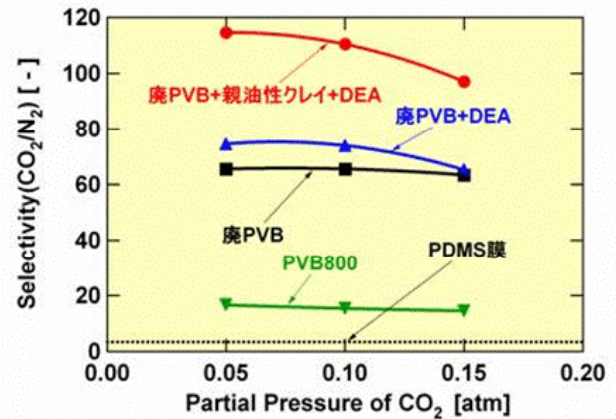
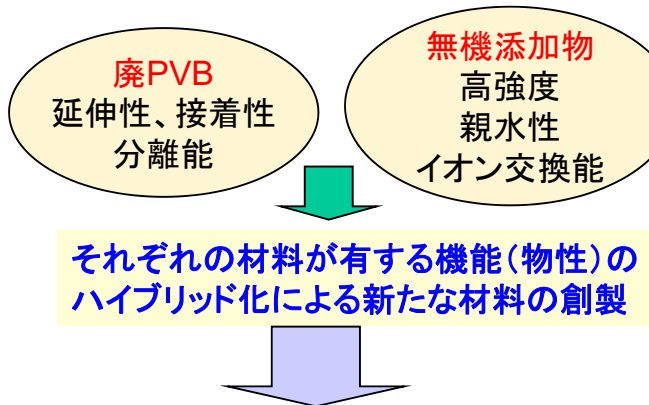
<中間評価までの成果>

<京都大学>



得られた膜の応用、新たなハイブリッド膜の製造と水浄化への適用

## 廃PVBを利用したハイブリッド化の概念(クレイ+アミン添加)

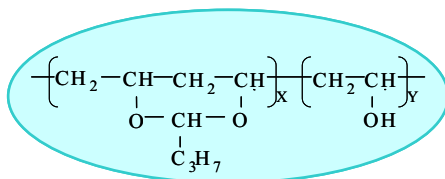


CO<sub>2</sub>分離膜  
アルコール分離膜  
触媒担持による反応分離膜

選択係数  
PDMS膜 (シリコン膜) の20倍

さらに、廃PVBの延伸性、接着性を利用すれば、より高いCO<sub>2</sub>透過性を有する膜の  
作製、高強度無機膜との複合化も可能

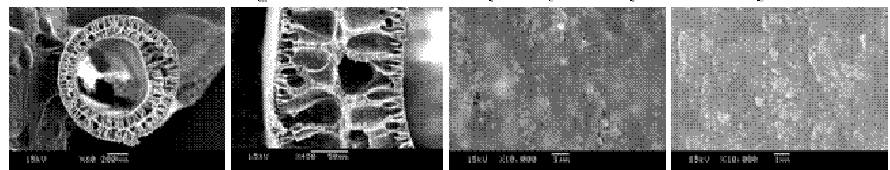
## 有機-無機ハイブリッド膜の製造(1)



Poly (vinyl butyral) (PVB)

非溶媒誘起相分離法

PVB Composite Membrane (PVB(10wt%):TiO<sub>2</sub> = 1:2)

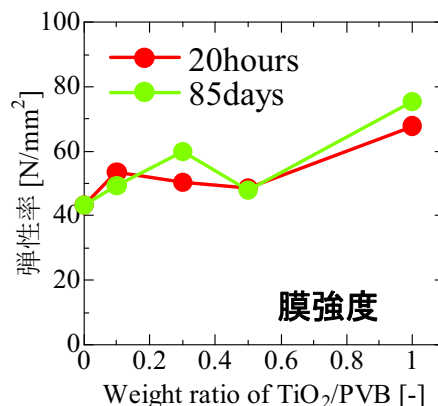
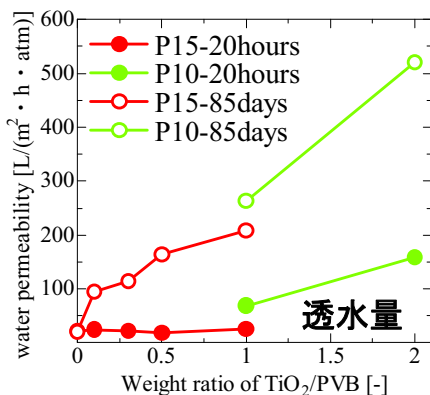


断面

断面拡大

内表面

外表面

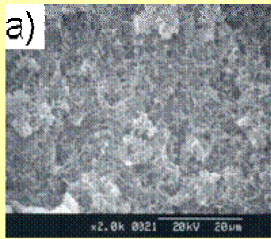


PVBとTiO<sub>2</sub>の有機-無機ハイブリッド化は  
透水性向上と機械的強度向上に極めて有効

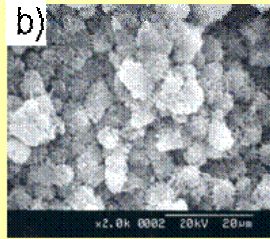


# 有機-無機ハイブリッド膜の製造(2)

<神戸大学>



クレイ添加系  
網目状構造



PVDF only  
球晶構造

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜作製に及ぼす有機化クレイ添加効果の検討

クレイの添加は網目状構造形成に有効

## 得られた中空糸膜の膜特性

	クレイ添加	PVDFのみ
純水透過係数 [L/m <sup>2</sup> ・h・atm・at 25°C]	268	481
引張強度[kg/cm <sup>2</sup> ]	<b>56.6</b>	22.9
伸び率[%]	<b>195</b>	111
融解温度[°C]	180	180

有機-無機ハイブリッド化により、膜強度が顕著に向上

17

# 実河川水を用いた水環境浄化連続評価

<神戸大学>



膜モジュール

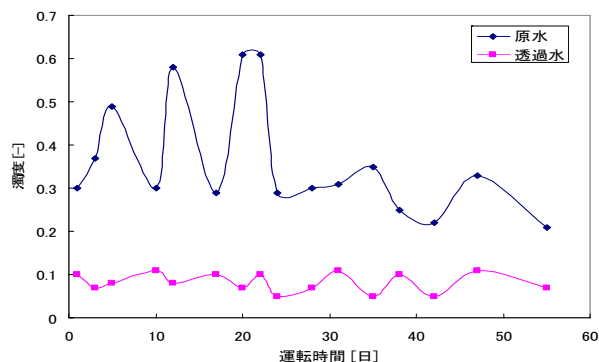


六甲川 取水地



連続評価装置

## 原水及びPES膜処理水の濁度



原水水質が著しく変動したにもかかわらず、膜は濁度をほぼ完全にろ過することができ、安定した膜処理水質が得られた。

18

### 1. 廃 $\text{FeCl}_3$ からの多孔質 $\text{FeOOH}$ 吸着材の製造

- ◆ 2種類の吸着サイトを有する吸着剤を開発
  - ・ リンの吸着量：従前の100倍
  - ・ 高濃度フッ素の選択的回収可能（これまで不可能）
  - ・ 中和アルカリ原料の選択で硫酸の選択的吸着剤を開発
- ◆ 実廃液への適用
  - ・ 繰り返し吸脱着可能
  - ・ 幅広い濃度範囲、種々の無機イオンに適用可能
  - ・ 回収したリン酸ナトリウム、フッ化ナトリウムは高純度でそのまま工業原料として使用可能

### 2. ハイブリッド分離膜の製造と環境浄化技術への適用

- ◆ 廃中間膜から種々の物性を有する分離膜の製造に成功
- ◆ 有機／無機ハイブリッド膜を開発し、強度、透過性に優れていることを $\text{CO}_2$ 分離、水浄化で検証。

19

## 今後の展開<フェーズⅢ>

### 1. 多孔質 $\text{FeOOH}$ を利用した資源回収型排水処理プロセスの実用化

- ・ コア研を中心に以下の項目を推進
  - a) 吸着材に関して
    - 大量製造、企業への試供による吸着材の適用範囲拡大
    - ⇒すでに大手水処理メーカーにて検討中
    - ⇒吸着材製造販売の形態模索
  - b) 共同研究実施企業との実プラント操業へ向けた検討
  - ⇒新規実用化プロジェクトへ応募も視野
  - c) 工業試薬メーカーへの回収品販売の可能性検討

### 2. 有機／無機ハイブリッド膜

- ・ 神戸大学を中心に今後さらなる品質向上を行い、六甲川の水浄化実験を通じて、実用化を目指す。