

## 研 究 成 果

<p>テーマ：畜産環境改善技術の開発  サブテーマ：家畜尿汚水からのアンモニア・リン回収と汚水処理  小テーマ：小型高度処理設備の開発 [吸着材を用いたCOD低減]</p>
<p>テーマリーダー（所属、役職、氏名）： 群馬大学（共同研究員）渡邊智秀  研究従事者（所属、役職、氏名）  （財）群馬県産業支援機構（雇用研究員）瀧上眞知子、（雇用技術員）天田春代（～H21）  後閑弥（H22）  前橋工科大学（共同研究員）尾崎益雄、群馬大学（共同研究員）瀧上昭治  ウイーグル株式会社（共同研究員）明田川康、柴田卓弥  （独）日本原子力研究開発機構（共同研究員）玉田正男、長澤尚胤、八木敏明（～H18）、  廣木章博、吉井文男、笠井 昇</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要</p> <p><b>【CMCゲル】</b>  枯渇が危惧されているリンを畜産排水中から回収する技術の開発に取り組んだ。原子力機構が開発された放射線架橋高吸水性CMCゲルを用いて水を選択的にゲルに取り込み、リンをゲル外に濃縮する技術開発を行った。リン濃縮用ゲル開発の過程で、酸とCMCから弾力性のある新規なゲルが作製できることを発見した。  次いで、リンを吸着する素材の開発に取り組んだ。</p> <p><b>【吸着材を用いたCOD低減】</b>  養豚農家の関心事の一つである家畜排水二次処理水に含まれる茶～黒褐色の色素成分を吸着除去し、CODの低減を図る。また、吸着された色素成分を回収し、有効利用する。参画機関それぞれの得意分野を生かして、畜産排水中の色素成分を吸着除去しCODを低減させる素材とシステムの開発を進めた。</p> <p>②研究の独自性・新規性</p> <p><b>【CMCゲル】</b>  リンをゲル外に濃縮しようとする試みは発想としては独自・新規なものである。  リン吸着材に2価の鉄イオンを用いる試みは新規なものであり、3価の鉄イオンより効率のよい吸着材を作製できる。  CMCと酸から作るCMC-酸混練ゲルは完全に新規なものである。</p> <p><b>【吸着材を用いたCOD低減】</b>  畜産排水処理の過程で微生物が作り出した茶～黒褐色腐植様色素成分は除去が困難である。従来は凝集剤を用いて処理が行われてきたが、いったん凝集沈殿させた色素成分を利用することはほぼ不可能に近い。吸着材に色素成分を吸着させ、回収利用する試みは行われていない。</p> <p>③研究の目標</p> <p><b>【CMCゲル】</b>  [フェーズⅠ]  (1)リンのゲル外への濃縮。（目標値：2～3倍）  (2)畜産排水からのリンの吸着除去。（目標値：リンとして吸着材重量の4%）  (3)CMC-酸混練ゲルの用途開発。  [フェーズⅡ]  (1)、(2)についてはテーマ終了。  (3) CMC-酸混練ゲルについてはスピアウトしたテーマとして実用化を図る。  フェーズⅡでは畜産排水中の色度低減を目指して、素材とシステムの開発を行う。</p>

### 【吸着材を用いたCOD低減】

#### [フェーズⅡ]

畜産排水中の色素成分を吸着除去し、排水の色度とCODをそれぞれ100、80以下に低減させることのできる吸着材を開発する。また、吸着した着色物質を吸着材から脱着させ、沈殿・回収し植物生育促進効果を確認する。吸着材の製造コスト削減のために製造条件を検討する。

#### 研究の進め方及び進捗状況

### 【CMCゲル】

#### [フェーズⅠ]

研究開発目標の早期達成を図るため、(1)リンのゲル外への濃縮、(2)畜産排水からのリンの吸着除去、(3)CMC-酸混練ゲルの用途開発を並行して進めた。

#### (1) リンのゲル外への濃縮

原子力機構で開発された放射線架橋高吸水性CMCゲルを用いて、畜産排水中のリンをゲル外に濃縮することを目標に実験を行った。すなわち、水を優先的にゲル内に取り込むことのできるゲルの開発に努めた。放射線架橋CMCを用いた場合に、吸水性の高いものほど一時的にはゲル外にリンを1.6倍程度濃縮できたが、30分程度でゲル内外のリン濃度は等しくなった。ゲル内へのリン酸イオンの浸透を抑えるために、共通イオン効果を期待してリンを含むモノマーをグラフトさせ、ゲル内外のリン酸イオン濃度の測定を行った。短時間では、ゲル外のリン酸イオンの濃度は初期濃度の2倍程度になったが、時間の経過とともにゲル内外のリン酸イオン濃度は等しくなった。この結果から、畜産排水からのリン回収には不適當であると考えた。

#### (2) 畜産排水からのリンの吸着除去

CMCに鉄を担持させ、畜産排水中のリンを鉄に吸着させ、不溶性の塩としてゲル内に閉じ込めることにより、リンを除去し回収することを考えた。吸着材重量に対するリンの吸着量は、リンで4%、リン酸換算では12%に達し、リンを効率よく吸着除去できるようになったが、CMCと鉄を用いるためにコスト面で課題が残り、特殊な用途には使用できても、低コストが求められる家畜排水の処理においては、使用困難であるとの結論に達した。

#### (3) CMC-酸混練ゲル

CMCと酸とを混練することでゲルが生成することを見いだした。CMCと酸との組み合わせにより、様々な性質をもつゲルを調製する技術を開発した。しかしながら、このゲルを畜産排水の処理に用いるよりゲルの特性を生かした用途があると考え、発展的なスピニングアウトとした。

#### [フェーズⅡ]

CMC-酸混練ゲルの特許使用契約を2社と結び、うち1社が磁気共鳴画像を鮮明にする「磁気共鳴用ゲルパック」を開発・販売を開始した。

### 【吸着材を用いたCOD低減】

#### [フェーズⅡ]

放射線グラフト反応により、効率よく色素成分を吸着し、容易に脱着・再生できる吸着材を開発した。実験室規模の実験では色度、COD共に目標値を達成できたが、実証試験機でも脱色には有効であることが確認された。また、吸着した色素成分を回収し、肥料として用いることができることを見いだした。この吸着材は畜産排水の処理に有効だけでなく、他のある種の排水の処理にも有効であった。

吸着材製造コスト削減のために、幹ポリマーを選択し、室温・空气中連続照射が可能であることを確認した。

## 主な成果

### 具体的な成果内容

#### 【CMCゲル】

- (1)カルボキシメチルセルロースに塩化鉄(Ⅱ)を混ぜ、リンを効率よく吸着するゲルを開発した
- (2)カルボキシメチルセルロースと酸を混ぜることにより、弾力性のある新規ゲルを開発した。このゲルについての特許出願は、特許として登録された。また、特許使用契約を2社と締結し、うち1社は製品を開発、販売を開始した。

特許件数：12件 論文数：15件 口頭発表件数：36件

#### 【吸着材を用いたCOD低減】

- (1)放射線グラフト反応により開発した吸着材を用いることで、畜産排水中の微生物由来のフミン酸・フルボ酸(色素成分)を吸着除去できた。色度の低減に伴い、CODも低下した。
- (2)吸着された色素成分を脱着させ、吸着材を繰り返し使用することができた。
- (3)脱着液から色素成分を沈殿・回収することができた。
- (4)脱着液はpHを調製した後、再使用することができた。脱着液の使用を繰り返すことにより、フルボ酸を濃縮できた。
- (5)グラフト反応のための照射はガンマ線でも電子線でもよく、照射雰囲気も空气中、照射温度は室温で可能であること明らかにした。実用化のためには重要な知見である。
- (6)開発した吸着材は畜産排水のみでなく、その他の一部の排水処理(コーヒー、お茶、ある種の染料等)にも適用可能であることが分かった。
- (7)回収された色素成分は低濃度で植物の生育を促進することが分かった。

特許件数：1件 論文数：2件 口頭発表件数：7件

## 研究成果に関する評価

### 1 国内外における水準との対比

#### 【CMCゲル】

CMC-酸混練ゲルは全く新規なゲルであり、国内外の学会で高い評価を受けた。

#### 【吸着材を用いたCOD低減】

畜産排水二次処理水中の色素成分は微生物の代謝産物であり、除去することは困難である。通常は凝集剤を用いて脱色を行っているが、色素成分を回収することはできない。グラフト重合反応による吸着材を用いることにより、色素成分の回収が可能になり、吸着材・脱着剤ともに再利用可能な資源循環・回収型の新システムを提供できる。

### 2 実用化に向けた波及効果

#### 【CMCゲル】

新聞発表でCMC-酸混練ゲルを知った医師が研究所を訪れ、共同で磁気共鳴画像を鮮明にするゲルの開発を行った。そのゲルは株式会社兼松K G Kで製品化され、市販されている。磁気共鳴用のゲルは群馬県内の企業で調製されている。また、展示会でこのゲルを見た企業の担当者から連絡があり、バイオブシーファントム、探傷用デバイスに用いるゲルとしての開発が進められている。

英国での学会発表では他のポリマーに応用したいとの申し出があり、そこで研究開発が進められている。初めての海外での学会のときにはなかった“Acid gel”という表現が3年後の学会では聞かれるようになった。また、中国の学会で発表したところ、大学の研究者に他の学会での発表を要請されそれに応じた。この大学にサンプルを提供したので、生体内材料としての可能性を追究している。

**【吸着材を用いたCOD低減】**

2.5 m<sup>3</sup> 規模の実証試験機を養豚農家に設置し、実証試験を行っている。他の養豚農家にも興味を示すところがあり、実証試験の結果待ちの状態である。

畜産排水の処理のみでは市場規模が小さいので、他分野における用途を見いだすことが吸着材の製造コスト削減につながる。講演会、学会での発表ならびにデモンストレーションをとおして他分野の排水処理にも使ってみたいという申し出がでてきている。

残された課題と対応方針について

**【CMCゲル】**

国内外で広くCMC-酸混練ゲルを紹介し、新たな用途を開発する。

**【吸着材を用いたCOD低減】**

吸着材の新たな用途を見出し、吸着材製造コストを削減する。また、吸着材を製造する企業を探し、技術移転をする。吸着材の取り替え、吸着物質の脱着等システムのメンテナンスについては今後検討する必要がある。

	J S T負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合 計
	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	21 年度	22 年度	小計	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	21 年度	22 年度	小計	
人件費	916	8,915	8,955	6,693	6,033	4,973	36,485	4,658	15,981	13,897	17,999	16,222	10,677	79,434	115,919
設備費	0	6,396	4,388	1,471	1,198	0	13,454	0	0	0	0	0	0	0	13,454
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	4,991	7,945	9,528	4,155	7,927	2,445	36,991	2,200	12,190	8,928	4,497	7,523	3,236	38,575	75,566
旅費	0	206	142	93	89	24	554	1	59	424	583	795	677	2,539	3,093
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	111	177	828	1,357	68	2,540	2,540
小計	5,907	23,463	23,013	12,411	15,248	7,441	87,484	6,860	28,340	23,426	23,907	25,896	14,658	123,088	210,572

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T負担による設備：リン酸濃縮測定装置、小型物性測定装置

フラクシオンコレクター、大型振とう機、気密反応容器、分光光度計、  
真空処理装置

地域負担による設備：混練機、分光光度計、真空包装機、ガンマ線照射設備

ガンマ線照射設備、電子線照射設備、洗濯機

※複数の研究課題に共通した経費については按分してください。