

## (2) 研究テーマの推移

基本計画においては、図3-2の左側に示すような3グループ、5サブテーマから成る研究グループを組織した。ところが、本研究を開始してみると、事業の遂行上、「シーケンシャル・ユース・プロセス技術の開発」の分野における無機廃棄物を対象とした要素技術の開発が不可欠であることが判明し、平成16年度から図の右側に示すように、研究1-3として「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」のサブテーマを追加した。この新たに組織した研究チームは中間評価の時点で高い評価を受け、フェーズⅡに移行後もこの体制で推進することが承認された。

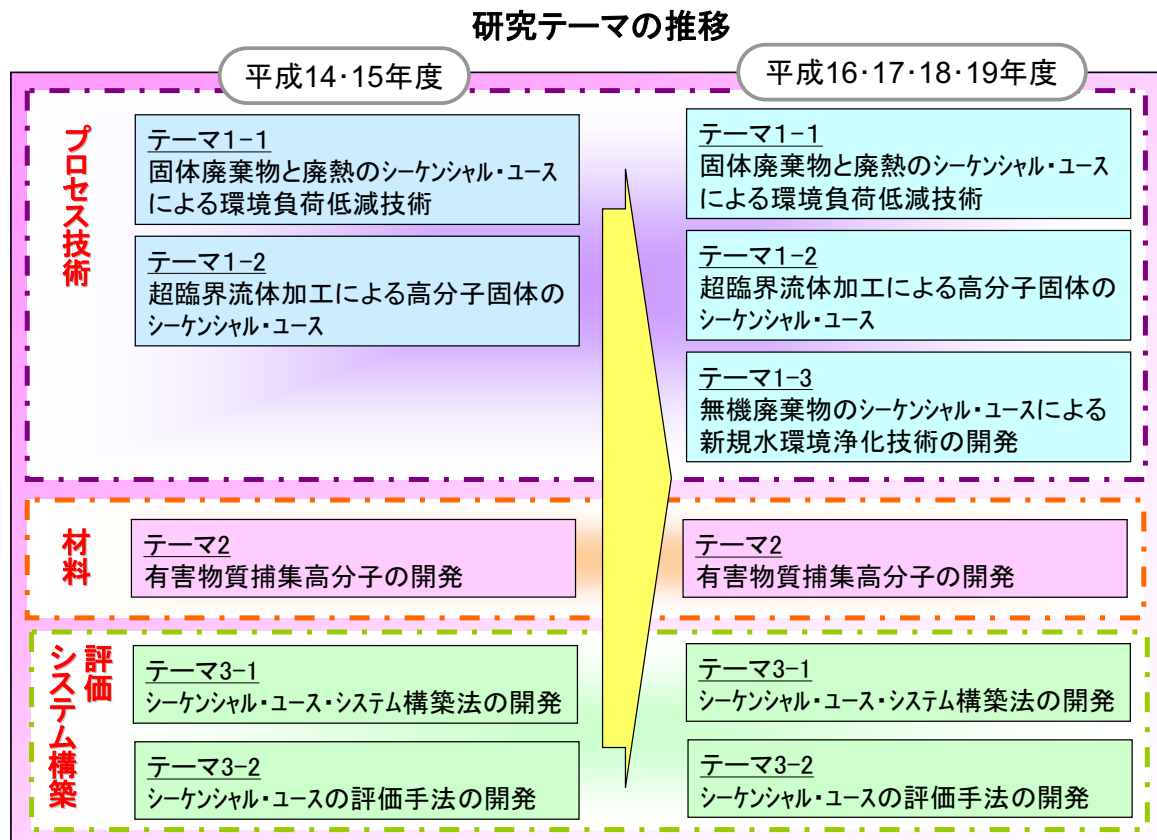


図3-2 研究テーマの推移

## (3) 研究成果

本事業は、前述したように「研究1-1. 固体廃棄物と廃熱のシーケンシャル・ユースによる環境負荷低減技術の開発」、「研究1-2. 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース」、「研究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2. 有害物質捕集高分子の開発」、「研究3-1. シーケンシャル・ユース・システム構築法の開発」、「研究3-2. シーケンシャル・ユースの評価手法の開発」の6サブテーマで研究開発を進めてきた。

その結果、すでに50件の特許出願を行い、さらに数件の出願準備中であり、全般的に計画目標を大幅に上回る成果が挙げられている。(詳細については、様式6(79ページ)を参照。)

本事業における各研究グループの位置付けおよび各テーマ間の技術協力関係を図3-3に示す。また、各グループの研究概要および研究成果の要点を、49ページ以降に示す。

### 各テーマ間の技術協力関係

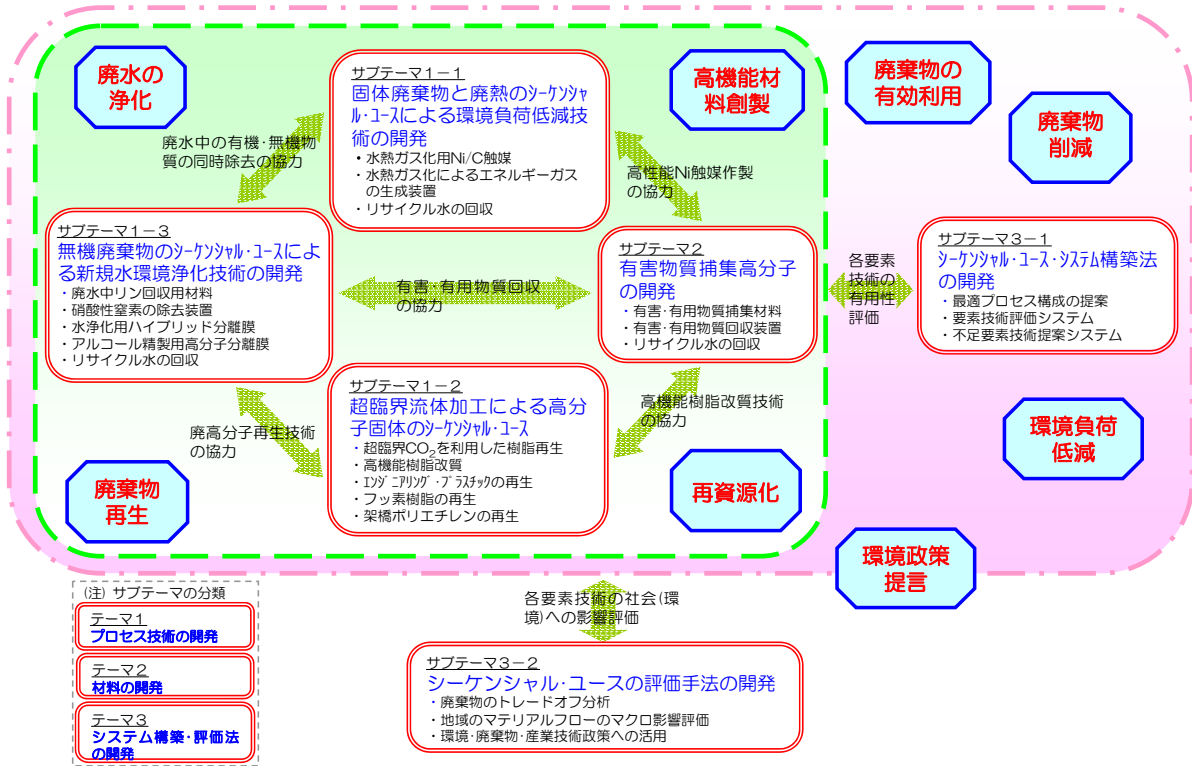


図3-3 各テーマ間の技術協力関係

## ○サブテーマ1-1

### 固体廃棄物と廃熱のシーケンシャル・ユースによる環境負荷低減技術の開発

#### <研究の意義>

シーケンシャル・ユース・システムによる環境負荷低減を具現化する技術の開発

#### <目的>

本サブテーマでは、固体廃棄物(イオン交換樹脂)と廃熱を利用して、多孔質な炭素中に多量の金属が高分散した高性能炭素触媒を製造し、工場から排出される有機物を含んだ排水を本高性能触媒で水熱ガス化することによって、メタンガスや水素ガスを含む燃料ガスを製造するとともに有機物を含まないきれいな処理水を得る技術を開発することを目的とした。

#### <新規性>

活性汚泥法に代表されるこれまでの排水処理システムは、生物処理のために処理速度が大変遅い上にきれいな水と同時に汚泥という新たな廃棄物も生み出していた。本研究で提案している方法は、高性能触媒を用いた化学反応を利用するために高速処理が可能な上にきれいな水と同時に生成するのはメタンガスや水素ガスを主成分とするガスであり、燃料ガスとして利用できる。本プロセスを実現化するための鍵は、水熱条件でも高い活性が維持できる高性能触媒の開発であり、イオン交換樹脂を原料とする新規な製造方法を提案したものである。

#### <得られた成果>

金属を担持したイオン交換樹脂を用いて、高活性な炭素触媒を製造するための調製条件を検討するとともに、種々の有機物を含んだ水溶液の水熱ガス化を実施し、ガス化特性を検討した。特筆すべき成果は以下の通りである。

##### 「フェーズⅠ」

- 排水中の高効率でエネルギーガス化が可能な高活性のニッケル担持炭素触媒を開発した。
- 高温高压の条件下で模擬排水のガス化試験を行い、触媒活性が2,000時間以上持続することを確認した。しかし、半導体工場からの実排水では短時間で活性が低下した。

##### 「フェーズⅡ」

- 触媒活性を阻害する物質が半導体工場の排水中に存在することを検証し、その阻害効果を抑制することができる添加剤を見出した。
- この添加剤の存在のもとで、実排水のガス化試験を低温低圧の条件下で行い、触媒活性を4,000時間持続させることに成功した。
- 実用上使いやすい直径数mmの触媒を、造粒方法によって生産する技術を確立した。
- 実規模プラントの概念設計を行い、排水中の有機物がもつエネルギーの50%以上を外部に取り出せることを確認した。

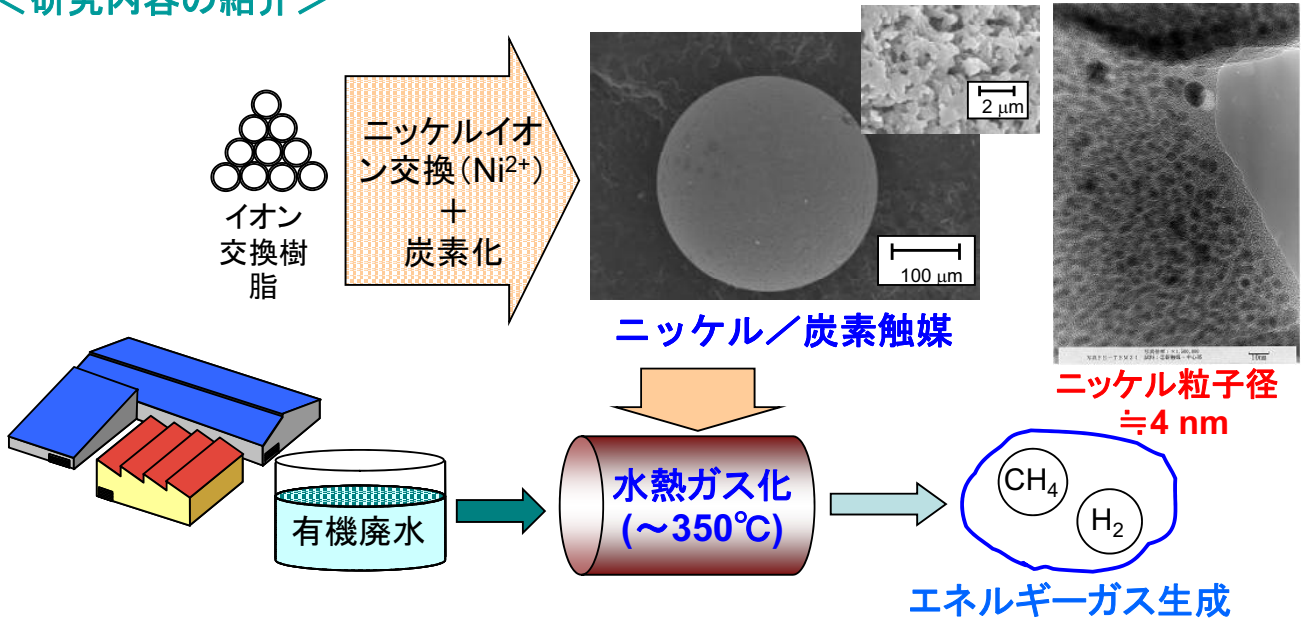
#### <今後の展開>

実排水を対象として4,000時間の触媒耐久性が確認できたので、今後も京都大学、大阪ガス(株)、関西日本電気(株)、三菱化学(株)、満栄工業(株)からなる共同研究チームを維持し、事業化を目指した開発研究を継続する。



サブテーマ: 1-1 固体廃棄物と廃熱のシーケンシャル・ユースによる環境負荷低減技術の開発  
 研究リーダー 三浦 孝一(京都大学大学院工学研究科)

<研究内容の紹介>



共同研究機関：京都大学、立命館大学、大阪ガス、関西日本電気、三菱化学

サブテーマ: 1-1 研究リーダー: 三浦 孝一(京都大学大学院工学研究科教授)

<研究内容の推移>

検討項目	フェーズ I	フェーズ II
触媒製造方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎調製条件</li> <li>活性評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>活性劣化原因調査</li> <li>大量製造(造粒)</li> </ul>
水熱ガス化技術の実用性確認	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎ガス化条件</li> <li>触媒寿命確認(1)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>最適ガス化条件</li> <li>触媒毒成分対策</li> <li>触媒寿命確認(2)</li> </ul>

・実廃水で  
 活性低下発生!  
 ・設備コスト問題  
 ・触媒大量製造の  
 確認

**フェーズ I での  
 問題点对応**  
 (特に、実廃水に  
 おける活性劣化  
 原因の検討)

## <フェーズ I の研究成果①>

### 触媒の調製条件の検討

目標: 高活性なニッケル/炭素触媒  
 Ni含有量 > 40 wt%,  
 Ni粒子径 < 5 nm,  
 BET表面積 > 150 m<sup>2</sup>/g

### Niのイオン交換濃度と炭素化温度を検討

表 各触媒の物性

	Ni-500-45	Ni-500-29	Ni-700-45
C <sub>Ni</sub> [M]	1.0	0.1	1.0
T <sub>f</sub> [°C]	500	500	700
W <sub>Ni</sub> [wt%]	45	29	45
S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	170	229	195

C<sub>Ni</sub>: ニッケルイオン濃度  
 T<sub>f</sub>: 炭素化温度  
 W<sub>Ni</sub>: ニッケル含有量  
 S<sub>BET</sub>: BET表面積

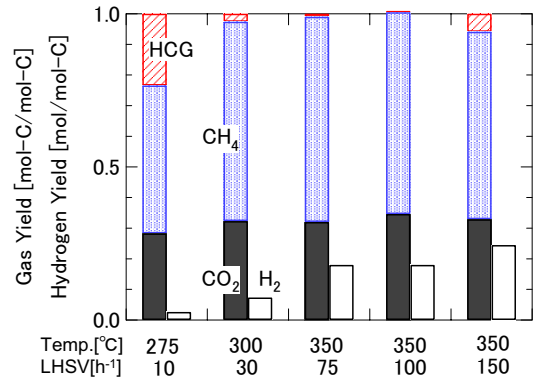
炭素化温度 500 °C、Ni含有率 45 wt%  
 が最も活性が高い。

### ニッケル/炭素触媒の最適調製条件

ニッケルイオン交換濃度: 1.0 M(モル)  
 炭素化温度: 500 °C

### 水熱ガス化条件の検討

目標: 350 °C以下で実廃水を完全にガス化

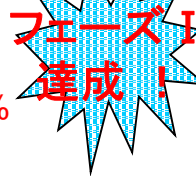


275 °Cでほぼ完全にガス化  
 温度を高くすれば、高速処理が可能

水の状態が生成ガス組成に影響  
 熱効率の観点から、  
 液相水中での反応が好ましい

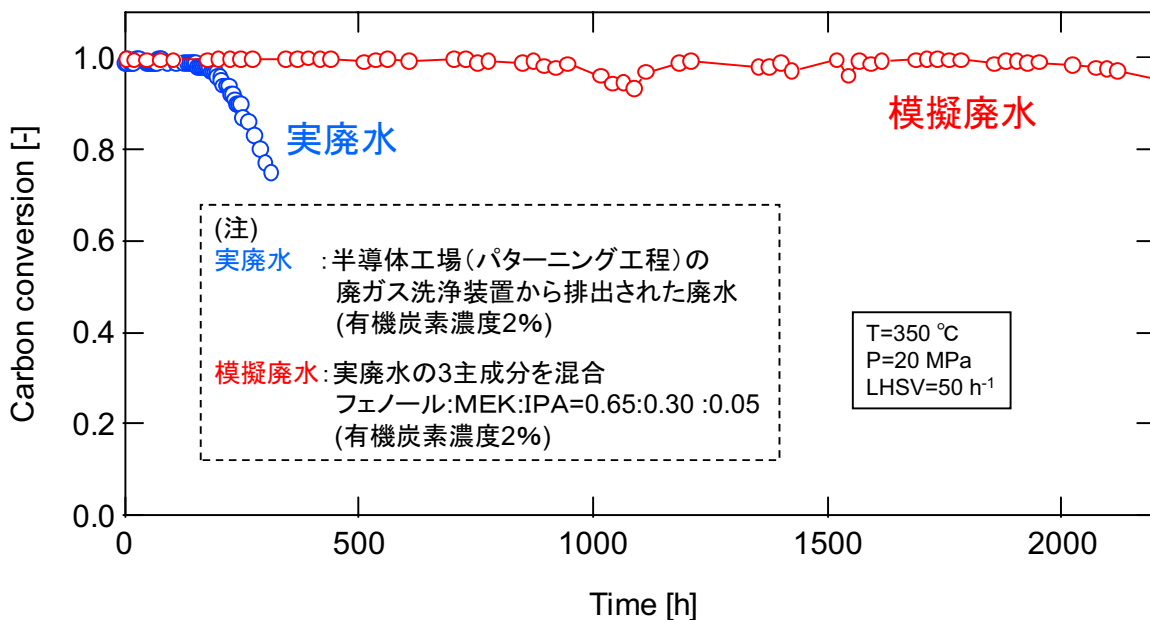
### 最適ガス化条件

ガス化温度: > 275 °C以上  
 ガス化圧力: > 6 MPa  
 (水を液相に保てる圧力)



## <フェーズ I の研究成果②>

### 実廃水を用いた耐久試験結果

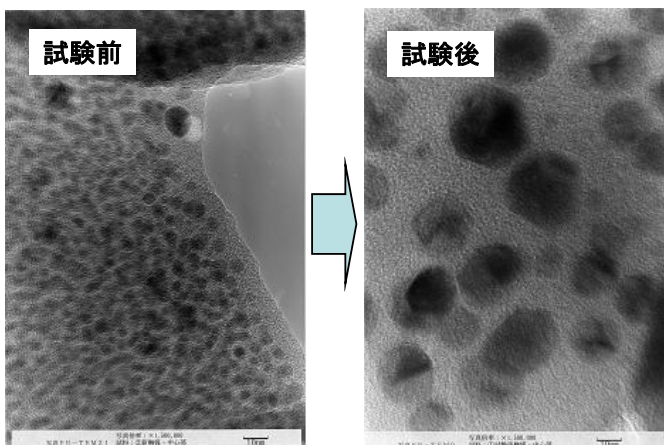


実廃水では150時間程度から徐々に活性化が低下した。

➡ 300時間で炭素転化率0.75

## <問題点の整理>

### 実廃水における活性劣化原因の検討



試験前後の触媒変化

分析項目		新	試験後
重量	g	1.06	1.07
比表面積	m <sup>2</sup> /g	164	238
細孔容積	cc/g	0.446	0.525
Ni表面積	m <sup>2</sup> /g	10.8	1.39

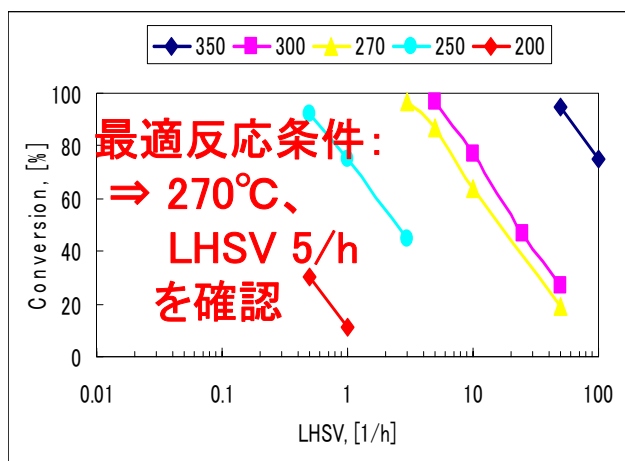
Ni粒子径の拡大→**Niのシンタリング**

### 今後の課題

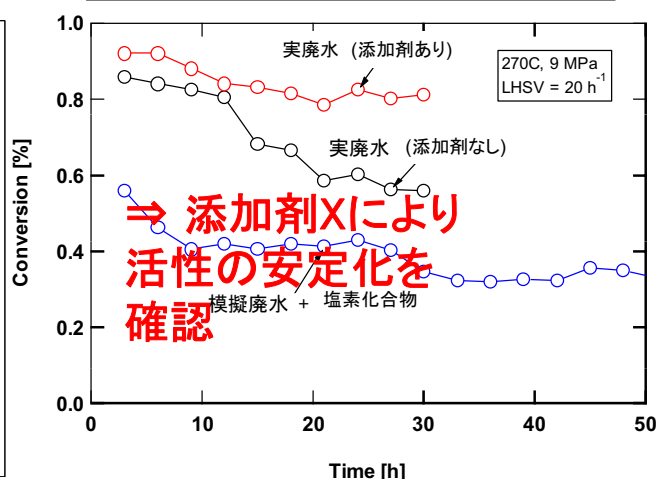
- 実廃水における触媒耐久性の向上…触媒毒成分の明確化
- 設備コストの低減化…反応条件の低温・低圧化
- 触媒の大量生産技術…パイロットプラントでのテスト

## <フェーズIIの主な研究成果①>

### 水熱ガス化条件の低温・低圧化



### 実廃水中の触媒毒性分の無毒化

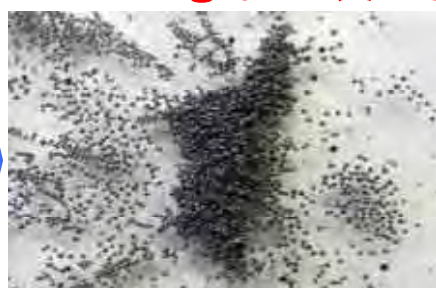


### 触媒の大量生産の検討

⇒ 0.5kg/回の製造を確認



バッチ式ロータリーキルン



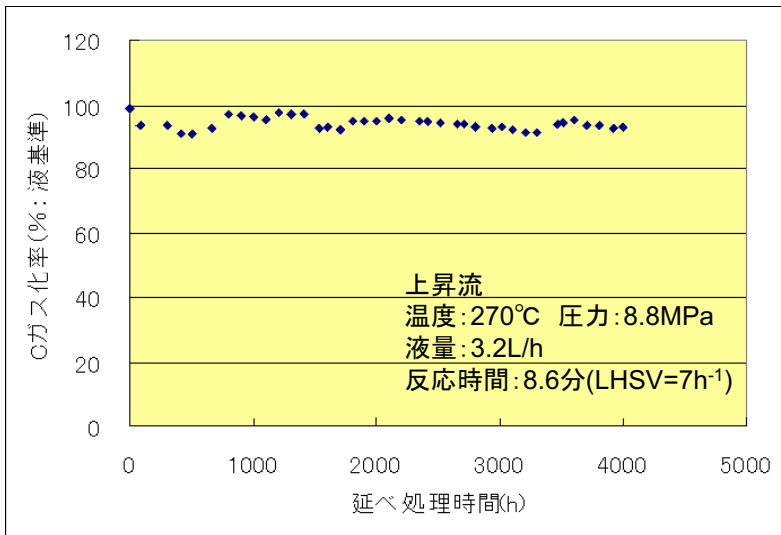
ニッケル炭素触媒



造粒Ni/C触媒

## <フェーズⅡの主な研究成果②> ベンチスケール耐久性確認実験 ～触媒毒対策～

実廃水+添加剤Xで処理



数～10L/hスケール  
(ラボの数十～100倍)

反応器  
内径: 21mm  
長さ: 2000mm  
触媒: 715g/0.65L

触媒交換なしで4000時間処理(Cガス化率90%以上)を達成!

発生ガス:  
CH<sub>4</sub>  
H<sub>2</sub>  
CO<sub>2</sub> **液中溶解**

## <学術的実績>

	特許	論文	口頭発表	総説・解説
平成14年度	0	0	3	0
平成15年度	0	3	5	1
平成16年度	0	4	8	0
平成17年度	7	1	5	0
平成18年度	2	2	6	0
平成19年度	0	3	5	0
合計	9	13	32	1

## ○サブテーマ1-2

### 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース

#### <研究の意義>

プラスチック成形に使われてきたオゾン破壊係数の大きい有機溶媒に代わる溶媒・可塑剤として、安価で安全なCO<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>を使って、プラスチックの3R(Reuse, Reduce, Recycle)を果たすだけでなく、プラスチック製品に新たな機能・付加価値を付与する技術を開発し、高分子固体(プラスチック)のシーケンシャル・ユースに貢献する。

#### <目的>

プラスチックを混ぜる、覆う、構造を変化させる、の3つの基本技術と亜臨界・超臨界のCO<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>がもたらす高分子物性の制御技術を融合し、高分子固体のシーケンシャル・ユースに貢献できる低環境負荷成形加工技術を開発することを目的とした。

#### <新規性>

新規機能を発現する材料を反応により作るのではなく、ポリマー+CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>系の物質移動・物性制御の特徴を活かしたプロセス技術でもって、2次利用も含めた既存のプラスチックに機能を付加することは、シーケンシャル・ユースできる新機能製品を生み出し、それらを実用化するために開発されたプロセス技術であり、他に類を見ないものである。

#### <得られた成果>

##### 「フェーズⅠ」

- CO<sub>2</sub>の溶解度の異なる2種類のプラスチックのブレンドを微細に発泡させることにより(微細発泡法)、新規な構造(たとえば連続孔構造)をもつ発泡体を作製した。
- CO<sub>2</sub>の可塑化効果を利用して、プラスチック表面に親水性あるいは導電性をもたせる表面改質法を開発した。
- 改良した高压セルを用いて、CO<sub>2</sub>あるいはN<sub>2</sub>加圧下におけるプラスチックの線形粘弾性を世界で初めて測定し、それらのデータ・ベース作成を開始した。
- 従来は廃棄処分されていたフッ素樹脂の加工屑材、加工端材を有効にリサイクルする技術を確認し、経済性の評価からも実用化技術であることを確認した。
- 架橋ポリエチレンを粉砕し、熱融着させ親油性多孔質フロートを作る手法を草案した。

##### 「フェーズⅡ」

- あらかじめCO<sub>2</sub>を含浸させたプラスチック・ペレットを用いて、光学部品等の薄肉製品を高精度で射出成形できる技術を確認した。種々の物性評価や経時変化についても詳細に検討し、既存設備が使える経済性にも優れた実用化技術であることを確認した。
- CO<sub>2</sub>を含浸させたプラスチック板にレーザー光を照射して局所的に発泡させることにより、任意の文字や図形をプラスチック表面にマーキングする技術を開発した。この新規技術は多方面への応用が期待できる実用性の高い要素技術である。

#### <今後の展開>

フッ素樹脂のリサイクルについては、実用化技術は完成し、経済的にも成り立つと見込めるので、スターライト工業㈱において事業化の検討を継続する。

CO<sub>2</sub>含浸ペレット射出成形法については実用化技術の検討がほぼ終了し、新生化学工業(株)が研究リーダーの指導と県工業技術総合センターの支援のもとで事業化への可能性検討を継続する。また、レーザー照射による局部発泡印字法についても新生化学工業㈱がコア研究室の機器を利用して引き続き事業化検討を進める。

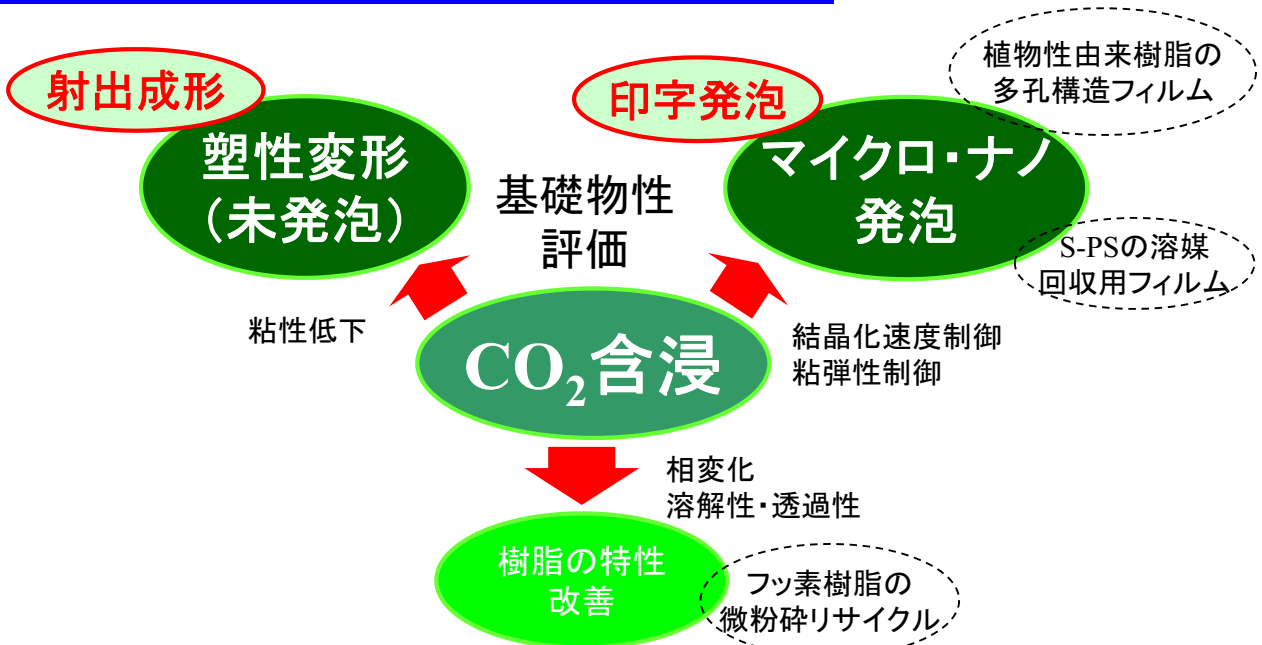




研究テーマ: 1-2 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース

研究リーダー 大嶋 正裕(京都大学大学院工学研究科)

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を中心にした新機能付加・再生



共同研究機関：京都大学、龍谷大学、新生化学工業、スターライト工業、工業技術総合センター

サブテーマ: 1-2 研究リーダー: 大嶋 正裕(京都大学大学院工学研究科教授)

<研究内容の推移>

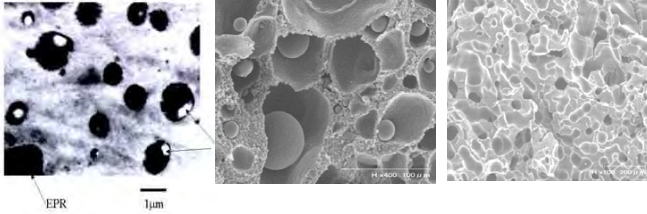
検討項目	フェーズ I	フェーズ II
CO <sub>2</sub> 含浸による低環境負荷新規加工成形技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎物性データベース化</li> <li>表面改質法</li> <li>修飾法</li> <li>ナノ・マイクロブレンディング</li> <li>低温塑性加工</li> <li>微細発泡加工</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>基礎物性データベース化</li> <li>低温塑性加工(可塑化効果)</li> <li>微細発泡加工(発泡印字)</li> </ul>
リサイクル成形加工技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃フッ素樹脂のマイクロ・パウダー化</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃フッ素樹脂のマイクロ・パウダー化</li> </ul>

・ポンベ圧含浸で効果あり!  
・リサイクル技術のコスト問題

フェーズ I 技術の実用性検討

## <フェーズ I の研究成果①>

さまざまな形状の発泡体を  
樹脂とCO<sub>2</sub>の物性から予測し創製



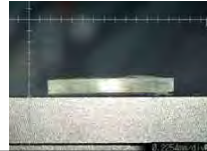
特定個所(黒いところ)だけに気泡をもつ構造

気泡の中に粒子を抱いた構造

気泡同士が繋がった連続的な多孔構造

特願2004-091078  
樹脂発泡成形体製造方法  
特願2004-088728  
連続孔樹脂構造体製造方法

CO<sub>2</sub>の可塑化効果による新しい表面修飾の原理の発見

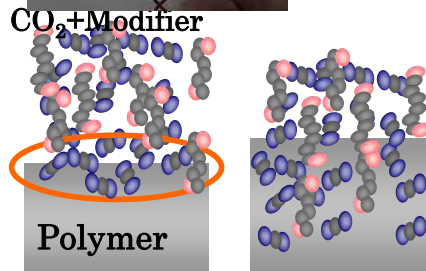


水にぬれる  
ポリスチレン(PS)

特願2004-088727  
樹脂成形体表面改質方法



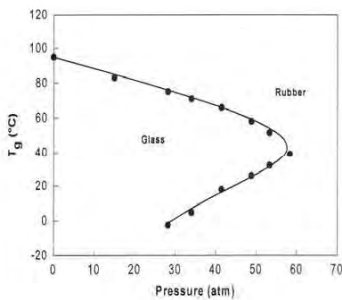
カーボンナノチューブを注入したPS



特願2004-191605  
導電性樹脂成形体とその製造方法

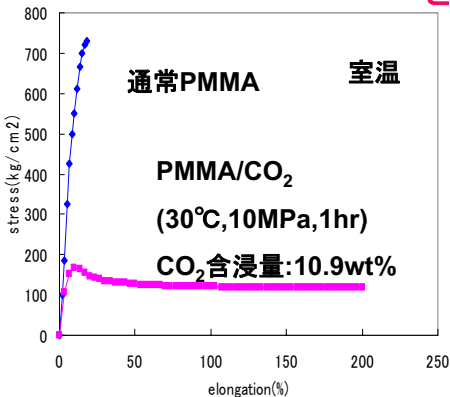
## <フェーズ I の研究成果②>

CO<sub>2</sub>含浸(溶解)による  
可塑化効果



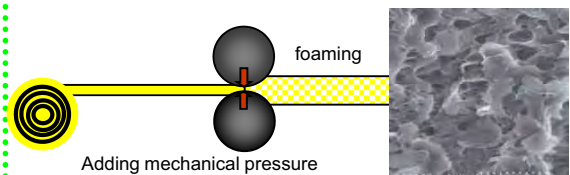
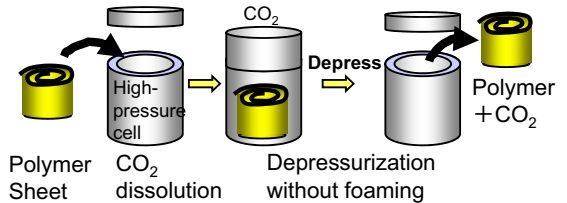
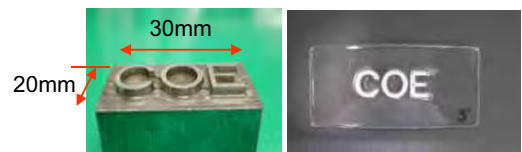
室温付近でRubber状態にできる。

2~3倍延伸可  
室温、非加熱で  
塑性変形可能  
を確認



引張り試験の結果

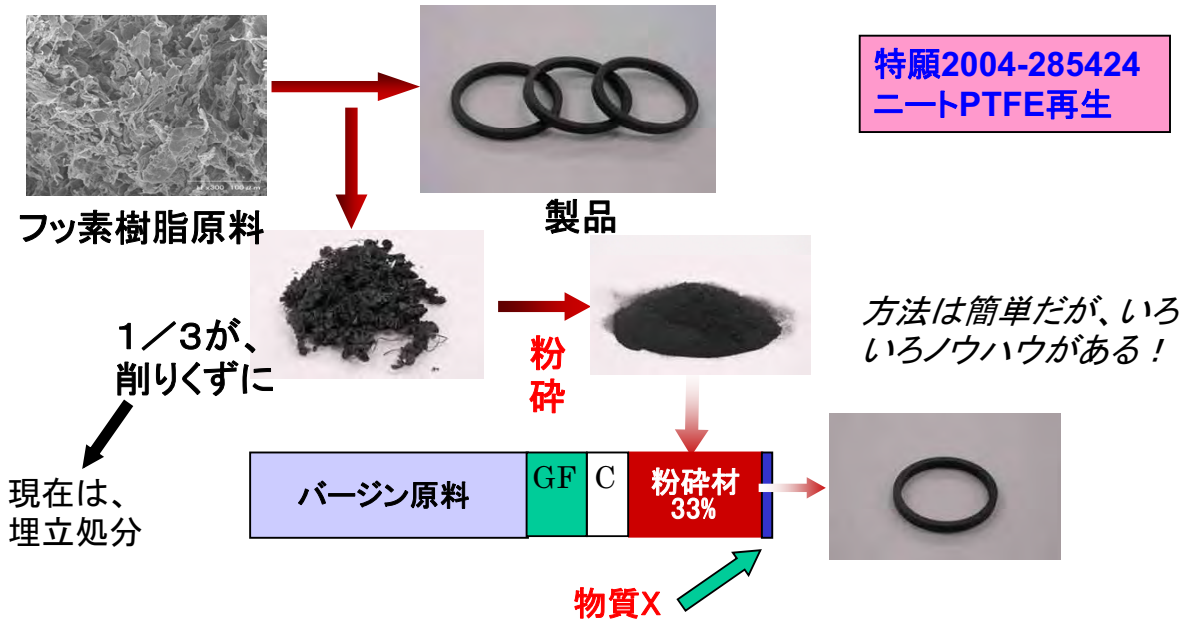
新しい応力印加型の  
発泡成形法の提案



特願2004-189963  
樹脂成形体製造方法

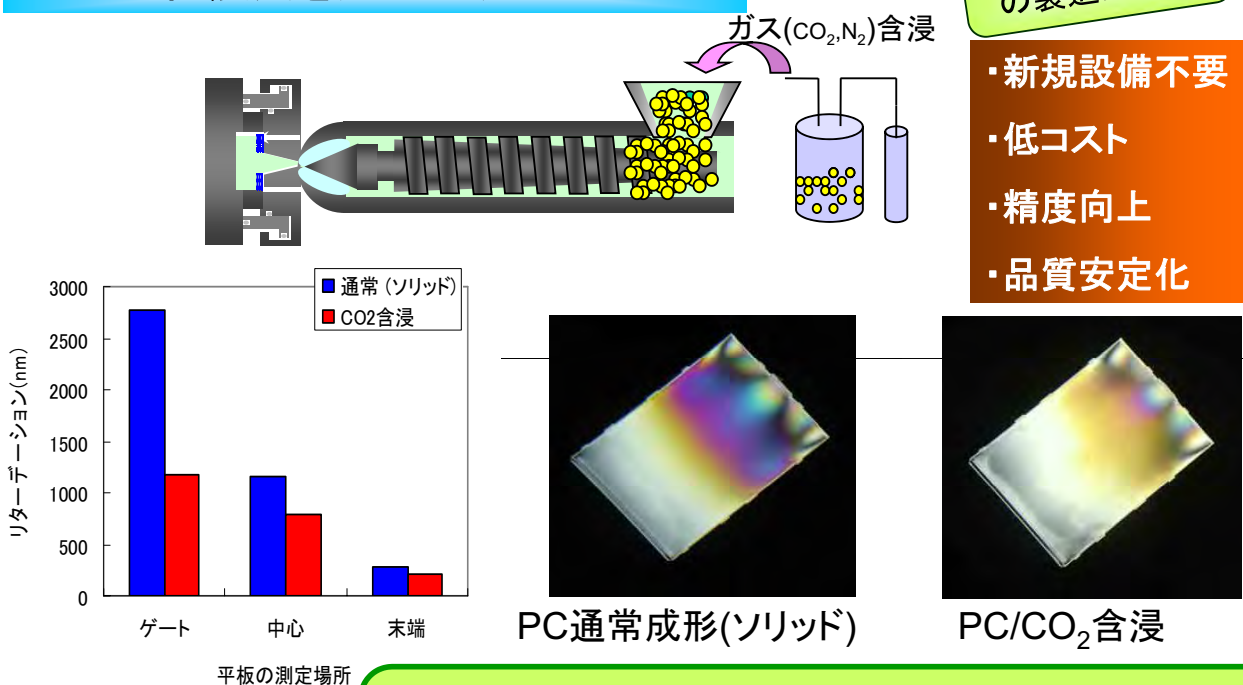
## <フェーズIIの研究成果①>

### フッ素樹脂(PTFE)のリサイクルプロセス技術



## <フェーズIIの主な研究成果①>

### ペレット含浸法を用いた成形プロセス



- 利点1. 可塑化(粘度低下)を利用し樹脂の流動性向上
- 利点2. 充填射出圧力と金型末端部の圧力損失を低下
- 利点3. 成形品内の配向度差、残留歪(応力)を低下

## <フェーズIIの主な研究成果②>

### ガス含浸による成形品への応用 ～発泡印字加工～



レーザー装置全体図



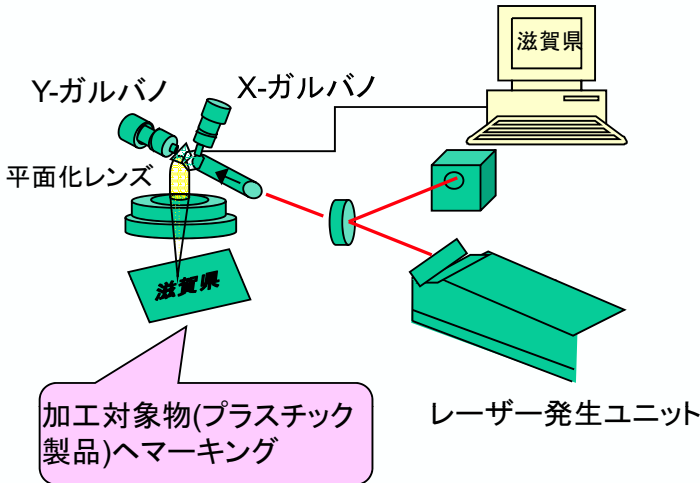
アクリル(クリア)



アクリル(ブルー)



アクリル(ブラック)



CO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>含浸プラスチックを利用することにより、

- ・高いコントラストを有し、視認性に優れたマーキング(印字発泡印刷)が可能
- ・低いレーザー出力(エネルギー)でマーキングが可能
- ・結晶性、非晶性に拘わらず全ての熱可塑性樹脂にマーキングが可能

## <学術的実績>

	特許	論文	口頭発表	総説・解説
平成14年度	0	2	0	0
平成15年度	4	4	14	3
平成16年度	4	1	23	2
平成17年度	4	1	17	2
平成18年度	4	2	10	2
平成19年度	1	2	13	3
合計	17	12	77	12

## ○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

#### <研究の意義>

工場廃水中の無機イオン、リン、硝酸性窒素などに関して、有価物回収、有価物への変換、水を無害化する新規技術を開発し、希少資源のリサイクル、高機能製品の製造と同時に滋賀県の最重要資源である水を安全にシーケンシャル・ユースできることである。

#### <目的>

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を確立する。

- 1) 鉄を含む廃液から高細孔容積、水素結合分布制御された FeOOH としてシーケンシャル・ユースする技術と、排水中のリン、フッ素などを高効率で回収する方法の開発
- 2) 廃プラスチックを原料とする浄水処理用の中空糸膜を製造する技術の開発、無機多孔質材料と廃棄中間膜から多機能な有機-無機ハイブリッド膜を製造する技術の開発

#### <新規性>

無機イオン廃液からの環境浄化剤に関しては、析出・乾燥条件から FeOOH の構造を制御し、均一細孔と水素結合を多量に生成させる点に新規性を有している。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  $N_2$  として除去する点は他に類を見ないものである。一方、多孔質無機材料からのハイブリッド分離膜の製造に関しては、混合高分子を同時に熱誘起相分離させる点、透過速度、接着性、形状記憶性を発現させる新手法を開発している点で新規性、独創性を有する。

#### <得られた成果>

##### 「フェーズⅠ」

- 塩化第二鉄から従来のほぼ 20 倍の細孔表面積をもつ新規吸着材である多孔質水酸化鉄を製造する技術を開発した。
- 本新規吸着材が 2 種類の吸着サイトを有することを実証し、この特性によりリン、フッ素など種々の無機イオンを、幅広い濃度範囲で吸脱着し得ることを確認した。
- 廃中間膜から種々の物性を有する分離膜の製造に成功し、さらに優れた特性をもつ有機/無機ハイブリッド膜を開発した。

##### 「フェーズⅡ」

- 吸着、脱着、再生を 1 サイクルとして数十サイクルの繰り返し実験を行い、この多孔質水酸化鉄が十分な耐久性を有することを確認した。
- 試験プラントを製作して、2 つの工場の実排水からリン酸とフッ素を高純度で回収することに成功し、資源回収型排水処理技術として実用水準にあることを証明した。
- 容量 4 トンの反応槽を備えた多孔質水酸化鉄の製造装置を製作し、100Kg 単位で安定的に生産できる技術を確立した。

#### <今後の展開>

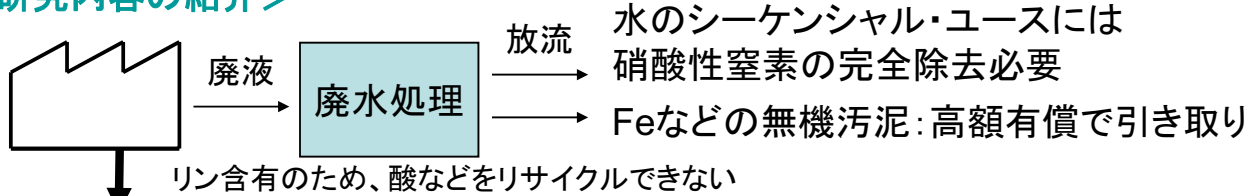
多孔質水酸化鉄による排水中の陰イオン物質の除去と再資源化に関しては、工場からの実排水を対象とした現地試験によって技術の実用性を確認し、また経済的にも成り立つと見込めるので、研究リーダーの指導と県工技センターの支援のもと、高橋金属(株)と日本パーカラizing(株)が事業化に向けての共同研究を継続する。また水処理大手〇社が実用化可能性試験を実施中で、結果が良好ならば、実用化検討へ移行する。



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

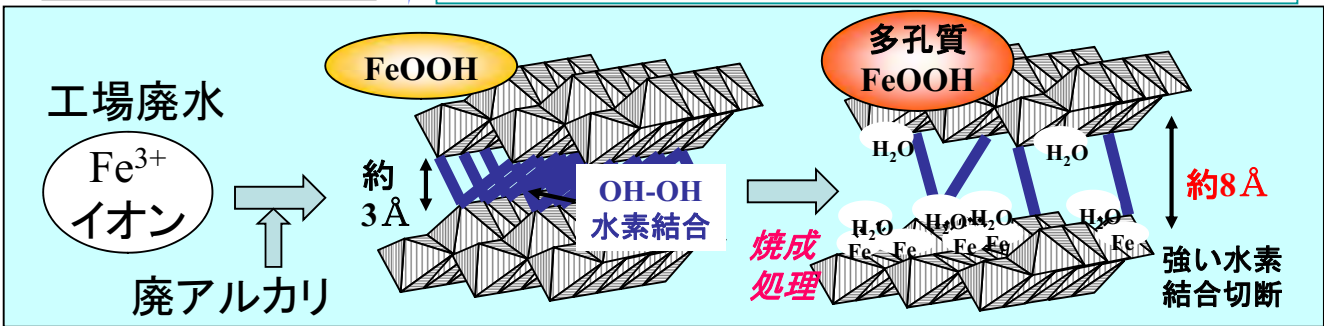
研究リーダー 前一廣(京都大学大学院工学研究科)

<研究内容の紹介>



新規シーケンシャル・ユース技術の開発

- ・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%回収して再利用!!!
- ・安全な水の確保による琵琶湖環境保護!!!



共同研究機関: 京都大学、神戸大学、高橋金属、ゴーシュー、JEFケミカル、新日本製鐵、日本パーライジング、日東電工、積水化学工業

サブテーマ: 1-3 研究リーダー: 前一廣(京都大学大学院工学研究科教授)

<研究内容の推移>

検討項目	フェーズ I	フェーズ II
吸着材製造方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基礎調製条件</li> <li>・基礎物性評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・大量製造方法</li> </ul>
吸着材の実用性確認	<ul style="list-style-type: none"> <li>・各種陰イオンの吸着量把握</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実排水での確認</li> <li>・回収物純度評価</li> <li>・吸着材寿命確認</li> </ul>
有機-無機ハイブリッド分離膜	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基礎調製条件</li> <li>・基礎物性評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・廃棄物からの調製</li> <li>・実河川水の浄化</li> </ul>

- ・実排水での確認
- ・吸着材大量製造の確認

フェーズ I での  
問題点对応  
(特に、実排水での検討)

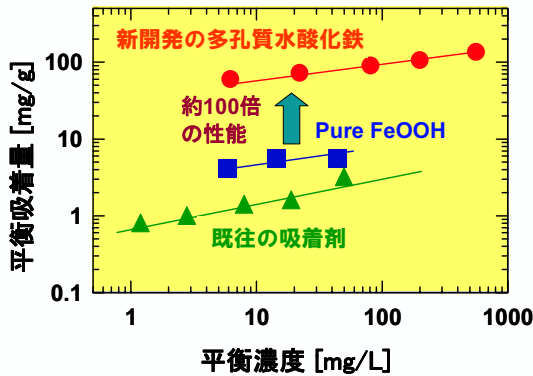
## <フェーズ I の研究成果①>

### 多孔質FeOOH吸着材の開発と各種吸着性能



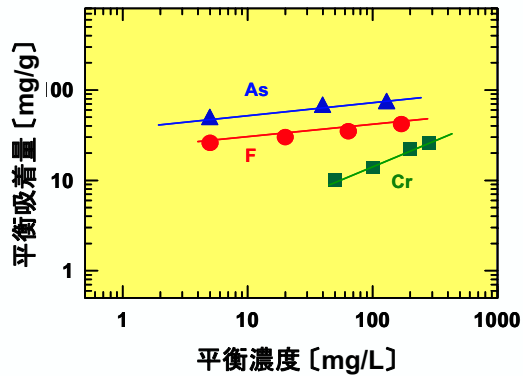
- みかけの密度 1.3~1.6g/cm<sup>3</sup>
- 破壊強度 2MPa(参考 フェライト 1.3MPa)
- 形状 不定形
- 粒子径 0.1~5mm フルイ試験
- 比表面積 200~300m<sup>2</sup>/g (参考α-FeOOH 10m<sup>2</sup>/g)
- 細孔半径 0.3~40nm
- 吸着物質 アニオン(陰イオン)系物質  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等

#### <リン酸イオンの吸着性能>



リン酸イオン吸着性能は、従来の吸着材の約100倍

#### <各種イオンの吸着性能>



フッ素、砒素、クロムイオンの吸着容量も大きい  
特に、フッ素イオン吸着は注目！！

## <フェーズ I の研究成果②>

### ハイブリッド分離膜の製造と環境浄化技術への適用

**熱誘起相分離法(TIPS法)による新規多孔膜の創製**

・廃高分子  
・無機-有機  
ハイブリッド材料

**TIPS法**

**中空糸膜作製**

**水環境浄化技術**

**新規な中空糸膜**

200nm以下の孔の表面が緻密で中が多孔質の中空糸膜を製造

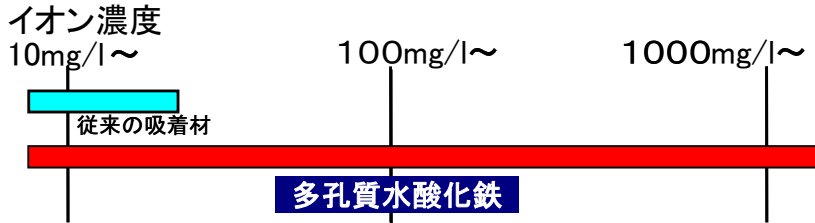
**特願2004-233394  
中空糸多孔質膜製造方法**

## <フェーズⅡの主な研究成果①>

### 多孔質FeOOH吸着材の特徴

#### (従来の吸着材にない利点)

(1) 低濃度から高濃度まで、広い濃度範囲で使える



(2) 吸着サイトが2種類あるので、リンとフッ素を同時に吸着できる

(3) 鉄が原料なので安価

実用性評価へ

### 実験装置の製作



## <フェーズⅡの主な研究成果②>

### 現場試験による実用性の確認

#### ◆ M社(リン回収)(7ヶ月間)

M社での現場試験

風景

(平成17年12月  
~18年6月)



7ヶ月間の内、5ヵ月近くは  
試行錯誤の連続であった!

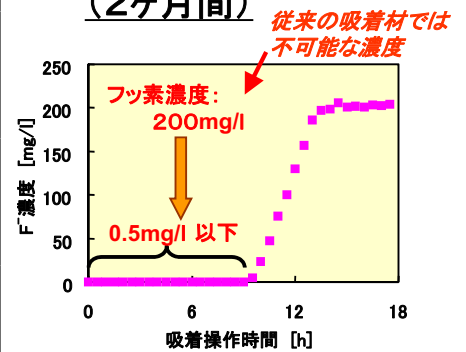
リン、Zn、NO<sub>3</sub>など  
を含む排水から回収  
したリン酸ナトリウム



品質: 工業原料レベル

#### ◆ N社(フッ素回収)

(2ヶ月間)



回収した  
フッ化ナトリウム



<フェーズIIの主な研究成果③>

多孔質FeOOH吸着材の大量生産技術の開発

ドラム缶  
スケール  
の試作  
(5kg)



反応槽  
(200L)



ろ過(脱水)



温風乾燥



脱水後の水酸化鉄



乾燥後の水酸化鉄



完成品

大量製造  
スケール  
の試作  
(100kg)



反応槽(4m<sup>3</sup>)



脱水機  
(フィルタープレス)

<学術的実績>

	特許	論文	口頭発表	総説・解説
平成14年度	—	—	—	—
平成15年度	0	—	—	—
平成16年度	6	10	35	0
平成17年度	3	8	26	0
平成18年度	0	4	12	0
平成19年度	0	9	10	0
合計	9	31	83	0

D社とF社が事業化を検討 G社が実用化FSを実施

8月からコア研究室のテストプラントを使用し、F社が研究所と工場での模擬試験実施

## ○サブテーマ2

### 有害物質捕集高分子の開発

#### <研究の意義>

有害物質を捕集するために、従来は凝集剤を用いた沈殿法、吸着剤を用いたカラム法、など、専用設備の設置が必要な除去方法を使用してきた。そこで、新しいシーケンシャル・ユース型の手法として、簡易設備で迅速かつ選択的な有害物質ないし有用物質捕集できる高分子材料を開発する。

#### <目的>

我々は従来の材料や手法を応用するのではなく、新しい刺激応答性材料や選択的捕集用材料の設計・合成から着手し、まずその方法論を確立する。さらに、それらを用いた新しいシーケンシャル・ユース型の有害・有用物質捕集の手法を開発し、実用化技術への展開を計る。

#### <新規性>

従来の高分子合成法と異なり、添加塩基型リビングカチオン重合という当研究室オリジナルな手法により、従来難しいとされていた形(構造)や長さ(分子量)の制御された新規ポリマーの合成を検討している点で新規性を有している。さらに環境に負荷の小さな触媒系や高速で大量合成可能な系も新しく見いだした。形や長さを制御した高分子は、高感度な刺激応答性を示し、ゲル化や自己組織化も可能となるという点でも新規性を有している。

#### <得られた成果>

##### 「フェーズⅠ」

- 形や長さの制御された多種類のブロックポリマーや星型ポリマーを選択的に合成できる方法を開発した。これらの手法を用い、刺激応答性ポリマーの設計と合成を行い、温度、pH、光、化合物添加など、様々な外部刺激に極めて敏感に応答する系を見いだした。
- 合成したポリマーの刺激応答性を利用して、排水中の金属イオンや環境ホルモンを任意に捕集、放出できることをラボレベルで確認した。
- ポリマーを大量合成するための高速重合法の検討を行い、従来の系より千倍から十万倍速い重合系を開発することに成功した。
- 排水中の種々の金属イオンを捕集し、pH変化によって放出させることのできる新規のブレンドポリマー繊維を開発した。

##### 「フェーズⅡ」

- フェーズⅠのブレンドポリマー繊維に関して、特に、実用化を目的として、ブレンドポリマー単繊維やブレンドポリマーのコーティング糸の試作を行った。
- 試験プラントを製作し、上記ブレンドポリマー繊維を充填して模擬排水中の金イオンを捕集、放出する試験を繰り返し行い、ラボ実験と同じ性能を示すことを確認した。
- 半導体工場の金メッキ工程から出る実排水を使用して上記と同様の試験を行い、実用化できる技術であることを確認した。
- ブロックコポリマーなどの製造において、工業化する際に重要と考えられる、環境への負荷の小さな触媒系の開発を行い、リユース可能な金属酸化物触媒系を開発した。

#### <今後の展開>

ブレンドポリマー繊維による排水中の金属イオンの除去と再資源化のテーマについては、滋賀県東北部工業技術センターが貴金属リサイクル大手A社と共同で、金メッキ排水からの金イオンの回収を目的とした実用化研究を実施する。



## サブテーマ：2 有害物質捕集高分子の開発

研究リーダー 青島 貞人(大阪大学大学院理学研究科)

### <研究内容の紹介>

従来

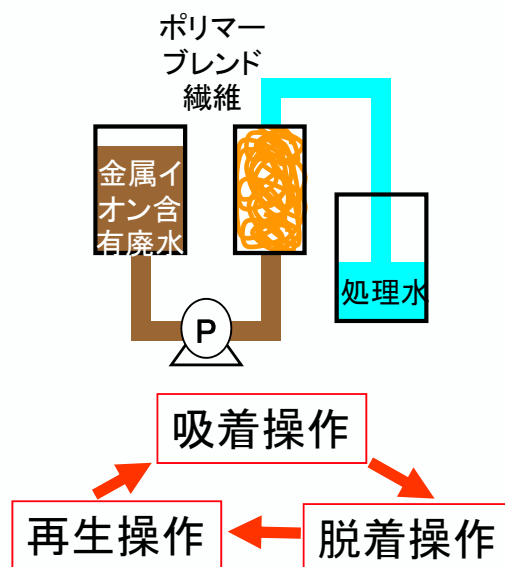
(凝集剤を用いた沈殿法  
吸着剤を用いたカラム法)

専用の設備が必要  
迅速かつ簡便な捕集・脱着が困難

- ・ 再利用(シーケンシャル・ユース)
- ・ 極微量含まれる貴金属、環境ホルモン、重金属の捕集・脱着

- (1) 有害物質捕集システムの構築
- (2) 種々の刺激応答性ポリマーを新規に設計・合成

共同研究機関：大阪大学、滋賀県立大学、福井大学、大阪府立大学、積水化学工業、東洋紡績、東北部工業技術センター



サブテーマ：2 研究リーダー：青島 貞人(大阪大学大学院理学研究科教授)

### <研究内容の推移>

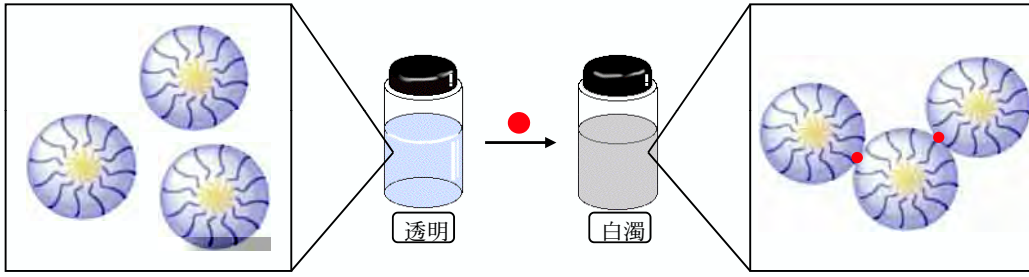
検討項目	フェーズ I	フェーズ II
吸着材製造方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 刺激応答性ポリマーの基礎調製方法</li> <li>・ 吸着性能評価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 特性向上</li> <li>・ 大量製造方法</li> <li>・ 環境への負荷の小さな製造法開発</li> </ul>
吸着材の実用性の確認	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 陽イオン吸着条件</li> <li>・ ゲル、繊維化検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 実排水での確認</li> <li>・ 繰返し使用性評価</li> </ul>

- ・ 吸着材大量製造の確認
- ・ 実排水での効果確認

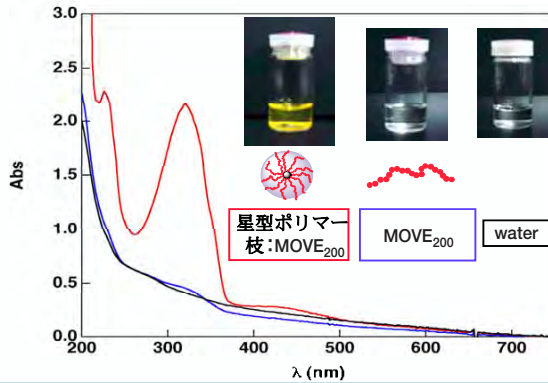
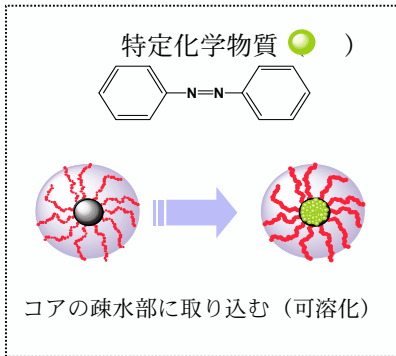
フェーズ I での  
問題点对応  
(特に、実排水での  
検討)

## <フェーズ I の研究成果①>

### 機能-(1) 有害物質捕集又は分析システム



大きさの揃ったミセルを用いると微量のイオンに**高感度に応答**



星型ポリマー1分子で **数10~400 個**のアゾベンゼンを捕捉可能

## <フェーズ I の研究成果②>

### 機能-(2) 感熱応答性ゲル化を利用した水系からの金属捕集



非常に単純な手順で可能!

混合 → 静置 → 冷却 → 分離

40°C

20°C

特願2004-038074  
温度応答性  
ポリペプチド

#### 1. 金微粒子の濃縮捕集

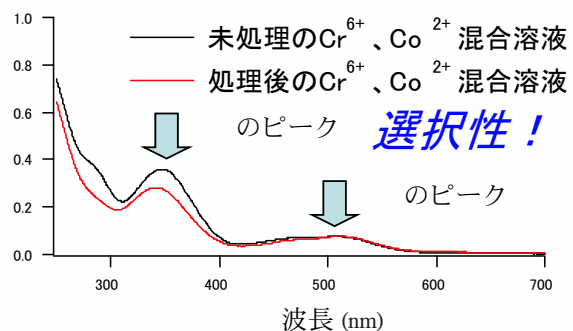
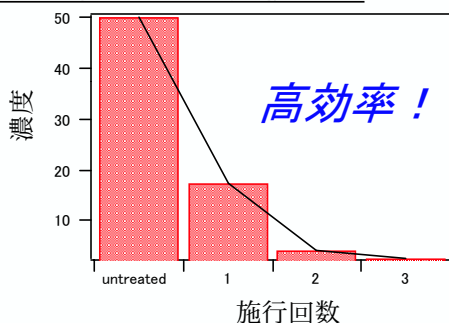


金微粒子/水

高分子ゲル投入

金微粒子の濃縮捕集

#### 2. 有害金属イオンの選択除去



## <フェーズⅡの主な研究成果①>

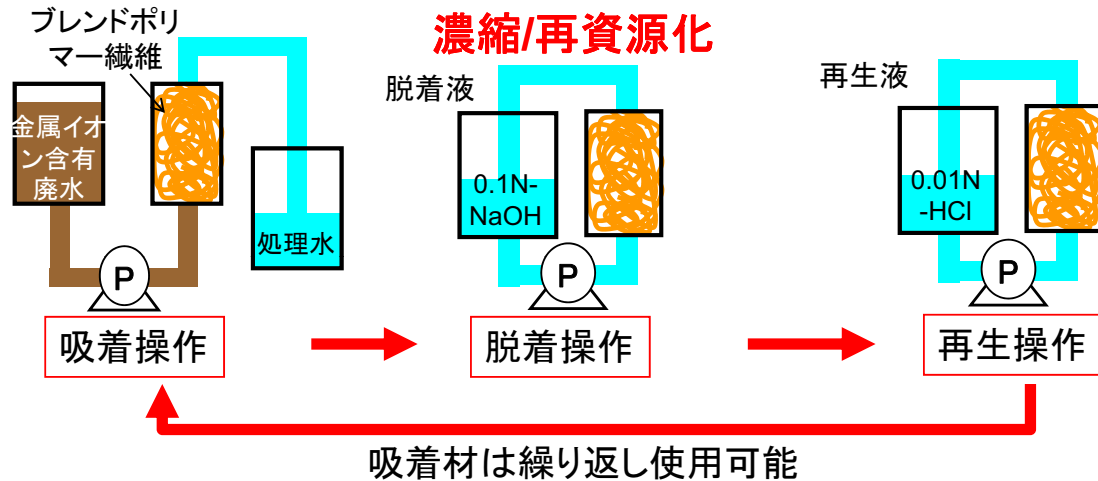
### ブレンドポリマー繊維の開発



親水性ポリマーの内部に、アミン系ポリマーを高分散し、金属イオン吸着能を持つブレンドポリマー吸着材を作製した。

### 金属イオン吸着・回収の検討

水溶液と接触させることにより液中の目的物質を容易に吸着可能



## <フェーズⅡの主な研究成果②>

### 実用化検討



ブレンドポリマー繊維

ブレンドポリマー繊維をカラムに充填し、金イオン含有液を通液した。

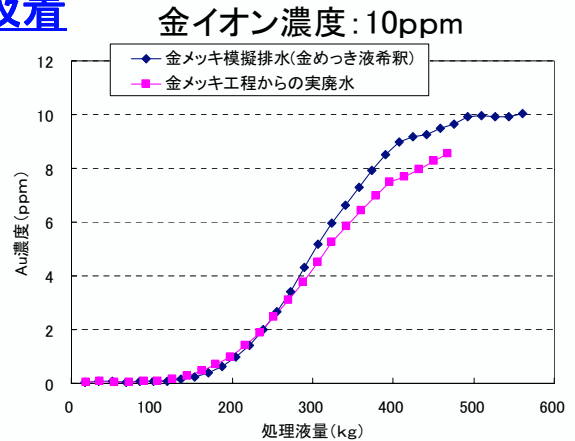


捕集・回収実験装置

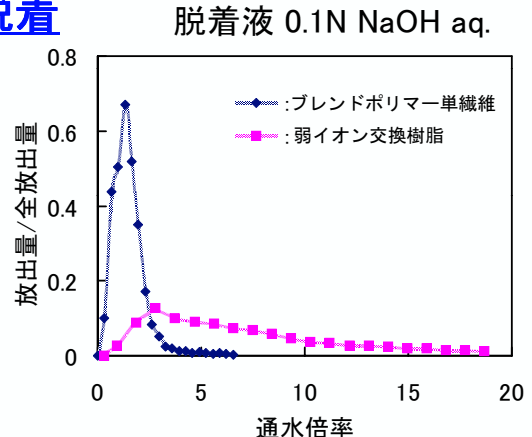
#### 特長

- (1) Au、Pt、Ag、Pd、Cu等金属イオン捕集可能
- (2) pH操作で捕集した金属イオンの放出が容易 (イオン交換樹脂にない機能)
- (3) 汎用ポリマーが原料なので安価

### 吸着



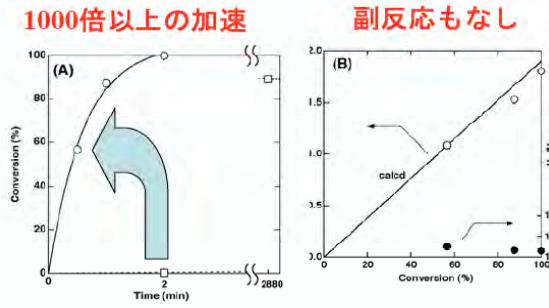
### 脱着



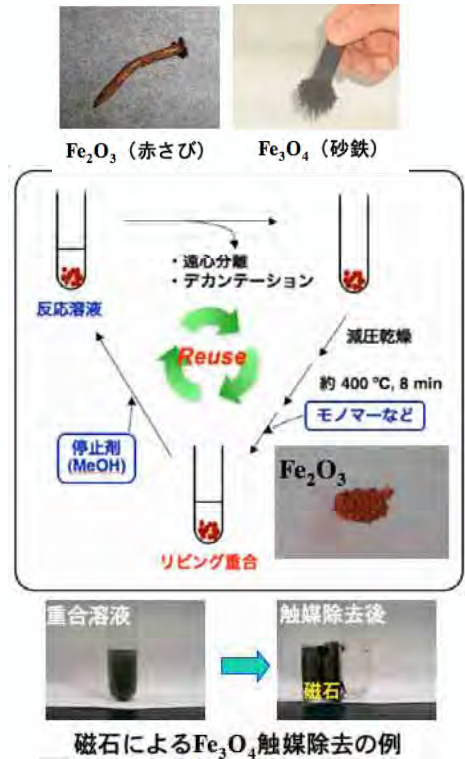
## <フェーズⅡの主な研究成果③>

### 次世代の高分子材料創製のための技術

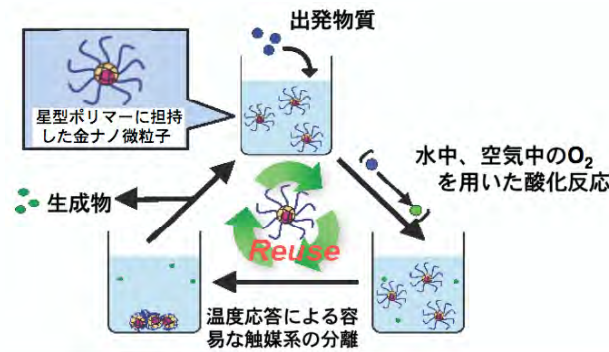
#### ・大量合成を目指した超高速製造法



#### ・環境への負荷の小さな製造方法



#### ・リユース可能な金ナノ微粒子触媒



## <学術的実績>

	特許	論文	口頭発表	総説・解説
平成14年度	0	1	5	0
平成15年度	3	5	51	5
平成16年度	2	15	56	6
平成17年度	5	12	91	6
平成18年度	5	13	67	4
平成19年度	0	5	42	1
合計	15	51	312	22

## ○サブテーマ3-1

### シーケンシャル・ユース・システム構築法の開発

#### <研究の意義>

シーケンシャル・ユース・システムを実現するためには、様々な利用可能な要素技術の中から最適なものを組合せて利用することを前提として、未利用の廃棄物や廃熱を利用する価値があるか否かを判断し、利用する価値があるのであればその利用法を提示するシステムが不可欠である。

#### <目的>

本サブテーマでは、工場の様々な工程から排出される廃棄物や廃熱を対象に、利用可能な要素技術を全て考慮して、どのようなプロセスを構成することが最も望ましいかをシステムティックに提示する手法の開発をめざす。また、各要素技術の入出力物質の評価と要素技術実行に必要なエネルギーに関する情報から、シーケンシャル・ユースの要素技術を、環境負荷低減という観点から評価する手法を開発することを目的とする。

#### <新規性>

本研究では、廃棄物・廃熱利用プロセスを構築する問題を、プロセス合成の最適化問題としてとらえ、利用可能な様々な要素技術とその利用結果である製品(あるいは安定な廃棄物)の組合せの中から、最適なものを選択するシステムの構築を目指している。この点が、従来経験的に行われてきた廃棄物処理プロセスの構築問題に対する考え方との大きな相違点である。また、熱と物質を同時に考慮して合成問題を扱っている点も、従来にない本研究の新規な点である。

#### <得られた成果>

##### 「フェーズⅠ」

- 工場から出る廃棄物・廃熱シーケンスの合成問題を、スーパーストラクチャー(可能な全ての構造を含むプロセス構造)モデルを用いた数理計画問題として定式化するために必要な要素技術と流れの混合・分配過程のモデル化を行い、以下の結果を得た。
  - ・従来非線形項を含む式で表現せざるを得なかった流れの分岐を、非常に少ない0-1変数を利用して線形で表現できることを明らかにした。
  - ・従来同時に扱えなかった廃棄物と廃熱流れを含むシーケンスの合成を、1つの問題として同時に扱うことのできるモデルを開発した。

##### 「フェーズⅡ」

- 様々な形式で定式化された問題に対して、最適解導出時間を比較しよりよい定式化法を選択するとともに、解法の改善を行い、大規模な問題での最適解導出時間を短縮した。
- シーケンシャル・ユース・システム構成を提示するプロトタイプソフトウェアを開発した。
- 電子部品工場排水処理プロセスを対象とし、開発システムの有効性を検証した。
- 今後開発すべき要素技術を提示し探索できるための機能をソフトウェアに追加した。

#### <今後の展開>

(独)産業技術総合研究所等が参加する産官学共同研究プロジェクト「コプロダクション設計手法開発と設計支援ツールの研究開発」に当サブテーマの雇用研究員が移籍し、本研究事業の成果をコプロダクション(物質・熱併産システム)の設計手法に応用展開する。

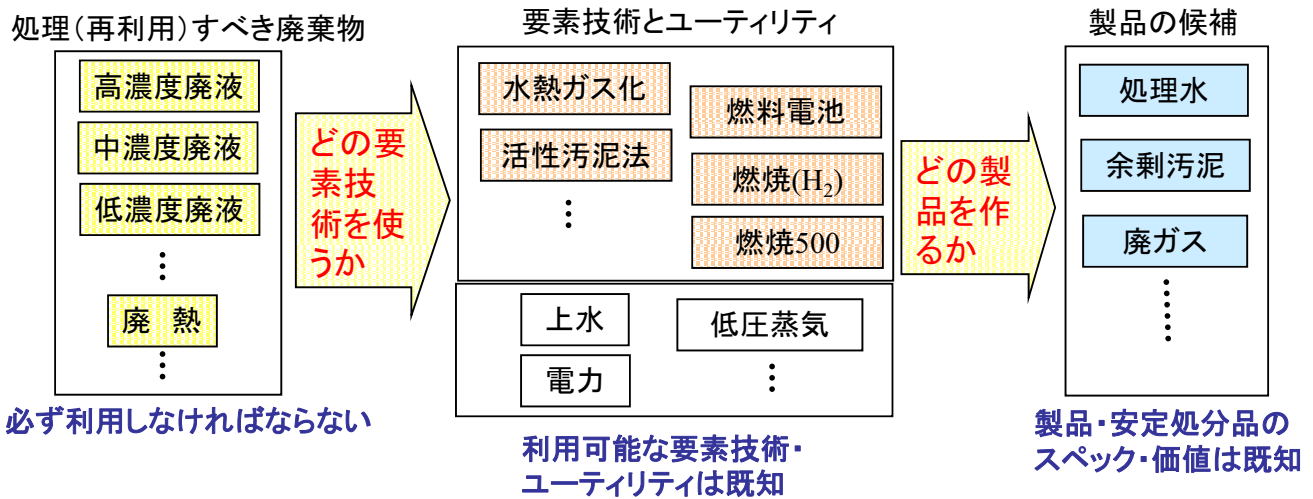


サブテーマ: 3-1 シーケンシャル・ユース・システム構築法の開発

研究リーダー 長谷部 伸治(京都大学大学院工学研究科)

<研究内容の紹介>

廃棄物や廃熱を有効利用できる様々な要素技術の中から、どの要素技術を使って、何を生産すべきかをシステムティックに導出する手法を開発



共同研究機関：京都大学、関西日本電気、積水化学工業

サブテーマ: 3-1 研究リーダー: 長谷部 伸治(京都大学大学院工学研究科教授)

<研究内容の推移>

検討項目	フェーズ I	フェーズ II
解法の定式化	<ul style="list-style-type: none"> <li>・スーパーストラクチャー・モデルの妥当性評価</li> <li>・解法時間短縮(1)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・大規模問題対応</li> <li>・解法時間短縮(2)</li> </ul>
ソフトウェア作成	<ul style="list-style-type: none"> <li>・市販ソフト上での解法検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フリーウェア上での解法確認</li> <li>・他者利便性評価</li> <li>・実工場の排水工程で適用評価</li> </ul>

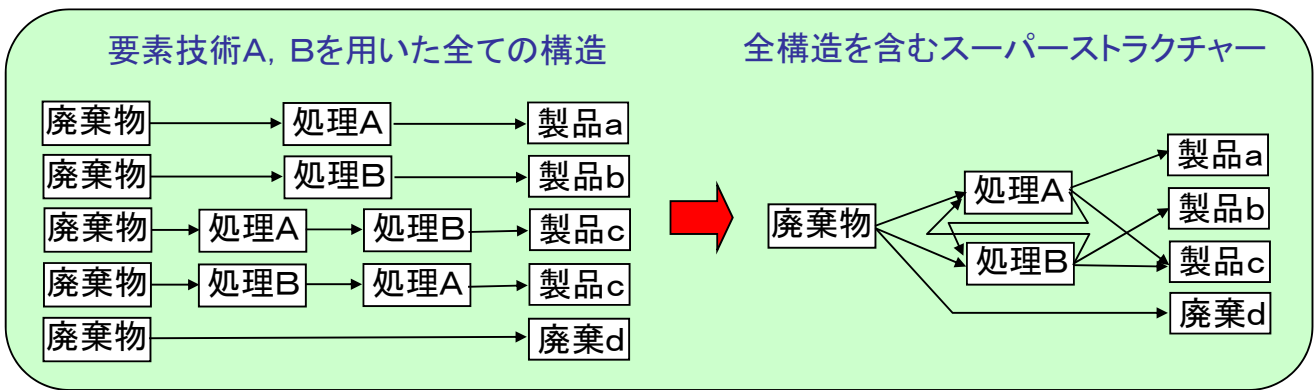
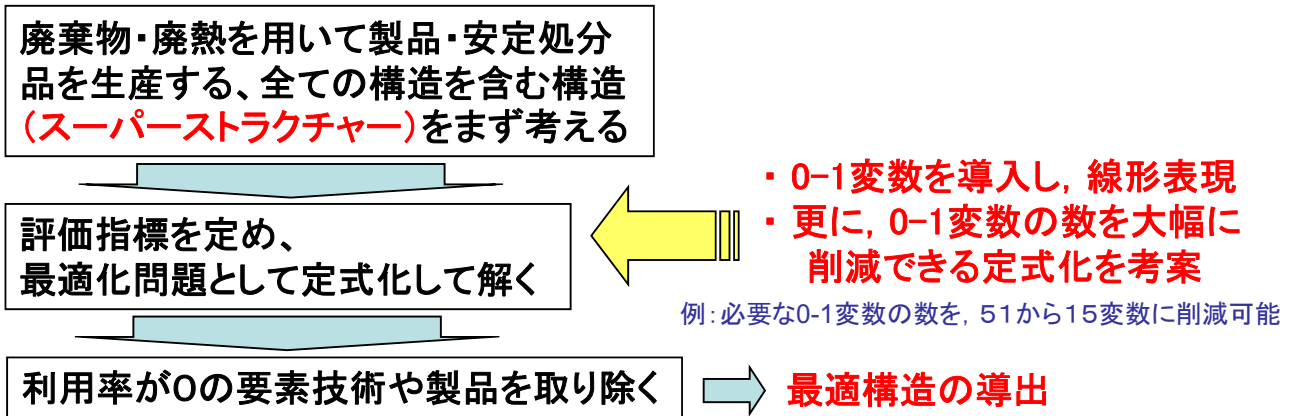
・モデルの妥当性評価  
・実工程での効果確認

実工場での適用評価



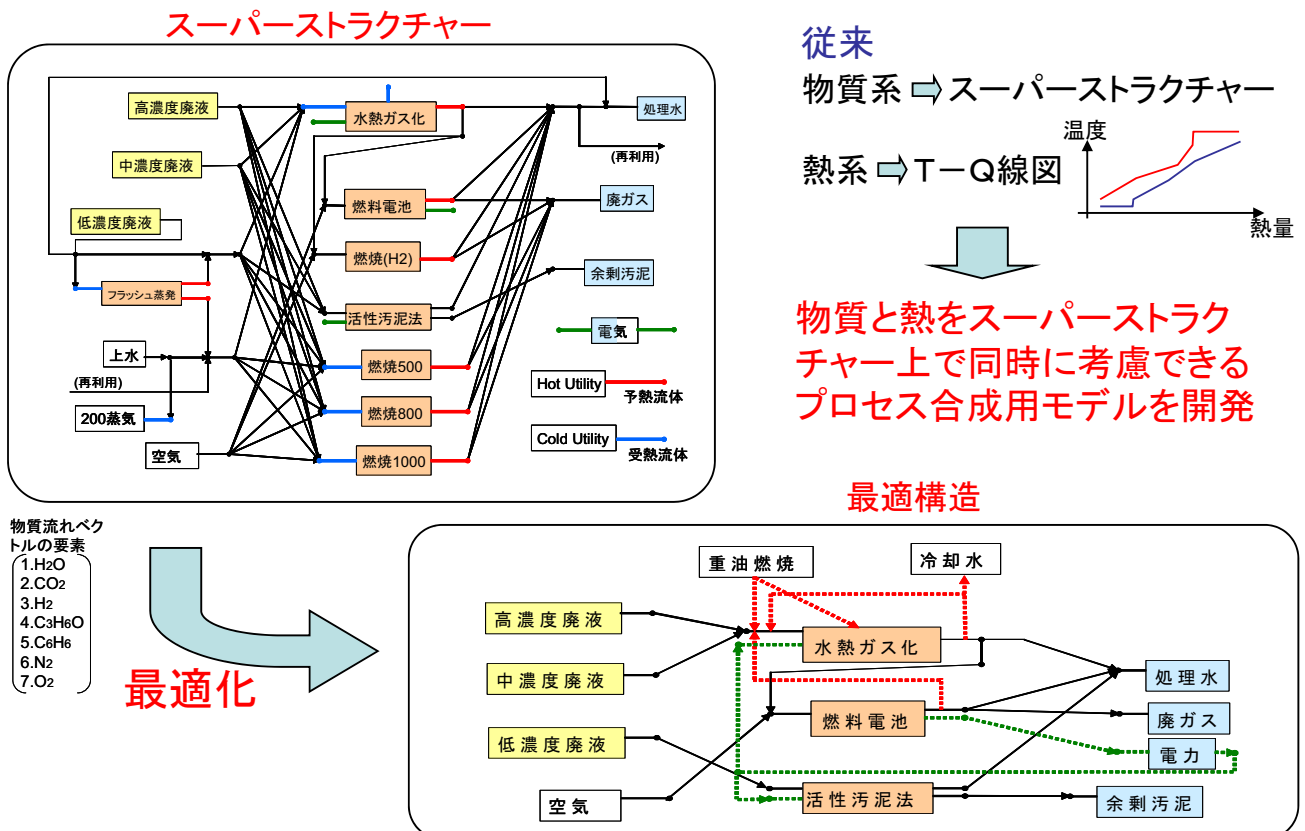
## <フェーズ I の研究成果①>

### シーケンシャル・ユース・システム合成の考え方



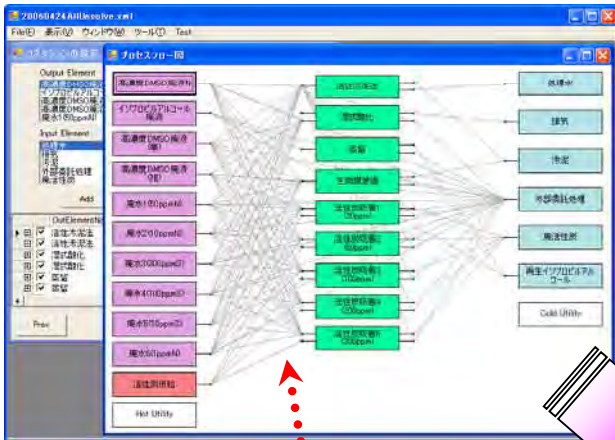
## <フェーズ I の研究成果②>

### 有機排水処理系への適用例(1)

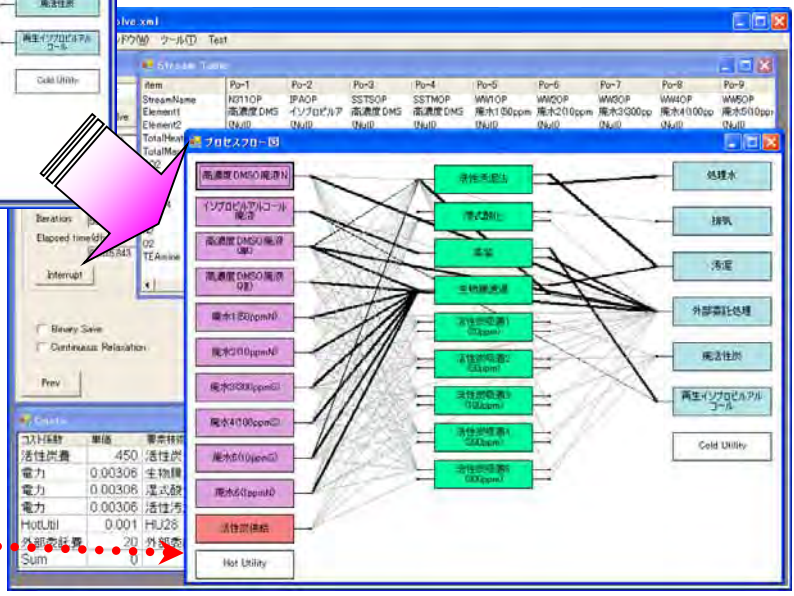


## <フェーズ II の主な研究成果①>

### 最適構造導出ソフトウェア



**H社とI社でのべ40回の研究会を開催**  
**現在両社で計画中の排水処理設備の基本設計に应用中**



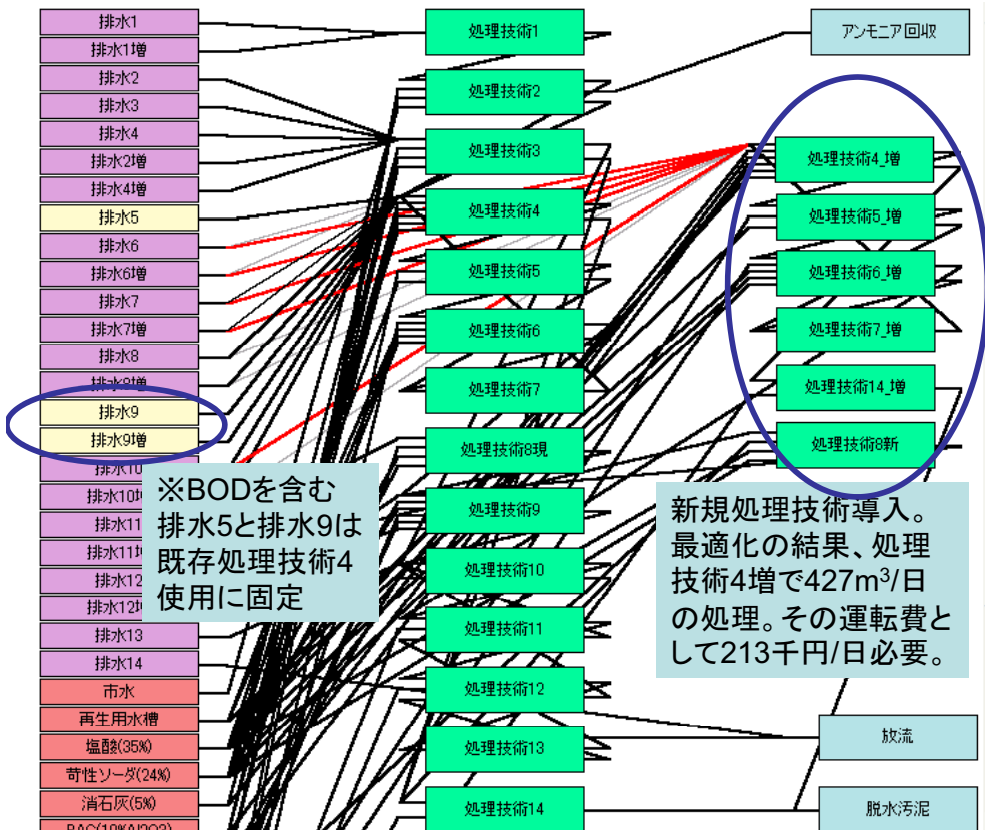
スーパーストラクチャーを作成

混合整数線形計画問題として解法

最適構造の導出.....

## <フェーズ II の主な研究成果②>

### 検討例: 排水量倍増、設備増設 — 製造業A社 —



<以下のような項目を検討可能>

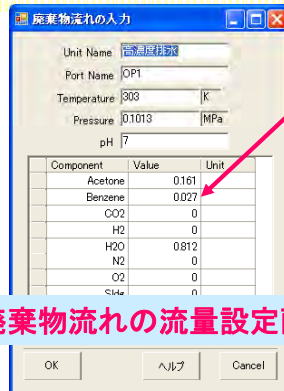
- ・現状の設備で、どこまで処理コストを削減できるか。
- ・現状の設備でどこまで処理量を増やせるか。
- ・各廃棄物毎のボトルネック工程はどこか。
- ・処理量増の様々なシナリオに対して、どの設備増強が適当か。
- ・処理量増に対して設備変更が最小の案はどれか。
- ・排水基準が変更された際の対応は可能か。
- ・新規要素技術は、コストがどこまで下がれば採用できるか。

## <フェーズⅡの主な研究成果③>

### シーケンシャル・ユース構成提案システムの開発

提案システムの実用化を図るためには、使いやすいGUIを持つソフトウェアの開発が不可欠

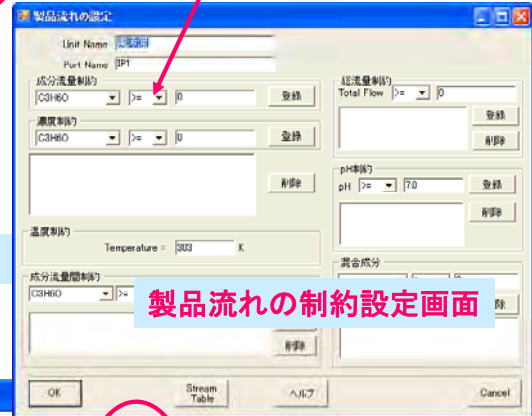
\* 表示される画面の順に入力することで、問題の定式化が可能



流量を入力

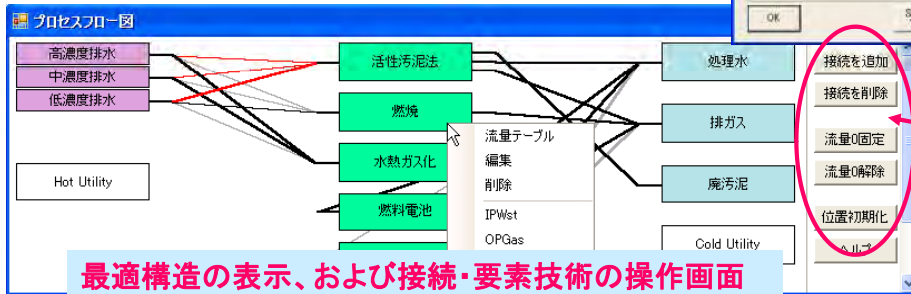
不等号制約を入力

廃棄物流れの流量設定画面



製品流れの制約設定画面

\* グラフ上で接続関係を設定可能



最適構造の表示、および接続・要素技術の操作画面

接続の追加や削除、流量0の設定等をグラフ上で設定

## <学術的実績>

	特許	論文	口頭発表	総説・解説
平成14年度	0	1	2	0
平成15年度	0	4	9	1
平成16年度	0	0	11	0
平成17年度	0	0	1	0
平成18年度	0	0	1	0
平成19年度	0	0	1	0
合計	0	5	25	1

## ○サブテーマ3-2

### シーケンシャル・ユースの評価手法の開発

#### <研究の意義>

産業連関表、産業廃棄物に関するデータ、水質汚濁負荷に関するデータ、CO<sub>2</sub>排出に関するデータ等を利用して、マテリアル・フローとリンクした産業連関表を作成し、それを利用して産業部門の技術革新の環境影響および経済効果を総合的に評価できる評価システムを開発する。本研究で作成する環境分析用産業連関表はマネー・フローとマテリアル・フローをリンクするものであり、これを利用して経済と環境を結びつけた産業分析、環境分析が可能となり、地域の産業政策づくりと環境政策づくりに貢献することができる。

#### <目的>

本研究は産業技術開発を目的とするものではなく、産業技術開発の効果を環境面と経済面から評価するためのデータベースとそれを利用した評価システムの開発を目的とした。

#### <新規性>

本研究は地域(県)レベルとしてはじめての詳細でオペレーショナルな環境分析用産業連関表の作成を目指したものであり、滋賀県における経済(生産量など)や環境(産業廃棄物など)に関する詳細な行政データの蓄積の上で可能になった。また、産業間の資源フローだけでなく3様(固体、液体、気体)の代表的な排出を扱うとともに、固体の排出(産業廃棄物)については、その中間処理部門をも組み込み、いわゆる動脈産業と静脈産業の両方を組込んだマテリアル・フローを産業連関表と結びつけたユニークなものであり、またオペレーショナルな環境分析用産業連関表の作成とそれを利用した産業技術評価を目指した。

#### <得られた成果>

##### 「フェーズⅠ」

1995年環境分析用産業連関表を作成した。産業部門は186部門、廃棄物処理部門は44部門(産業廃棄物処理43部門と下水道部門)、対象とする産業資源は132マテリアル(重量表示)と3エネルギー(ジュール表示)とした。132マテリアルは186の産業部門のうち農林水産業、鉱業、製造業および建設業の生産物として、そこから仮想部門である鉄屑部門と非鉄金属屑部門を除外したものである。

##### 「フェーズⅡ」

2000年環境分析用産業連関表を作成した。産業部門は188部門。その他は1995年表と同様。2000年表作成時に得られたノウハウを元に1995年表も改良した。また一般廃棄物処理部門も作成した。さらに部門別の二酸化炭素排出も県内実測値を基に作成した。

これらデータベースを元に 1) 環境効率分析(1995年と2000年の比較) 2) 県内最適化分析(例:付加価値を2000年値以上に保った状態で二酸化炭素をどこまで削減可能か)の分析を行った。

#### <今後の展開>

滋賀県立大学内に「産業エコロジー推進機構(仮)」を設立し、2005年表以降のデータベースの作成と既存表の改良を行ないながら 1) 滋賀県内産業界へ経済と環境の両立を目指すための方向性の提示 2) 脱炭素エネルギー関連市場の戦略的開拓 3) 滋賀県内二酸化炭素削減事業の実施を行っていく。

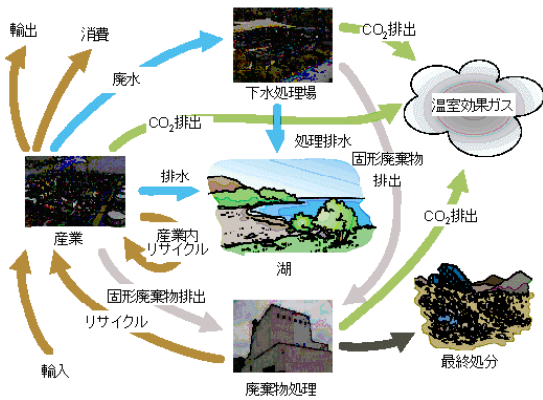


## サブテーマ: 3-2 シーケンシャル・ユースの評価手法の開発

研究リーダー 仁連 孝昭(滋賀県立大学環境科学部)

### <研究内容の紹介>

#### 環境分析用産業連関表の構築、分析評価のためのモデル作成



県内の  
マテリアル・フ  
ロー(物質循  
環)を産業  
連関表に  
変換

	産業部門 $j$	廃棄物処理 部門 $l$	再生利用 財 $l$	移入	移出	最終需要	総産出
財 $i$	$[A_{ij}]$	$[B_{il}]$	$[R_{il}]$	$I_i$	$E_i$	$F_i$	$X_i$
排出廃棄物 $k$	$[D_{kj}]$						
処理廃棄物 $k$	$[T_{kj}]$	$[T_{kl}]$					
処分廃棄物 $k$	$[W_{kj}]$	$[W_{kl}]$					$W_k$
水質汚濁負荷	$P_j$	$P_l$					$P$
CO <sub>2</sub> 排出	$G_j$	$G_l$					$G$

- ①産業廃棄物の排出、処理、再利用構造の分析
- ②シーケンシャル・ユース技術の有効性評価
- ③産業・環境政策の評価ツールとして利用

「工業統計」をはじめとする国、県の61種の統計を基礎資料にして作成

共同研究機関：滋賀県立大学、立命館大学、大阪産業大学、琵琶湖環境部、工業技術総合センター、しがぎん経済文化センター

サブテーマ: 3-2 研究リーダー: 仁連 孝昭(滋賀県立大学環境科学部教授)

### <研究内容の推移>

検討項目	フェーズ I	フェーズ II
データベース作成	<ul style="list-style-type: none"> <li>1995,2000年度版データ収集</li> <li>環境分析用産業連関表作成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>データ整合性調整</li> <li>1995,2000,2005年度データ収集</li> </ul>
産業連関モデルによる分析	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>県内マテリアルフロー作成</li> <li>県内産業分析</li> </ul>

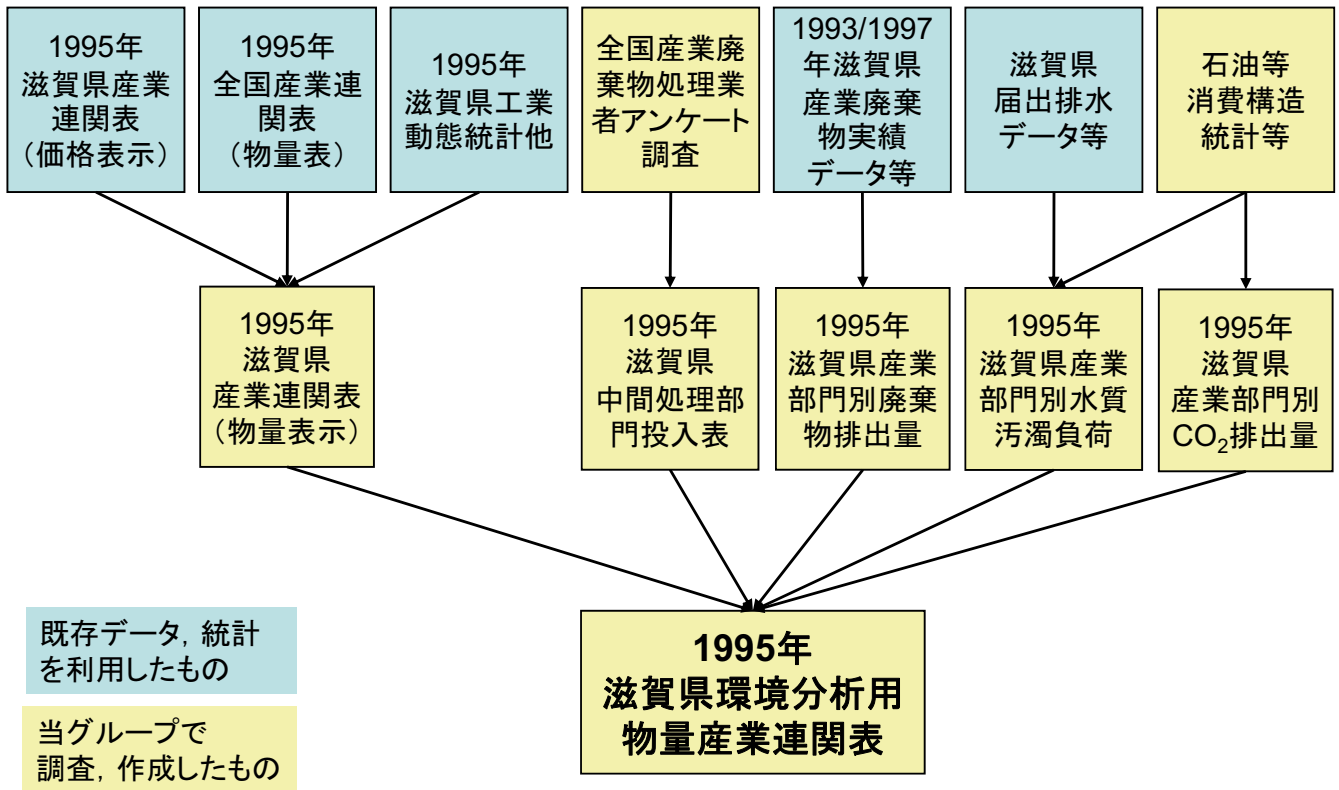
- データの整合性検証
- 他の分析評価方法との違いの明確化

モデルによる分析・評価

## <フェーズ I の研究成果①>

### 環境分析用産業連関表の作成方法(1)

(例:1995年表)



## <フェーズ I の研究成果②>

### 滋賀県産業連関表の作成方法(2)

#### MIOT(貨幣)

産業連関表に産業からのCO<sub>2</sub>などの排出量をリンク

#### PIOT(物量)

MIOTとマテリアル・フローとリンクさせるPIOTの作成

(1)MIOTのフレーム

産出 投入		経済			環境	産出計
		産業部門		最終需要	廃物	
経済	産業部門	$x_{11}$	$x_{1n}$	$f_1$		$X_1$
		$x_{ij}$		$f_i$		$X_i$
		$x_{n1}$	$x_{nn}$	$f_n$		$X_n$
	付加価値	$v_1$	$v_j$	$v_n$		
環境	一次資源					
投入計		$X_1$	$X_j$	$X_n$		

(2)PIOTのフレーム

産出 投入		経済			環境	産出計	
		産業部門		最終需要	廃物		
経済	産業部門	$x_{11}$	$x_{1n}$	$f_1$	$w_{11}$	$w_{1k}$	$X_1$
		$x_{ij}$		$f_i$	$w_{ij}$		$X_i$
		$x_{n1}$	$x_{nn}$	$f_n$	$w_{n1}$	$w_{nk}$	$X_n$
	消費部門				$w^f_{l1}$	$w^f_{jk}$	$w^f_k$
環境	一次資源	$r_{11}$	$r_{1n}$				
		$r_{ij}$					
		$r_{m1}$	$r_{mn}$				
投入計		$X_1$	$X_j$	$X_n$			

図1.2 MIOTとPIOTのフレーム

## <フェーズⅡの主な研究成果①>

### 環境・経済データベースの作成

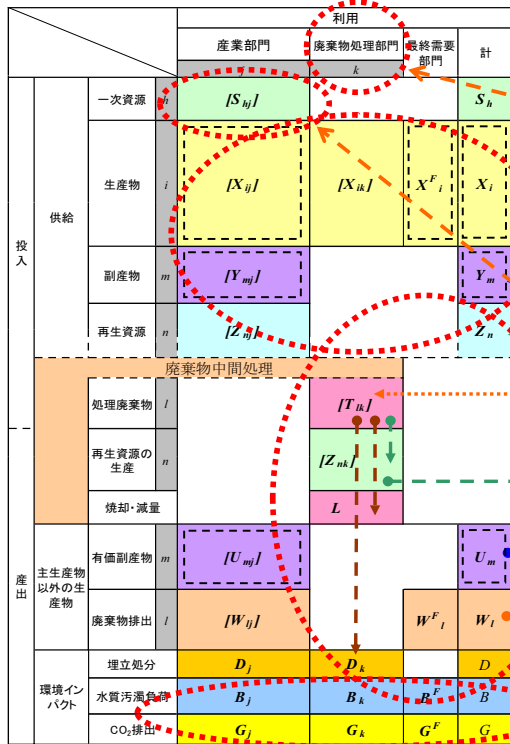


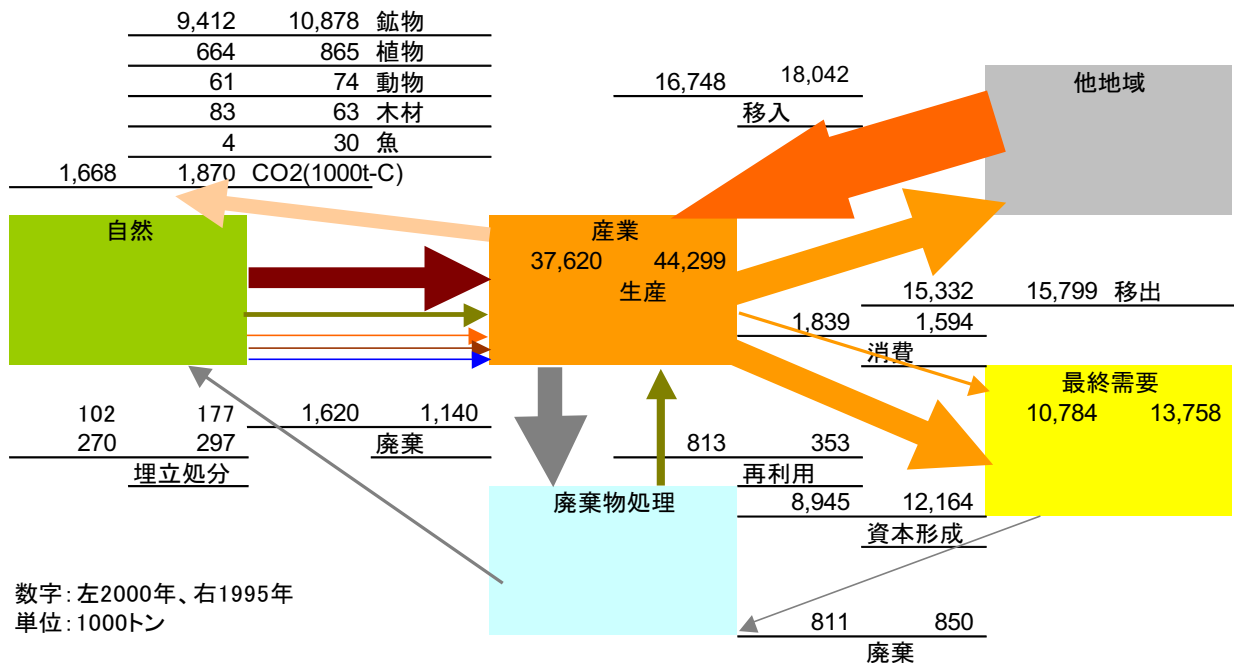
図1.3 環境分析用産業連関表の構成

### 産業連関表の拡張

- 廃棄物中間処理部門の設定
- MIOTとPIOTの結合
- 廃棄物の搬出、処理、再利用
- 一次資源の生産と抽出
- 環境インパクト
- 投入と産出のバランス
- 経済部門と環境部門を統合したバランス

## <フェーズⅡの主な研究成果②>

### 滋賀県のマテリアル・フロー



- 脱物質化(移入量、生産物量、資本形成、資源抽出量、最終処分量、再生利用)
- 非脱物質化(産業廃棄物の搬出、消費)

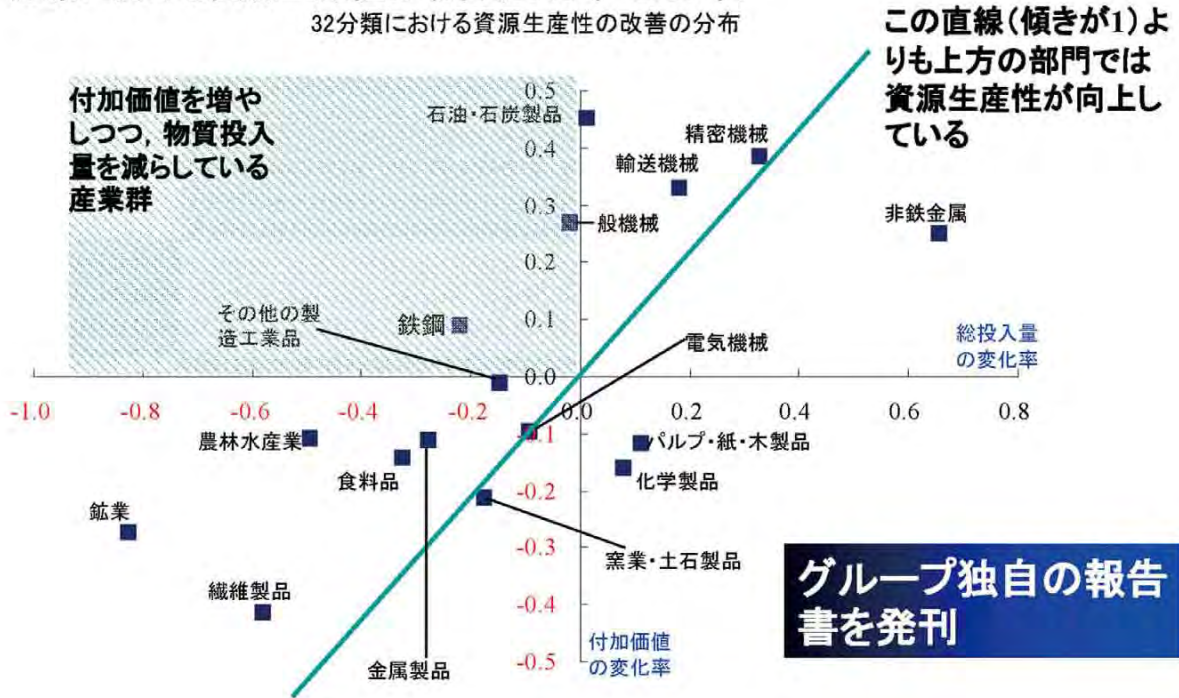
## <フェーズⅡの主な研究成果③>

### 滋賀県の産業分析

マテリアル・フローからみた産業の変化

産業における資源生産性の改善(1995年-2000年)

32分類における資源生産性の改善の分布



## <学術的実績>

	特許	論文	口頭発表	総説・解説
平成14年度	0	0	0	1
平成15年度	0	1	0	2
平成16年度	0	0	9	0
平成17年度	0	2	2	0
平成18年度	0	2	4	0
平成19年度	0	2	2	0
合計	0	7	17	3