

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「繊維加工技術を活用した孔拡散膜とナノ粒子凝集剤を用いた新水処理技術」

(23184014024)

研究開発成果等報告書
(公開版)

平成 25 年 3 月

委託者 九州経済産業局

委託先 公益財団法人北九州産業学術推進機構

目 次

第1章 研究開発の概要.....	3
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標.....	3
1-1-1 ナノサイズ造核剤の開発.....	7
1-1-2 再生セルロース膜を使用した目詰まりの少ない孔拡散膜ろ過の開発.....	9
1-1-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化.....	10
1-1-4 研究全体の総括, プロジェクトの管理運営.....	11
1-2 研究体制(研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者).....	12
1-2-1 研究組織及び管理体制.....	13
1-2-2 管理員及び研究員.....	14
1-2-3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名.....	15
1-2-4 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項.....	15
1-3 成果概要.....	16
1-3-1 ナノサイズ造核剤の開発.....	16
1-3-2 再生セルロース膜を使用した目詰まりの少ない孔拡散膜ろ過の開発.....	16
1-3-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化.....	16
1-3-4 研究全体の総括, プロジェクトの管理運営.....	18
1-4 当該研究開発の連絡窓口.....	18
第2章 本論.....	19
2-1 ナノサイズ造核剤の開発.....	19
2-1-1 ナノサイズ造核剤の開発.....	19
2-1-2 造核剤注入量の最小化.....	22
2-1-3 金属イオン・有機物・塩類除去のデータ化.....	28
2-2 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発.....	31
2-2-1 孔拡散膜の開発・製造.....	31
2-2-2 試作機の製作.....	37
2-2-3 性能試験の実施(連続システム化設備).....	37
2-2-4 性能試験の実施(既存施設).....	44
2-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化.....	47
2-3-1 実装試験結果のまとめ.....	47
2-3-2 開発技術の処理プロセス, コストと今後の事業化展開.....	48
第3章 全体総括.....	55
3-1 複数年の研究開発成果.....	55
3-1-1 ナノサイズ造核剤の開発.....	55
3-1-2 再生セルロース膜の開発.....	56
3-1-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化.....	58
3-2 研究開発後の課題・事業化展開.....	58
3-2-1 (株)クロサキ, エヌ・ティ(株).....	58
3-2-2 (株)セパシグマ.....	59

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

以下に本研究の背景，目的，従来技術と新技術の比較，活用する技術，高度化目標および実施内容を詳述する。

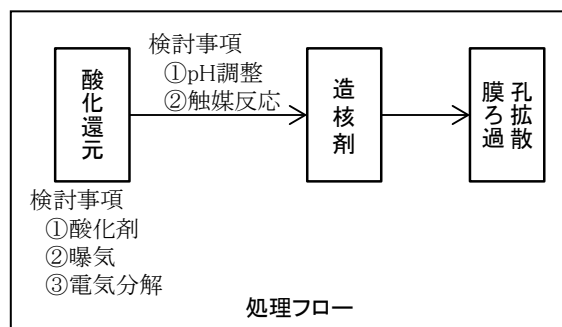
(1) 研究背景

大型化学工業プラントで発生する大量の排水は活性汚泥法で処理されているが、多大なエネルギーを消費し、しかも発生量や水質の変化に対応できず非効率である。本事業では活性汚泥法では処理が困難である難分解性物質の除去をターゲットに、高感度鉄コロイド造核剤と孔拡散膜ろ過技術を併用した低コスト COD 処理技術を開発する。

(2) 研究目的

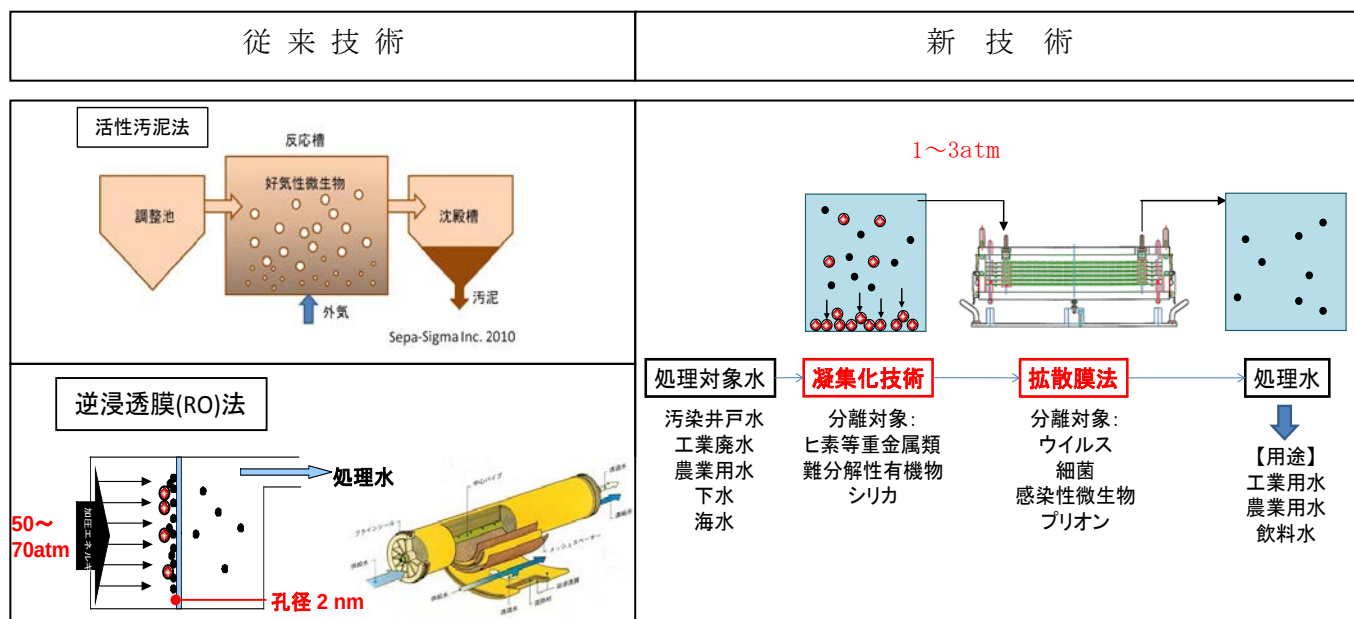
本開発システムは、従来の活性汚泥法に代わり、物理化学的アプローチにより排水処理を行うものである。本開発システムは通常の易分解性物質だけでなく、難分解性物質、重金属や陰イオンを形成している無機物質も除去可能であるが、基礎実験の段階で電荷を帯びにくい難分解性物質の除去が比較的困難であることが明らかになった。そこで、COD を代表的指標として COD 低減技術の研究開発を進める。

高感度に凝集作用を持つ 10～20nm 造核剤を注入し、水酸化鉄コロイドを発生させ、コロイド化・大粒子化の過程で溶解性あるいは懸濁性の COD 原因物質を凝集・吸着作用により取り込み、スラッジとして沈殿除去する。次いで孔拡散膜フィルターを通して、孔拡散膜ろ過し、残留する微粒子を除去して清浄な処理水を得るものである。前処理を含めた処理フローは概ね右図の通りである。



(3) 従来技術と新技術の比較

本事業で開発する技術は、高感度な凝集技術のナノサイズ造核剤と、分離エネルギーが極めて小さな孔拡散膜ろ過の二つを併用した技術である。この技術によって、多大なエネルギーを浪費している従来水処理技術(活性汚泥法、膜ろ過法等)のエネルギー面、コスト面の課題を飛躍的に改善できる。



従来技術の課題
① 広大な用地確保が必要 ② 難分解性物質の除去が困難 ③ 高度なオペレーション技術が必要 (活性汚泥・水温・pHの管理) ④ 目詰まりしやすい ⑤ 物理洗浄、薬品洗浄が必要 ⑥ 多大なエネルギー消費

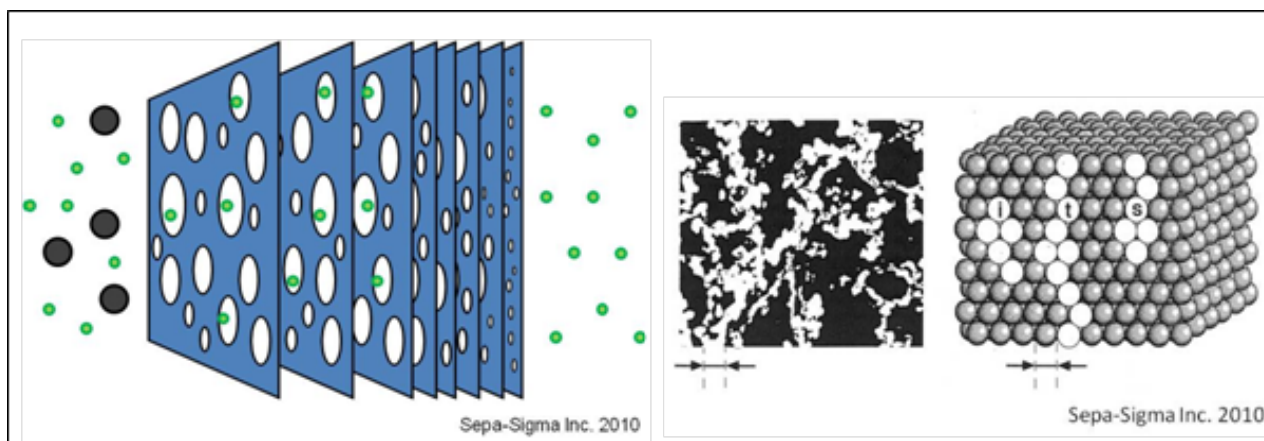


新技術の特徴
① 省スペース化 ② 難分解性物質の除去も可能 ③ 排水の質・量にも柔軟に対応可能 ④ 目詰まりしない ⑤ 物理洗浄、薬品洗浄が不要 ⑥ エネルギー消費量の削減

(4) 活用する技術

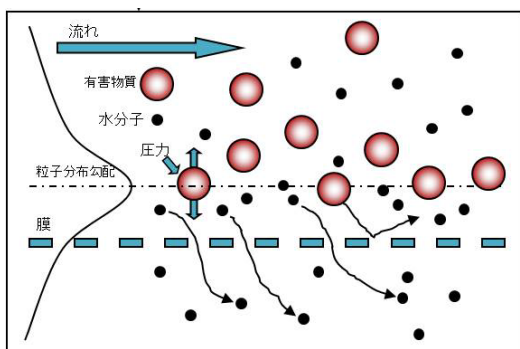
(a) 孔拡散膜ろ過技術

孔拡散膜ろ過技術はセパシグマ社が開発した目詰まりの起こりにくい分離フィルターである。従来の膜ろ過の場合、膜面に対して高圧で加圧するため、粒子が膜内部に入り込み急速に目詰まりが進行する課題があった。これに対して孔拡散膜ろ過は、膜中に存在する孔内部での粒子のブラウン運動を利用した目詰まりのしない分離技術である。使用する膜は再生セルロース製であり、厚さ約 200nm の層を 100 層以上積層した多層構造をなしている。各層は約 10~100nm の微細な孔構造をもち、かつ 1 次側から 2 次側へ向かって段階的に孔径が変化する多段かつ多層な構造膜である。



孔拡散膜ろ過の分離メカニズム

目詰まりの原因となる大きな粒子は膜の表面近くで浮遊し、小さな粒子だけが自身の運動で透過していく。孔拡散では拡散係数が百倍~1万倍となり、膜の平均孔径が 20nm 以下ではろ過より速い移動速度を示す。



Sepa-Sigma Inc. 2010

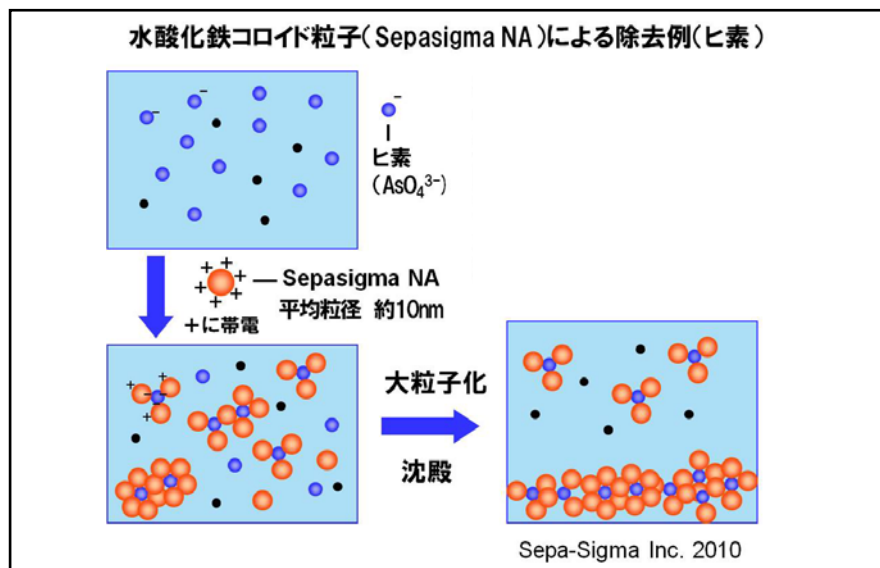
従来技術との比較

	孔拡散膜ろ過	クロスフロー (MF膜レベル)
ろ過圧力	10~20KPa	30~200KPa
目詰まり	無	有

(b) 造核剤による大粒子化技術

ア) 造核剤の特徴

水酸化第二鉄コロイド造核剤を用いて、処理対象水中の COD・BOD・フッ素・砒素・シリカ・等の除去対象物を $0.3\mu\text{m}$ (=理論的除外可能な最低粒子径) 以上に成長させる。造核剤投入後、排水の pH を調整し、重金属や有機物などの帯電粒子を凝集、すなわち大粒子化させ沈殿除去する。



イ) 従来技術との比較 (一般的な凝集剤と、本技術の造核剤の比較)

凝集剤…分散粒子のみ沈殿
造核剤…分散粒子及び溶解分子を沈殿

		凝集剤	造核剤
作用体(効果を与える因子)		溶解した分子	分散した 10nm のコロイド粒子
沈殿対象物	分散した荷電粒子	○	○
	イオン	×	○
	溶解高分子	×	○
作用力		イオン電荷	コロイド粒子の表面荷

(5) 高度化目標

ア) 構造を微細化することにより発現する比表面積増大効果、ナノサイズ効果、分子配列効果をねらった繊維の微細加工技術の開発

イ) 染色プロセス等の環境負荷低減を目的とした、排水浄化、有害物質削減プロセス等の開発。今回の研究開発は再利用・水資源確保を可能にする水質値を、溶解物質の大粒子化技術、目詰りの無い膜ろ過技術で実現する。

STEP 1: ナノサイズ造核剤の開発

STEP 2: 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発

STEP 3: 孔拡散膜ろ過+ナノサイズ造核剤を併用使用した場合のシステム開発

技術目標値

項 目	目 標 値	STEP 1	STEP 2	STEP 3
造核剤性能	造核剤 20 円/g での製造	○		
膜性能	1m ² 以上かつ 10 万円/m ² の実用サイズの膜製造	○		
処理水質性能	重金属捕捉(砒素・シリカ・フッ素)→→規制値以下		○	
	塩類捕捉→→規制値以下		○	
	BOD 1/10 以下もしくは再利用可能		○	
	COD 1/3 以下もしくは再利用可能		○	
省工程・スペース	小型化			○
膜の寿命*	5 年～7 年以上			○

膜の寿命*:長寿命型 MF 膜は3～5年

(6) 技術目標達成のための研究開発テーマ

上記の技術目標値を達成するため、以下の 3 テーマに付き研究開発を実施した。

- (a) ナノサイズ造核剤の開発
- (b) 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発
- (c) 孔拡散膜ろ過+ナノサイズ造核剤を併用使用した場合のシステム開発

以下、3 テーマにおける開発項目、開発手順を述べる。

(a) ナノサイズ造核剤の開発

ア) 開発項目

- ・ ナノサイズ造核剤の検討
- ・ 金属イオン・有機物・塩類除去の性能評価

イ) 開発手順

i) ナノサイズ造核剤の開発

原理上の可能性を示す実証データは取得済みだが、10～20nm 径のナノサイズ造核剤を 20 円/g で製造する技術へ改良する。

ii) 造核剤注入量の最小化

ナノサイズ造核剤の注入量を最小にするため pH 調整、助剤投入など、排水の性状にあった最適な前処理技術を確認する。

iii) 金属イオン・有機物・塩類除去のデータ化

金属イオンは価数別、有機物・塩類は濃度別に除外物質の等電点の傾向、造核剤必要量を最小化する条件整理、本大粒子化のコストと既存処理コストとの比較データ化を行う。

(b) 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発

ア) 開発項目

- ・ 実用サイズの孔拡散膜の設計・最適素材の選定
- ・ 凝集促進用攪拌機能の検討
- ・ 膜への圧力制御等の検討

イ) 開発手順

i) 孔拡散膜の開発・製造

ろ過装置に取り付ける孔拡散膜は、基礎実験でセルロース誘導体のアセトン溶液にメタノール等の溶媒を添加した原料溶液を不織布上に 0.1mm 厚に積層、平均孔径 50nm～300nm に調整されている事が判明した。これをベースに実用サイズの孔拡散膜の設計・最適素材の選定を行う。

ii) 試作機の製作

基礎実験で取得したデータを基に、膜の目詰り防止を組み込む機構や膜への圧力制御等のノウハウを組み込み、連続運転を実現させる試作機を製作する。

iii) 性能試験の実施(試作機)

試作機で、各企業から提供される排水サンプルを処理し、試作機での性能試験を行う。概要は、水中に分散する除外物質(BOD、COD、シリカ、砒素等)が一定基準以下まで除去できているかを測定する。

iv) 性能試験の実施(既存施設)

既存の水処理施設で性能試験を行う。方法は、1-3 と同様、水中の除外物質が一定基準以下まで除去できているかを測定する。

(c) 孔拡散膜ろ過+ナノサイズ造核剤を併用使用した場合のシステム開発

ア) 開発項目

- ・ 大粒子の大きさとろ過性能のデータ化

イ) 開発手順

i) 大粒子の大きさとろ過性能の相関関係のデータ化

大粒子の粒径測定の後、その粒径と、孔拡散膜のろ過性能の相関性について評価する。

ii) 孔拡散膜ろ過試作機の検証

(b) i) iii)で製作した試作機に通す汚水の流体設計を行う。

ろ過性能向上と大粒子の大きさ・強さの為の再凝集の検証を行う。

iii) システムの有効性と既存技術との差別化

既存施設を改良して再度(b) i) iv)の性能試験を実施し、性能を確認する。今回のシステムの目指す所は、世界の水処理会社が競っているRO膜処理の負荷軽減を低コストで可能にする事である。

上記の3テーマのうち、本事業の最終年度であるH24年度は、H23年度の研究開発結果を踏まえ、下記のテーマにつき、最終目標達成に向けた研究開発を実施する。尚、前述の(c)-i)-i)、(c)-i)-ii)については、実施内容を勘案して(b)-i)-iii)で実施することとし、(c)では、(c)-i)-iii)を(c)として実施とする。

以下の節より、上記3テーマのH23年度の実施概要並びにH24年度の実施内容を詳述する。

1-1-1 ナノサイズ造核剤の開発

【H24年度目標:排水の水質に応じた前処理技術の確立】

(1) ナノサイズ造核剤の開発

(a) H23年度の実施概要

ア) 【株セパシグマ】

- 造核剤の製造コストを、原材料費、人件費、運搬費、品質管理基準を見直すことにより、従来の200円/g-造核剤から20円/g-造核剤に低減可能な製造装置、方法を開発した。
- 試作製造した造核剤のうち、目標粒径($10\pm 1\text{nm}$ から $20\pm 2\text{nm}$)を満足する造核剤を使用し、造核処理実験を行った。
- H24年度開発予定の造核剤注入設備(薬注ポンプ等)の運転制御プログラム開発のための処理データ採取(造核剤の粒径、投入量、造核剤用水の水質、処理水質等)を行った。

イ) 【株クロサキ】

- 処理能力500L/hrの造核剤処理装置を設計・製作した。本装置は、原水槽・充填塔式エアレーション設備・反応混合槽・沈殿池・造核剤注入設備(ポンプ、貯留タンク)・pH調整剤注入設備(ポンプ、貯留タンク)で構成している。
- M社からの極力汚泥発生がない処理方法の提案要望があり、COD成分の一部を大気放散できる充填塔式エアレーション設備を前処理として設置した。これにより、造核剤

汚泥の発生を軽減できた。造核剤の機能を発揮するための、造核剤注入量、pH、攪拌数等の操作条件についてラボ実験で概ね特定出来た。しかし、エアレーション+造核剤処理だけでは安定して排水を処理することが出来ず、排水ごとにばらつきが散見された。電荷を持ちにくい有機炭素化合物には造核剤の効果が顕著ではなく、この原因究明に時間を費やしたため、造核剤処理装置の完成時期がずれ込み、M 社での実証実験に至らなかった。

(b) H24 年度の実施内容

ア) 造核剤製造装置の運転制御プログラムの改造 【(株)セパシグマ】

最終的な目標である造核剤製造装置の自動化のためには、H23 年度に取得したデータを基に、運転制御プログラムの改造が必要である。造核剤製造は、原材料投入時温度、pH、原材料の投入回数及び投入タイミング、攪拌時間、昇温降温待ち時間を電子制御することで、最終的な粒径を微調整できる。具体的には、原水の状況(pH、COD、電気伝導度、濁度、溶存酸素等)に応じて、前処理槽、造核処理槽、孔拡散膜分離、後処理の各工程のpH および処理量に連動して、造核剤製造装置を動作させるための運転制御プログラムに改造する。

イ) M 社の排水を用いた実証試験 【(株)クロサキ】

M 社と協議の上、M 社の排水を用いた実証試験を、(株)クロサキに 1-1-2(3)で設置する連続システム化設備で行い、最適な操作条件の確立と処理水のデータ収集を行う。

(2) 造核剤注入量の最小化

(a) H23 年度の実施概要

ア) 【(株)クロサキ】

- i) COD800mg/ℓの原水を用いたラボ実験で、CODの経時変化の把握と曝気量の特定を行った結果、3時間後に300mg/ℓ以下にすることが出来、M社の要求 (COD300mg/ℓ以下) をクリアすることが出来た。
- ii) 処理フローの見直しを行い、安定で高い処理効果が得られるアクアカーボンを最終処理工程に変更した。
- iii) 処理能力 500ℓ/hr のアクアカーボンを設計・製作した。アクアカーボンについては、M社での実証試験に至らなかった。

イ) 【(株)セパシグマ】

- i) 造核作用で発生した大粒子の粒径分布を測定し、造核剤の粒径別 (10nm、15nm、20nm) 処理コストと処理性能を分析・評価した。
- ii) 各種の排水中の除去対象物質ごとの造核剤処理コストの目標値を設定した。
- iii) 固液分離装置による低速・低電力分離技術に関する基礎的検討を行った。

(b) H24 年度の実施内容

ア) M 社での実証試験 【(株)クロサキ】

M 社と協議の上、M 社内において 1-1-2(4) で設置するアクアカーボンの実証試験を行い、最適な操作条件の確立と処理水のデータ収集を行う。

イ) 更なる低コスト化に向けた前処理技術の開発 【(株)セパシグマ】

CODの原因物質である有機性物質に対して、造核剤が有効に働くための収着処理条件を、1-1-1(3)イ)で特定し、低コスト化を実現する。

(3) 金属イオン・有機物・塩類除去のデータ化 【(株)クロサキ, (株)セパシグマ】

(a) H24 年度の実施内容

ア) 金属イオンや塩類を除去対象とした検討 【(株)クロサキ】

H23 年度のラボ実験の結果、M 社有機排水については、造核剤の効果が限定的で、ヒ素などの重金属には優れた除去効果を示すが、有機物については効果が発揮されにくいことが分かってきた。有機物も造核剤の注入量を増加したり前処理を追加する事で効果が得られるが、

コスト面を考えると、有機物に対してはアクアカーボンが効果的であり、M 社が要求する処理費用 100 円/m³ 以下に納まりそうな手ごたえが得られた。H24 年度は、他のユーザー向けも含めて新たに金属イオンや塩類を除去対象に追加したラボ実験を行い、排水の水質毎（金属イオン、塩類等）に最適な処理方法の確立を行う。具体的には、電気化学処理装置を設計製作して、検討を進める。

イ) 有機物の除去技術の開発 【(株)セパシグマ】

造核剤による有機物の除去性能を向上させるための収着処理技術を開発する。収着処理は樹脂性顆粒状収着剤（発泡ポリスチレン、アクリロニトリル等）に収着させることで、排水中の COD 原因物質であるオリゴマー、モノマーを除去する技術である。処理能力 500ℓ/hr 規模の収着処理装置を試作し、充填塔内部の構造（仕切り板の形状、収着剤の充填方法、空隙率等）を開発することで、有機物の最適な処理方法の確立を行う。具体的には収着処理装置を設計製作して、検討を進める。

1-1-2 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発

【H24 年度目標：実用サイズの孔拡散膜の設計・最適素材の選定を行うとともに、研究開発で取得したデータを基に、連続運転を実現させる試作機を設計する】

(1) 孔拡散膜の開発・製造

(a) H23 年度の実施概要

ア) 【(株)クロサキ】

- i) M 社の要求水質を満たすろ過膜の選定と膜の目詰まりが起こりにくい運転条件の検討を行った。(株)クロサキ：前処理水準備、(株)セパシグマ：小型実験機で検討)
- ii) 処理能力 500ℓ/hr の孔拡散型水処理装置を設計・製作した。排水ごとに、造核剤処理に至るまでの前処理水の水質のバラツキが大きく、その原因究明に時間を費やしたため、H23 年度中に M 社での実証試験に至らなかった。

イ) 【(株)セパシグマ】

- i) 孔拡散膜の最適素材の選定のため、アセテート原液をセルロース製不織布や樹脂製メッシュに流延することによって剛性を増した複合化孔拡散膜を試作した。
- ii) 気泡、シワが発生しない製膜条件、技術（不織布の前段アセトン浸漬）を開発した。
- iii) 孔拡散膜を、低コストに高速製膜が可能な製膜機を開発した。
- iv) 試作した孔拡散膜を 25 段積層した 1m²膜カートリッジを設計、試作し、ラボ用小型膜カートリッジモジュールを使用した分離実験により、分離性能を評価した。

(b) H24 年度の実施内容

ア) M 社の排水を用いた実証試験 【(株)クロサキ】

M 社と協議の上、M 社の排水を用いた実証試験を、(株)クロサキに、1-1-2, (3)で設置する連続システム化設備で行い、最適な操作条件の確立と処理水のデータ収集を行う。

イ) 高速製膜工程の設計（製膜速度：20mm/sec 以上）【(株)セパシグマ】

H23 年度製作した再生セルロース膜製造装置のシワ発生防止等のさらなる精度向上を目指し、巻き取り装置の位置制御部、浸漬槽、原液供給部などを改良する。具体的には、位置制御部におけるテンション制御の自動化によって、製膜のさらなる高速化、高品質化、省力化、低コスト化を検討する。また浸漬槽及び原液供給部における供給タイミングをさらに精密に行うため、搬送部の改良や、供給部が製膜動作に連動するように改良することで更なる品質向上を図る。(株)セパシグマは、製膜装置に関する技術調査を行う。

(2) 試作機の製作

(a) H23 年度の実施概要

ア) 【(株)クロサキ】

- i) 「造核剤処理装置」、「孔拡散型水処理装置」、「アクアカーボン」の一連システムの基本仕様の検討を行った。これら 3 つの装置を自動でかつ連続運転するには、装置間の水

位調整やレベル計等の制御機器の設置が必要になる。特に、造核剤処理装置と孔拡散型水処理装置の連結については、詳細な検討を行った。

- ii) 「造核剤処理装置」「孔拡散型水処理装置」「アクアカーボン」の単体による実験結果を M 社本社に報告し、M 社での実用化に向けた機械装置の仕様の打合せを行った。今後、「造核剤処理装置」「孔拡散型水処理装置」「アクアカーボン」の連続システム化検討は、1-1-2, (3)で(株)クロサキに設置する設備で実施する。また、アクアカーボンについては、M 社に設置して、1-1-2, (4)にて実施する。

イ) 【エヌ・ティ(株)】

(株)クロサキより提供される上記情報及び M 社の処理対象排水の各種データ(排水の組成、物性、処理量等)の情報を基に M 社での連続運転を実現させる孔拡散膜ろ過ユニットの実証試作機の設計を行った。

(b) H24 年度の実施内容

ア) 連続システム化設備の設計・製作 【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

3つの主要な試作機(「造核剤処理装置」「孔拡散型水処理装置」「アクアカーボン」)を連結して、一連の連続システムにするための実装置の最終仕様に合わせた改造工事を実施する。アクアカーボン以外の設備は、(株)クロサキに設置。また、アクアカーボンは、M 社内に設置する。

(3) 性能試験の実施(連続システム化設備)

(a) H24 年度の実施内容

ア) 連続システム化設備の運転 【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

(株)クロサキに設置する連続システム化設備を用いて、各企業(M 社他)から提供される排水サンプルを処理し、連続システム化設備での性能試験を行う。評価は、水中に分散する除外物質(BOD、COD、シリカ、砒素等)が一定基準以下まで除去できているかを測定する。

イ) 大粒子の大きさとろ過性能の相関関係のデータ化 【(株)セパシグマ】

造核処理工程と孔拡散処理工程においては、孔拡散処理前後における大粒子の粒径測定の後、その粒径と、孔拡散膜のろ過性能の相関性について評価する。孔拡散膜の表面に捕捉された大粒子を原子間力顕微鏡で観測し、大粒子の大きさとろ過性能の相関性を導出する。相関性の評価結果から、処理性能を確保するために必要とされる大粒子の大きさを検証する。

(4) 性能試験の実施(既存施設)

(a) H24 年度の実施内容

i) アクアカーボンの M 社での実証試験 【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

H23 年度に実施したCOD除去実験データから、アクアカーボンを M 社内に持ち込み、連続実証試験を行う。アクアカーボンの入口及び出口水を採取し、COD のデータ収集を行う。ここで得られたデータを解析して、実装置の最終仕様の決定を行う。性能評価は、水中に分散する除外物質(BOD、COD、シリカ、砒素等)が一定基準以下まで除去できているかどうかで判断する。(株)クロサキは、一連の実験結果を M 社本社に報告し、事業化に向けた打合せを実施する。エヌ・ティ(株)は、(株)クロサキとの技術打合せを(株)クロサキにて適宜行う。

1-1-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化 【(株)クロサキ、(株)セパシグマ、エヌ・ティ(株)】

(1) H24 年度の実施内容

(a) 実証試験結果のまとめ

1-1-2, (3)の連続システム化設備による性能試験及び 1-1-2, (4)のアクアカーボンの性能試験結果を総合して研究成果の取りまとめを行う。

(b) 新技術の処理プロセス及びコスト比較

本研究で開発した新技術を整理し、除去物質毎に最適な処理プロセスフローの体系化を行うとともに、各処理プロセスのコスト比較を行う。

(c) 開発技術の事業化に向けた展開

開発技術が利用可能と思われる分野についての体系化も行い、今回の研究開発の成果を多くの分野に水平展開していく。

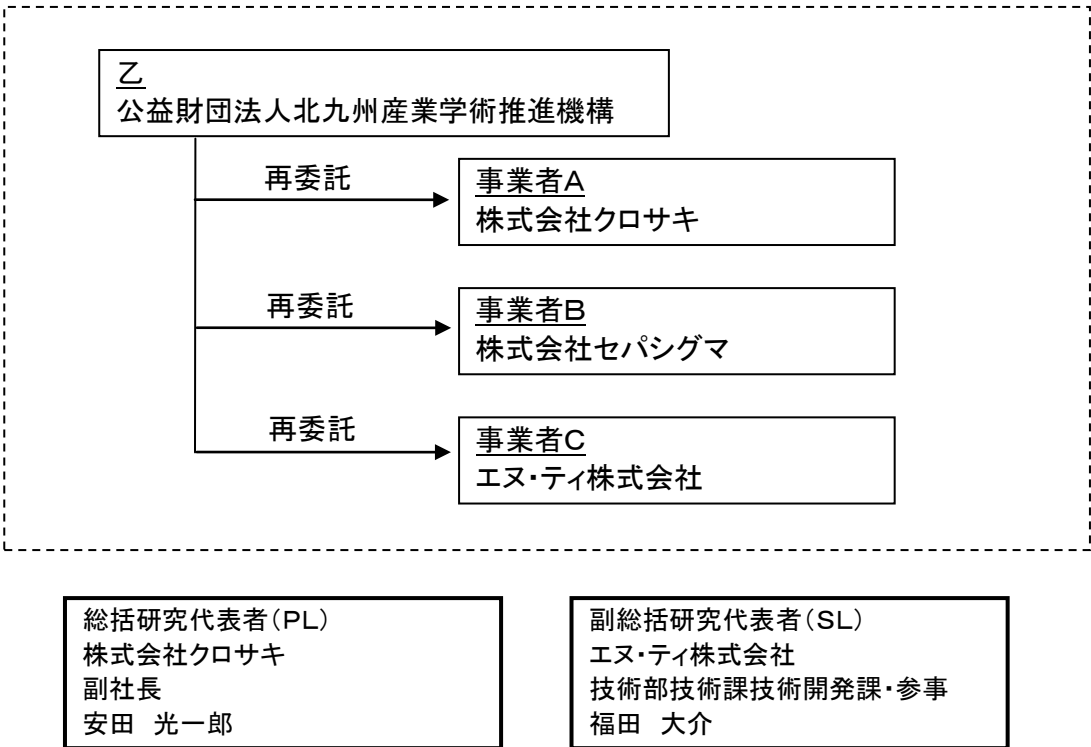
1-1-4 研究全体の総括、プロジェクトの管理運営 【(公財)北九州産業学術推進機構】

当該プロジェクトが円滑に運営され、かつ目標が確実に達成できるように、プロジェクト全体の企画運営と進捗管理を行う。事業の進捗につき、定期的な推進委員会の開催、実務者会議の開催等により、研究開発の進捗状況を把握すると共に、経理処理状況を各研究機関に赴き、現地確認を行なう等、適正な管理を行う。また、本年度の研究開発の実施内容を整理し、経理報告書と成果報告書の取りまとめを行う。

1-2 研究体制(研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者)

1-2-1 研究組織及び管理体制

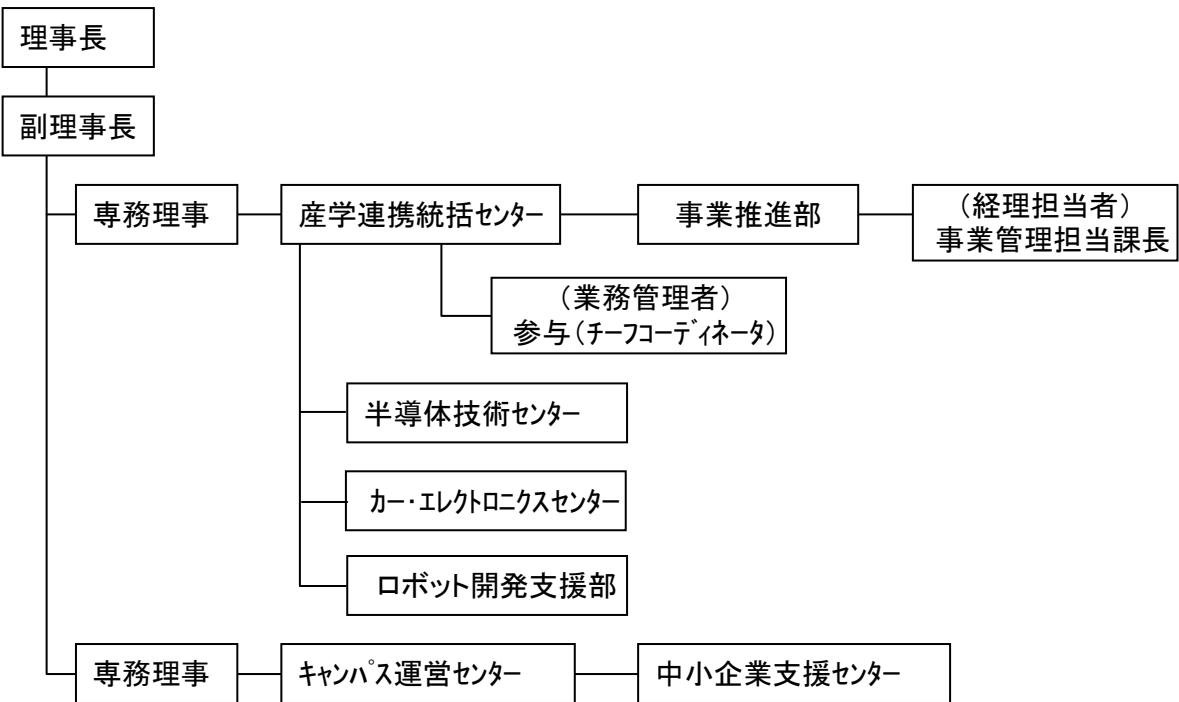
(1) 研究組織(全体)



(2) 管理体制

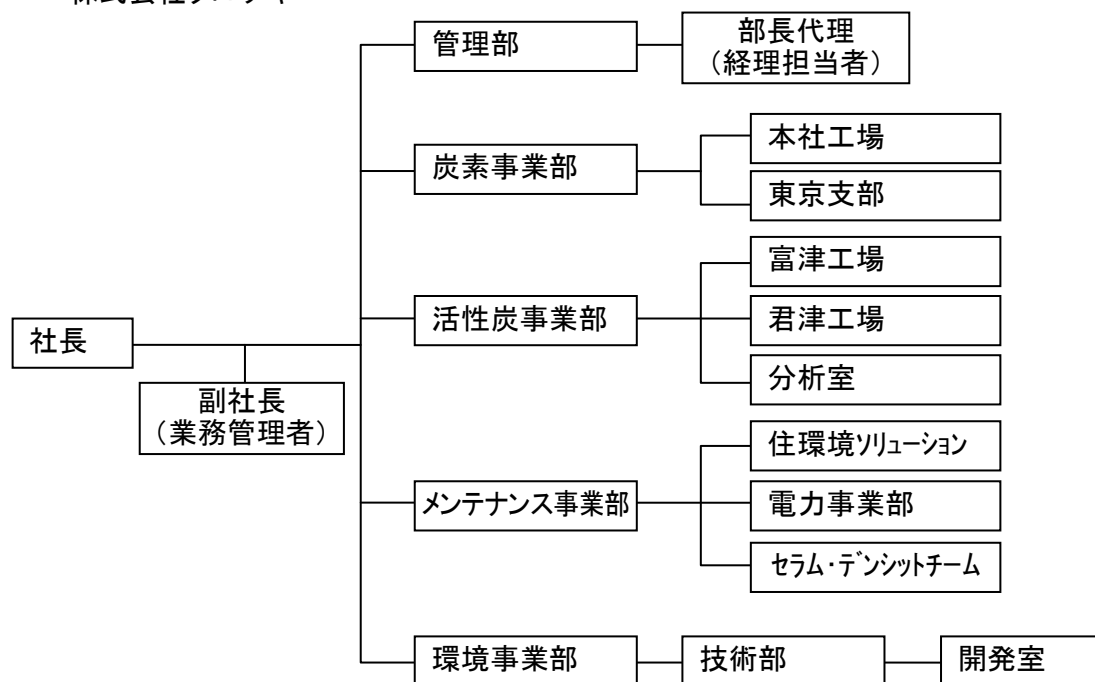
(a) 事業管理者

[公益財団法人北九州産業学術推進機構]

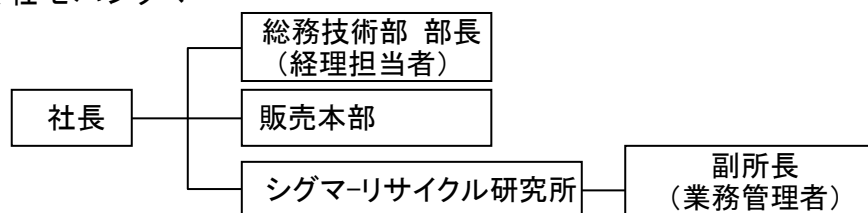


(b) (再委託先)

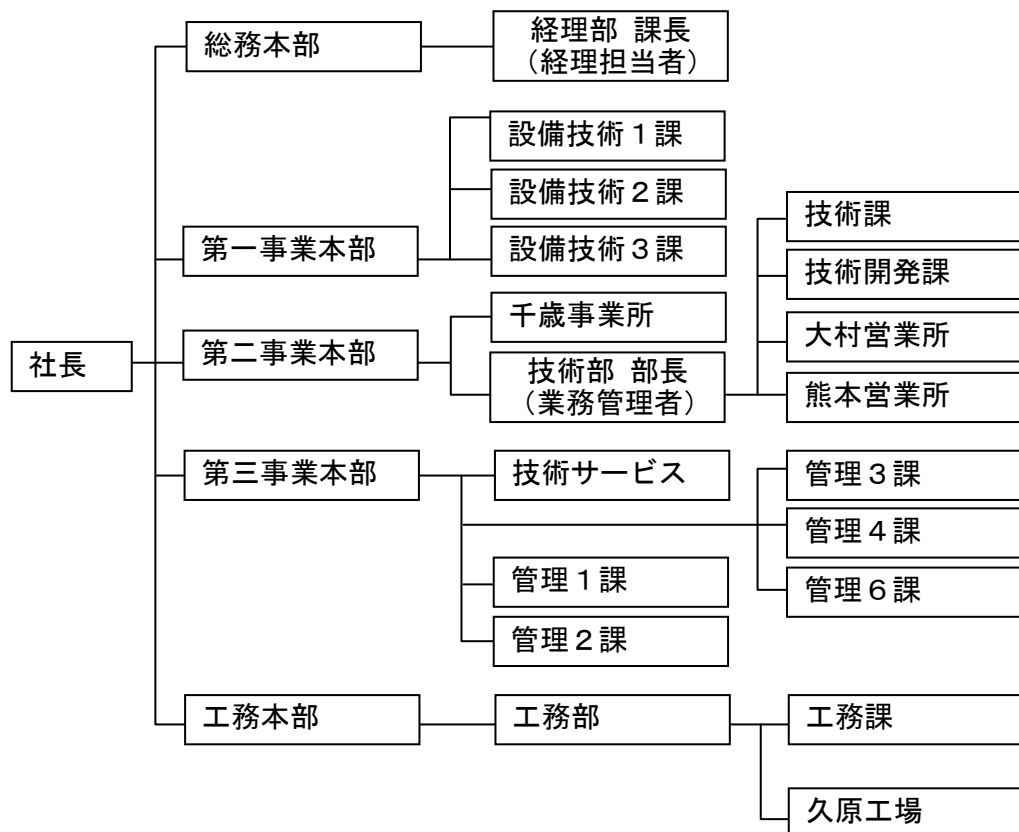
・株式会社クロサキ



・株式会社セパシグマ



・エヌ・ティ株式会社



1-2-2 管理員及び研究員

【事業管理者】公益財団法人北九州産業学術推進機構

管理員

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
北井 三正	産学連携統括センター・参与	④
湯村 隆史	産学連携統括センター事業推進部・事業管理担当課長	④
宮崎 さやか	産学連携統括センター事業推進部・事業管理担当課員	④

【再委託先】※研究員のみ

株式会社クロサキ

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
安田 光一郎	副社長	①、②、③
牛島 裕之	環境事業部・部長	①、②、③

株式会社セパングマ

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
真鍋 征一	代表取締役社長	①、②-1,3,4、③
尾池 哲郎	シグマ-リサイクル研究所・副所長	①、②-1,3,4、③
竹下 聡	総務技術部・部長	①、②-1,3,4、③
板井 豊充	シグマ-リサイクル研究所・研究員	②-1,3,4、③

エヌ・ティ株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
福田 大介	技術部技術課技術開発課・参事	②-3,4、③
幸松 正彦	技術部技術課・係長	②-3,4、③
野口 雄司	技術部・技術課員	②-3,4、③
松尾 善靖	技術部・技術開発課員	②-3,4、③

1-2-3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

公益財団法人北九州産業学術推進機構

(経理担当者)産学連携統括センター事業推進部 事業管理担当課長 湯村 隆史

(業務管理者)産学連携統括センター 参与 北井 三正

(再委託先)

株式会社クロサキ

(経理担当者)管理部 部長代理

北川 嘉人

(業務管理者)副社長

安田 光一郎

株式会社セパシグマ

(経理担当者)総務技術部 部長

竹下 聡

(業務管理者)シグマ-リサイクル研究所 副所長

尾池 哲郎

エヌ・ティ株式会社

(経理担当者)総務本部経理部 課長

峯 幸夫

(業務管理者)第二事業本部技術部 部長

福島 直之

1-2-4 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

推進委員会委員

(外部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
森 徹	三菱化学株式会社黒崎事業所・理事・管理部長	アドバイザー
神谷 昌秀	福岡県工業技術センター機械電子研究所・所長	アドバイザー
吉永 耕二	長崎大学工学部材料工学科・教授	アドバイザー

(内部推進委員)

氏 名	所属・役職	備 考
安田 光一郎	(株)クロサキ 副社長	委
牛島 裕之	(株)クロサキ 環境事業部・部長	
真鍋 征一	(株)セパシグマ 代表取締役社長	
尾池 哲郎	(株)セパシグマ シグマ-リサイクル研究所・副所長	
竹下 聡	(株)セパシグマ 総務技術部・部長	委
板井 豊充	(株)セパシグマ シグマ-リサイクル研究所・研究員	委
福田 大介	エヌ・ティ(株) 技術部技術課技術開発課・参事	委
野口 雄司	エヌ・ティ(株) 技術部技術課員	委
北井 三正	(公財)北九州産業学術推進機構 産学連携統括センター・参与	委
牧田 厚雄	(公財)北九州産業学術推進機構 産学連携統括センター・産学連携担当部長	

1-3 成果概要

本研究開発より、次のような成果を得ることが出来た。

1-3-1 ナノサイズ造核剤の開発

(1) 【(株)セパングマ】

原材料の見直し及び装置の自動化を行うことにより、10～20nm 径のナノサイズ造核剤を目標コスト 20 円/g で製造する技術と製造装置を確立した。装置は現場に移設可能で、所定の原水水質に対して必要な造核剤処理量を確認した。モノマー、オリゴマーを多く含む M 社排水に対し、シリカ/アルミナ系触媒による前処理により、CODを 1500ppm から 720ppm まで低減(低減率 52.0%)でき、消臭も可能であった。

(2) 【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

(a) M 社内実証試験

M 社有機排水を用いた連続システム化設備での実証試験を平成 24 年 10 月 5 日に行った。詳細結果は、1-3-2 に示す。

(b) 電気化学処理装置での処理試験

電気化学処理装置を、H24/4～6 月に設計製作、H24/9～12 月にラボ実験を実施。溶解塩類の低減には一定の効果を確認したが、pH10 以上のアルカリ排水や有機溶剤を多く含む排水には不適等、限界も確認。

1-3-2 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発

(1) 【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

(a) M 社内実証試験

平成24年1月からのラボでの基礎実験を受け、平成24年6月から9月上旬まで M 社有機排水においてアクアハート(本事業設置のアクアカーボンを主体とする処理システム)による実証試験を実施。下記の結果を確認、目標を達成した。

ア) 分解速度が速く、短時間での処理が可能

イ) 発生汚泥が少ない

ウ) 生物阻害物質(塩化物イオン)に対し抵抗力あり

エ) 負荷変動に強く、安定処理が可能

オ) 処理費用(電気代、薬品代、消耗品代)目標:100 円/m³を達成

(b) 連続システム化設備での実証試験

本事業で設計・製作した連続システム化設備(曝気設備—造核剤処理装置—沈殿槽—孔拡散型水処理装置;処理能力:500L/hr)での実証試験を、M 社有機排水を用いて、平成 24 年 10 月 5 日に実施。連続システムの有効性を確認した。

(2) 【(株)セパングマ】

再生セルロース膜製造装置を設計製作した。本装置で試作した再生セルロース膜は、原子間力顕微鏡観察の結果、不織布に張り付くように、かつ空隙を埋めるようにセルロース構造が発達していることを確認、開口部内部は徐々に穴径が小さくなっていることが目視でき、孔拡散膜特有のグラディエント構造で、かつ 500nm 程度の粒子除去性を発揮する構造を確認。さらに、上記製造装置を改良し、歩留まり向上と高品質化、高速化(20mm/sec)を達成、シワなどの不良が発生しない製造手法を開発した。試作した膜を使用して 1 m²膜カートリッジを製作、性能試験を行い、流路幅と、流路を流れる原水流速から、流路におけるひずみ速度を算出し、流路幅を 4mm に決定した。

1-3-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化

(1) 【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)担当分】

(a) 他社の排水のラボでの処理試験

T 社有機排水、K 社有機排水及び油脂排水に関して、各単位操作(電気化学、エアレーション)

ン、造核剤、孔拡散膜、アクアカーボン)での処理を確認。COD 低減効果は、アクアカーボンが最も高いことを確認。

(b) 各種排水に対する処理プロセス及び処理コストの比較

排水名	客先要求事項	処理対象物質	適用開発技術 ※1、※2						処理前	処理後	開発結果	コスト※3 円/m3
			造核	エア- レーション	収着	孔拡散	アクアカーボン	電気化学	COD(mg/L)	COD(mg/L)		
樹脂排水	COD除去	COD除去	×	△		×	○	×	685	307	アクアカーボン	<100
		溶解塩類	—	—		—	—	◎				
有機排水	COD除去	COD除去	×	×		×	◎	×	567	134	アクアカーボン	<100
		溶解塩類	—	—		—	—	○				
油脂排水	脱塩	COD除去	×	×		×	○	×	719	338	電気化学	処理性の確認
		溶解塩類	—	—		—	—	○				
エボキシ排水	COD除去	COD除去	×	△		×	◎	×	54,390	17,382	アクアカーボン	<100
		溶解塩類	—	—		—	—	—				

補足説明 ※1 除去率を下記の記号にて示す。
◎: 除去率 60% 以上
○: 除去率 40% 以上
△: 除去率 20% 以上
×: 除去率 20% 以下

※2 運転諸元について下記に示す。
1) 造核剤注入量: 5mg/L
2) アクアカーボン: ビーカー試験機、5h処理
3) エア-レーション: 気液比1:120、5h処理
4) 電気化学処理: 2.5h処理

※3 コスト算定について
1) 電気料金: ◎ 8円/KW
2) 電気代、必要薬剤代、消耗品代含む

(2) 【株セパングマ担当分】

各種排水にシステムの要素技術を適用し、処理性能とコストを確認した。処理性能の安定性やメンテナンスの簡便性、処理設備の耐震性において既存技術との差別化をユーザーへPRし、一定の評価を得た。結果のまとめを下記に示す。

客先名	処理工程					処理対象	除去率	処理コスト	達成率
	1	2	3	4	5				
K 社	A	C	D			COD, SS, 大腸菌、 アンモニア性窒素他	41%(COD)	168 円/t	50%
D 社	B	A	C	D		硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素	93%	110 円/t	100%

A: 酸化(還元)処理, B: 触媒処理, C: 造核処理, D: 孔拡散膜処理, E: 後処理

客先名	処理対象目的	適用開発技術				開発結果	処理前	処理後	判定
		酸化	還元	造核	孔拡散				
K 社	COD 除去	○				酸化処理→ 造核・孔拡散	30.7ppm (COD)	18ppm (COD)	○
	SS 除去			○	○				
	大腸菌除去	○		○					
	アンモニア性 N	○							
D 社	窒素除去		○			還元処理→ 造核・孔拡散	0.8ppm (N分)	0.06ppm (N分)	○
	SS 除去			○	○				
	F除去			○					

1-3-4 研究全体の総括、プロジェクトの管理運営【(公財)北九州産業学術推進機構】

15 ページ, 1-2-4 記載の 3 名の外部推進委員臨席の下、管理法人 公益財団法人北九州産業学術推進機構, 再委託先(株)クロサキ, (株)セパシグマ, エヌ・ティ(株)で研究開発推進委員会を構成した。また、研究実施機関相互の情報交換, 進捗状況確認, 方針検討決定のための実務者会議を定期的に実施した。

【推進委員会の開催】

- 1) 第1回(平成24年7月26日)
H24年度研究開発の具体的実施計画と実施状況の報告及び協議を行った。
- 2) 第2回(平成24年12月13日)
H24年度研究開発の実施状況と事業終了までの計画の報告及び協議を行った。
- 3) 第3回(平成25年2月7日)
H24年度研究開発の実施状況と事業成果に関する報告及び協議を行った。

【実務者会議】

- | | | |
|-----|----------|-----------|
| 1) | 4/17(火) | @(株)セパシグマ |
| 2) | 5/24(木) | @(株)クロサキ |
| 3) | 6/19(火) | @(株)セパシグマ |
| 4) | 7/17(火) | @(株)クロサキ |
| 5) | 8/08(水) | @(株)セパシグマ |
| 6) | 9/20(木) | @(株)クロサキ |
| 7) | 10/05(金) | @(株)クロサキ |
| 8) | 10/22(月) | @(株)クロサキ |
| 9) | 11/22(木) | @(株)クロサキ |
| 10) | 12/04(火) | @(株)セパシグマ |

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人 北九州産業学術推進機構(担当:北井)

連絡先 Tel: 093-695-3006
Fax: 093-695-3018
E-mail: m-kitai@ksrp.or.jp

第2章 本論

2-1 ナノサイズ造核剤の開発

【開発目標】:

H23 年度:10~20nm 径のナノサイズ造核剤製造コスト $\leq$ 20 円/g

H24 年度:製造排水の水質に応じた前処理技術の確立

2-1-1 ナノサイズ造核剤の開発

【H23 年度】

(1) 造核剤製造コストの低減【株セパシグマ】

製造コストの内訳は、主に原材料費、人件費、運搬費であり、約 175 円/g-造核剤であり、特に人件費、運搬費が大きな割合を占めていた。設定したコスト目標 20 円/g-造核剤を達成するため、原材料の見直し及び製造プロセスの自動化を実施した。またその造核性能を評価した。

対策1.【原材料の見直し】

まず原材料について次の通り見直し、造核性能を評価した。

〈原材料見直し表〉

原材料	見直し前	見直し後
水	蒸留水	水道水および処理水
塩化鉄	精製塩化鉄	工業用塩化鉄溶液
苛性ソーダ	顆粒状苛性ソーダ	工業用フレーク状苛性ソーダ
酸	試薬用塩酸	工業用塩酸

低コスト原材料を使用した場合の造核剤をテーブルテストにて試作し、粒径を測定した。またそれぞれの試作品の造核性能を比較した。

〈低コスト造核剤試作(テーブルテスト)結果〉

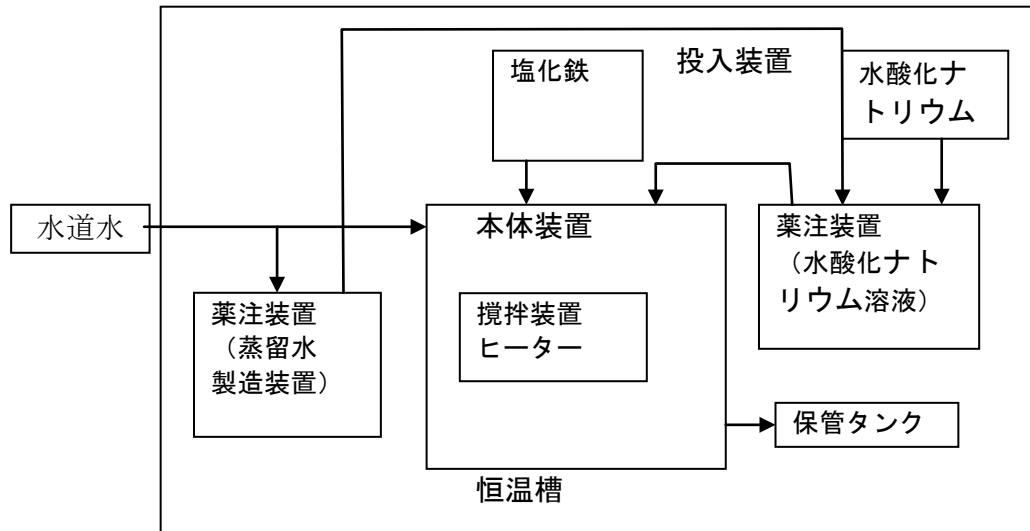
	従来品	試作品
平均粒径	15 別ピークなし	13.5 ただし、8.8um 付近に別ピーク有
標準偏差	7.2	4.8

以上の結果から、水処理用途(特にCOD処理用途)への造核性能は維持したまま、原材料を見直すことが可能となった。

対策2.【造核剤製造装置の開発】

人件費・運搬費を改善するための造核剤製造装置の試作機を検討し、造核剤の自動製造技術を開発した。造核剤は塩化鉄と水酸化ナトリウム(pH調整剤)、および水を所定の順序、温度、pH で混合、攪拌して製造される。本体装置、投入装置(塩化鉄、水酸化ナトリウム)、薬注装置、制御盤、電子プログラムで構成される。

〈造核剤製造装置イメージ図〉



最終的に完成した試作機は次の通りである。

〈写真:造核剤製造機〉



設計開発した造核剤製造装置を使用し、対策1.【原材料の見直し】の材料を使用して、水処理用造核剤を試作した。試作した造核剤の物性値から、目標とする10～20nm径の造核剤の試作を達成できた。これにより、研究開発後に10分の1のコストを達成できる見通しが得られた。その詳細を下記する。

〈開発前コストと開発後コスト(円/g-造核剤)〉

	水	塩化鉄	NaOH	人件費	光熱費	運搬費	合計
開発前	0.5	5	0.1	152	12.1	5	174.7
開発後	0	0.2	0.1	5	12.1	0	17.4

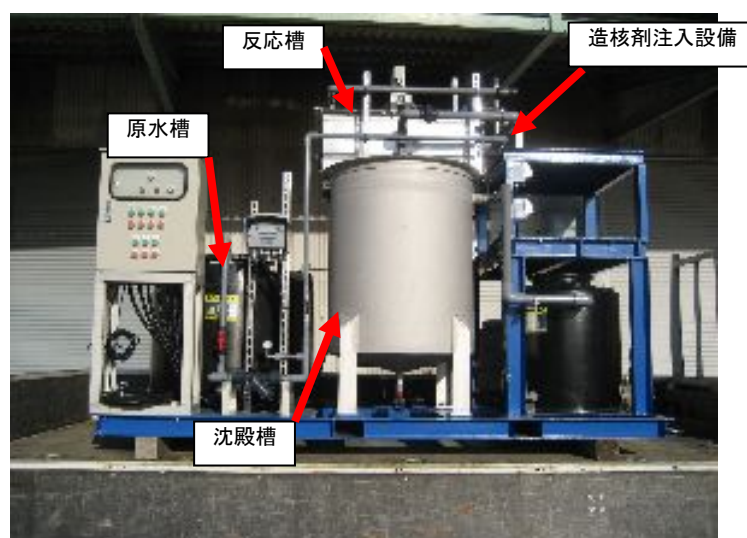
対策3.【試作した造核剤造核性能の評価】

試作した造核剤について重金属イオンの除去率を測定する方法で造核性能の評価を行った結果、Cd除去率48.6%、Cr除去率66.0%、Pb除去率83.3%であり、これは従来品の除去率とほぼ同等を確認した。以上のように、生産面及び性能面の両方を満足する従来品と同等の造核剤を、20円/g-造核剤以下にて製造することが可能となった

(2) 造核剤処理装置の開発・試作【㈱クロサキ】

造核剤処理装置とは造核剤処理を自動で行う装置であり、処理対象物質は有機物だけでなく重金属や陰イオン化合物等も対応可能である。M 社排水を想定した本装置は、原水槽、エアレーション設備、造核剤注入設備、反応槽、沈殿槽から構成され、原水槽に着水した排水はポンプでエアレーション設備に送られ、次に反応槽で造核剤を注入し大粒子化させ沈殿槽で固液分離を行う処理プロセスになっている。時間当たりの処理量は最大 500ℓ/hr である。造核剤処理装置の外観写真を示す。

〈写真：造核剤処理装置〉



(3) M 社排水ラボ実験【㈱クロサキ】

M 社排水を用いたラボ実験結果を示す。下記3種類の前処理方法につき、造核剤処理と組み合わせて実験を行った。

〈表：前処理方法〉

前処理方法	内容・目的	実験条件
PS (ポリエチレン) 吸着処理	ベンゼン核を持った物質をポリエチレンに吸着させて除去する方法。本実験ではポリエチレンスルホン酸が対象になる。	ポリスチレン投入量 10v/v% 接触時間 3 時間
泡沫分離	マイクロバブルを吹き込み界面活性作用のある物質を気泡に取り込み除去する方法。本実験ではポリエチレンスルホン酸やメタノールが対象になる。	マイクロバブル注入量 0.02v/v% 接触時間 40 分
エアレーション	エアレーションにより低分子・低沸点物質を大気放散により除去する方法。本実験では、メタノール、メチラールやアンモニア類が対象になる。	G/L=500 G=4000ℓ/min L=8ℓ/min

実験結果を以下に示す。COD 除去率は 10～20%であり、3種類とも同じような結果となった。

	吸着処理	泡沫分離	エアレーション
原水 COD (mg/ℓ)	842	851	833
処理水 COD (mg/ℓ)	706	842	743
除去率 (%)	16.0	1.1	10.8

【H24 年度】

(1) 造核剤製造装置の運転制御プログラムの改造 【株セパングマ】

最終的な目標である造核剤製造装置の自動化のため、H23 年度に取得したデータを基に、運転制御プログラムの改造を行った。造核剤製造は、原材料投入時温度、pH、原材料の投入回数及び投入タイミング、攪拌時間、昇温降温待ち時間を電子制御することで、最終的な粒径を微調整できる。また、製造コストをさらに改善するため、加熱放熱サイクルを最小限にするためのプログラム改良を行った。

- ・ 昇温降温プログラム改良
- ・ 投与量入力プログラム改良(精度向上)
- ・ 洗浄プログラムの設置(歩留まり向上)

以上の改造により、製造時間を改造前の6時間から2時間程度までに短縮できた。作製量は、最大8L／2h であり、原料費や光熱費などを含んだコストは昨年度報告同様に約20円／gであることが分かり、計画通りの仕様に改造できた。

(2) M 社の排水を用いた実証試験 【株クロサキ】 詳細は、2-2-3 に記載。

2-1-2 造核剤注入量の最小化

【H23 年度】

(1) アクアカーボンの開発・試作 【株クロサキ】

(a) 装置の概要

アクアカーボン装置とは、大きく分類すると固定床型の生物処理法に位置づけられる。しかし他の固定床型生物処理法と違う点は、担体にカーボン粒子を選定したところである。本装置は、カーボンの吸着作用と微生物の分解作用により有機物を除去する。従って、微生物の分解能だけに期待した従来の処理法(活性汚泥法も含む)では除去が困難であった難分解性有機物や微量有機物質についても、本装置の場合はそれらの物質を一旦カーボンに吸着し、その後微生物が時間をかけてゆっくり分解することができるので、有機物の処理性に優れた装置といえる。また本装置に使用するカーボン担体は、活性炭ほど比表面積が大きいので吸着と生物分解がバランスよく行われ、吸着性の自己再生能力が高く、目詰まりが起こりにくい特徴がある。

(b) M 社排水ラボ実験

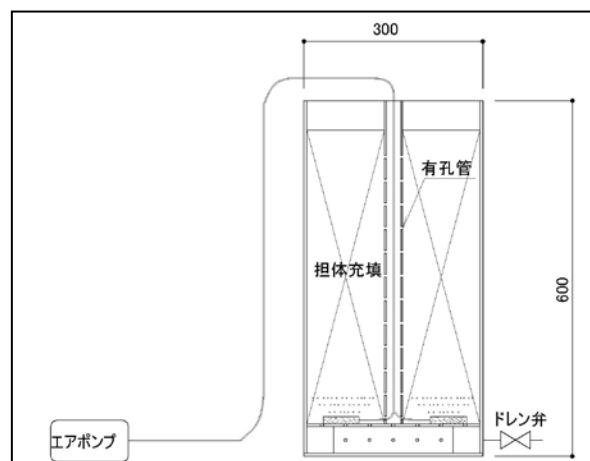
小型実験装置でバッチ実験を行い、処理水のCODが目標の300mg/l以下になるか、また、目標に達するまでの時間も確認。実験方法は以下。

- | | |
|----------------|-------------------------|
| ① 担体を装置内に充填。 | ④ 原水 COD は 870mg/l |
| ② 排水を 10l投入。 | ⑤ 曝気量 0.35l/l (エア量/排水量) |
| ③ 採水はドレン弁より採取。 | ⑥ 測定水質項目 COD、水温、pH |

＜小型実験装置仕様＞

担体充填量	30ℓ
空隙率	35%
排水量	10ℓ

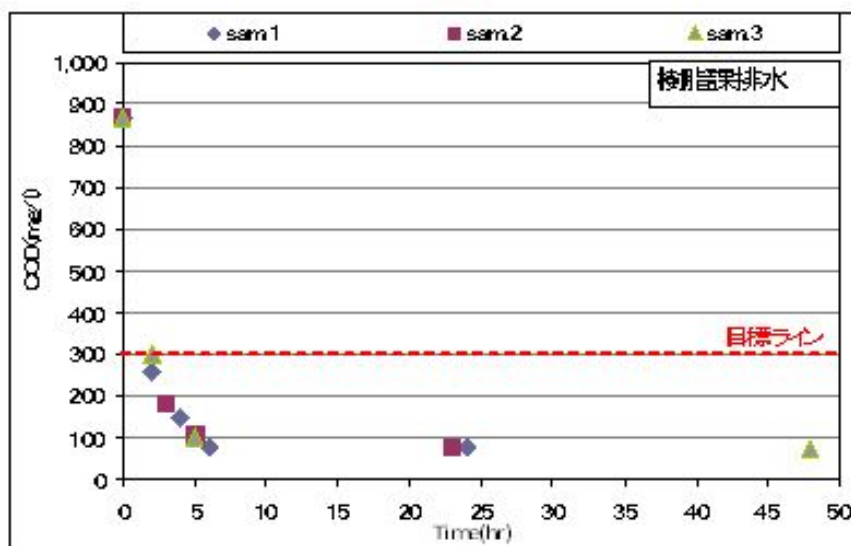
＜小型実験装置フロー図＞



(c) 実験結果

- ① 水温は 20℃程度で、生物処理が行われるには比較的好条件であった。
- ② pH も中性程度で安定して推移した。
- ③ 実験開始直後から COD は急激に低下し、2 時間後には目標ラインである COD300mg/ℓ以下に達した。最終的には COD100mg/ℓ以下にまでなった。M 社排水に対して十分処理効果があることが確認された。

〈図: COD の経時変化〉



(d) アクアカーボン装置の開発・製作

上述のラボ実験の結果を基に、原水の COD が 900 弱 mg/ℓ を 2 時間で 300mg/ℓ に出来るアクアカーボン装置 (時間当たりの処理能力 500ℓ) の設計・製作を行った。

- ・大きさ: 有効容量 1800ℓ、φ 1,080mm × 2,100mm
- ・処理能力: max 500ℓ/hr
- ・消費電力: 0.75kW
- ・装置構成: 原水槽、生物反応槽、カーボン粒子
- ・処理方式: カーボンの吸着、微生物の分解

〈アクアカーボン装置〉



〈アクアカーボン粒子〉

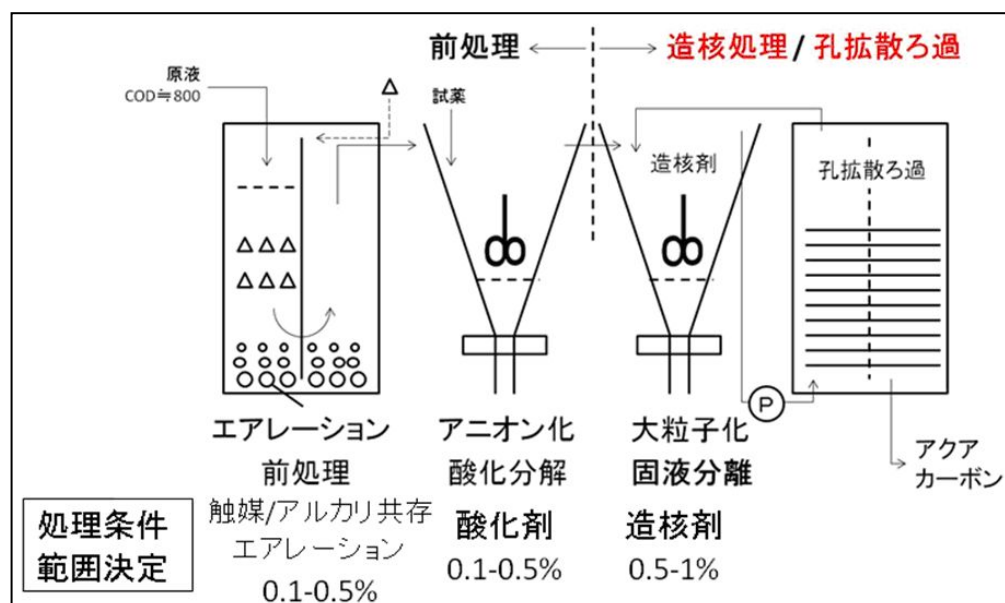


(2) 造核処理及び固液分離検討【(株)セパシグマ】

(a) M 社排水処理フローの検討

技術調査(山洋商事(株)への聞き取り調査)を基に、M 社排水の処理法を考案した。

＜M 社排水処理フロー図＞



(b) 実験結果

上記 (a) の処理方法により、M 社排水4種類(①有機排水, ②アミド系排水, ③アミン系排水, ④雑排水)につき、処理実験(テーブルテスト)を行った。造核処理によってCODを200～250mg/ℓまで低減することができ、目標値 (≦300ppm) を達成したが、処理コスト目標は未達であった。

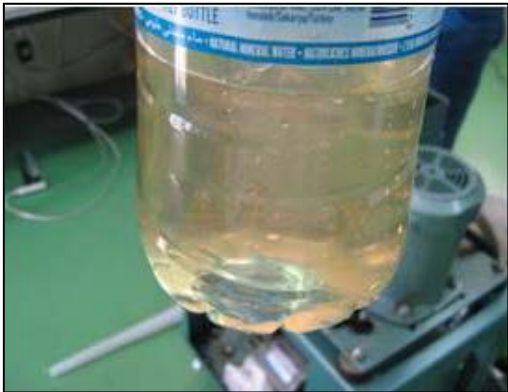
＜表：造核処理実験結果（COD (mg/ℓ) 値）＞

	原液	前処理	酸化分解	造核処理
①有機排水	800	450	300	250
②アミド系排水	750	600	360	300
③アミン系排水	750	200	200	200
④雑排水	800	450	300	200

(c) 固液分離装置の開発

水酸化鉄コロイドによって生じる大粒子は、比重の軽い凝集体であり、(株)セパシグマが行ってきたラボスケールでの実験の結果、間断的に攪拌(間欠式遠心分離)することによって効率的に分離できる。検討の結果、遠心分離による分離が大粒子には適していると判断し、トリプルアール(株)製遠心分離機のデモ機を使用し、分離実験を実施した結果、分離性能が良好であり、かつ間欠運転仕様への改造も対応可能であった。

改造した固液分離装置を用いて、造核処理後の排水について固液分離実験を行った。実験の結果、1800rpm の 30sec 間欠運転によって、回転体内部に大粒子残渣が確認され、固液分離を達成した。

＜固液分離実験状況＞	
＜遠心分離機＞ 	＜処理液＞ 
＜残渣＞ 	＜装置基本仕様＞ ・ 処理流量：50ℓ/min、 ・ 回転数：0～2265rpm（インバーター制御） ・ 特殊仕様：間欠運転機能（数秒単位の運転・停止設定可能）

【H24 年度】

（1）M 社での実証試験 【株クロサキ】

詳細は、2-2-4 に記載。

（2）更なる低コスト化に向けた前処理技術の開発 【株セパシグマ】

更なる低コスト化の為、CODの原因物質である有機性物質に対して、造核剤が有効に働くための前処理条件を検討した。造核剤は、高濃度オリゴマーや溶解性オリゴマーが共存する場合、本来の処理対象であるイオン類、重金属類、及びオリゴマーの大粒子化効果を発揮する前に、水酸化鉄として沈澱してしまい、不適応であるが、一定濃度以下のオリゴマーであれば、重金属類との同時処理が可能と考えられる。オリゴマー等の低減に有効な新たな物理化学的処理手段として、以下の収着剤や触媒処理を検討した。

a) 収着剤処理

収着剤とは、気体や液体が固体の表面に吸着され、またその内部にも吸収されること、あるいは吸着と吸収が同時に起こることを意味する。物質間の親和力を活用し、類似の安価な物質に処理対象物質を収着させて、高濃度オリゴマーを一定濃度以下に処理することができる。ここでは、廃棄用の発泡ポリスチレンを約4～7mm の顆粒状に加工して、この顆粒をカートリッジに充填し、収着装置の通液ユニットに設置することによってCOD原因物質をターゲットとした収着性能について検証した。

b) 触媒処理

触媒処理とは、重合不良の結果残留したオリゴマーの再重合に有効な触媒を接触させることで、高濃度オリゴマーを粒子化させる処理である。高濃度オリゴマーの処理には排水処理の前処理に利用されている砂ろ過が有効な場合があり、特に酸化や重合を促進する触

媒を共存させた砂ろ過が有効な場合がある。具体的な処理法として、初段の高濃度オリゴマーと夾雑物の除去にシリカ/アルミナ系触媒を適用し、その後、造核処理、収着処理を行う方法である。

検討においては、まずテーブルテストを行い、処理法を確定後、処理装置を試作し、処理実験を行った。テーブルテストでは、収着剤として、発泡ポリスチレン、ナイロン、触媒としてシリカ/アルミナ系触媒を使用した。

＜M 社排水における発泡ポリスチレン収着処理による処理実験の様子＞

収着処理塔	左：収着処理後、右：原水
	

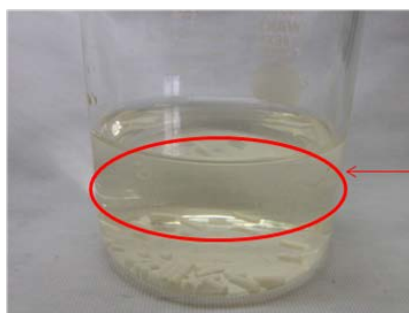
三菱化学樹脂課廃液におけるシリカアルミナ触媒によるCOD低減の様子



処理前の原液（透明）



S/A触媒添加による発泡



発泡後の浮遊物



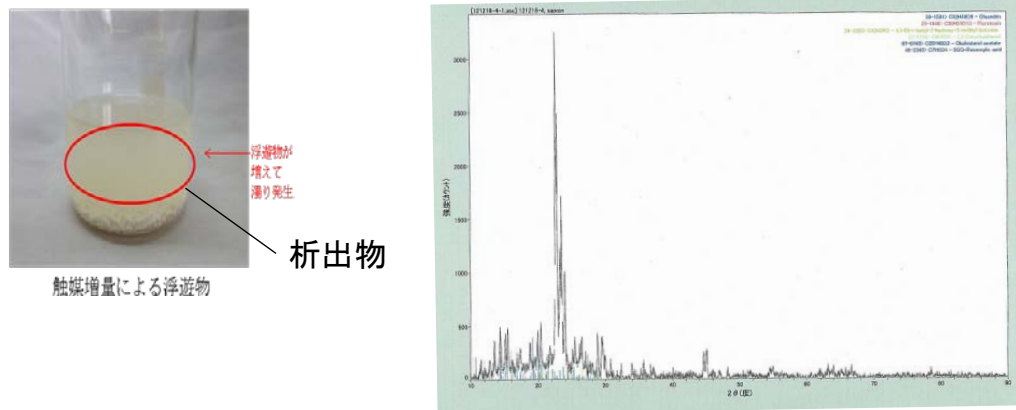
触媒増量による浮遊物

＜組み合わせシステム数案の処理前後COD値 / ＞

排水 Lot	収着剤	処理前	処理後	除去率	臭い
2011.12.09	ポリスチレン	1320	165	87.5%	やや低下
2012.10.05	ポリスチレン	1500	1500	0.0%	変化なし
	ナイロン	1500	1200	20.0%	変化なし
	Si/Al 触媒	1500	720	52.0%	ほぼ消失

テーブルテストの結果、収着処理においては廃液の Lot によって大きな差が生じた。シリカ/アルミナ系触媒の場合は、目視において再重合と思われる粒子の発生が確認された。また処理後に得られたろ液では臭いがほぼ消失した。

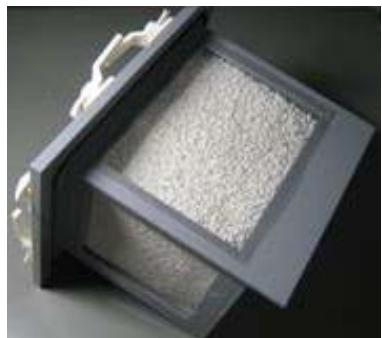
触媒処理において白色の析出物（浮遊物）が確認されたため、析出物をろ過後乾燥し、XRD 分析を行った。



分析の結果、白色析出物は複数の有機物の混合物であり、ベンゼン環を有する物質や、カルボン酸などの官能基が特定された。Si/Al系触媒により、排水中の有機物モノマー、オリゴマー微粒子が、可視化できる程度に大粒子化したと推察できる。

以上のテーブルテストの結果から、本実験ではシリカ/アルミナ系触媒を使用することとした。シリカ/アルミナ系触媒を収着カートリッジに充填し、触媒によるオリゴマーの重合促進を行った。重合促進によって粒子化したポリマー粒子は、①収着装置の後段において収着剤によって捕捉する、あるいは②収着装置では捕捉せず、孔拡散膜処理および沈殿槽において処理する、といった処理法が考えられる。今回はより確実に処理が可能である②の手法によって処理を試みた。

収着処理装置の収着カートリッジに触媒を充填し、原水を通液して処理を実施した。収着処理装置の構造に関する詳細は 2-1-3 (2) 有機物の除去技術の開発に示す。本実験では、5 倍希釈の排水100Lを 5 時間にわたって通液することによって、CODが希釈後初期値の 270ppm から処理後 40ppm へ減少していることを確認した。この際に、pH と電導度に変化は見られなかった。目標処理速度は 500L/h であり、この目標を満たす技術であることを確認できた。

収着処理装置枠	収着カートリッジ外	触媒充填
		

2-1-3 金属イオン・有機物・塩類除去のデータ化

(1) 金属イオンや塩類を除去対象とした検討【(株)クロサキ】

(a) 電気化学処理装置の設計・製作

H24年4月～6月にかけ、下記条件を満足する電気化学処理装置を設計・製作した。

ア. 脱塩、濃縮回収を目的としたラボ試験及び現地試験が可能な可搬型ユニットとする。

イ. 可能な限り、処理量が多い装置構成とする。

ウ. メンテナンス性を重視し、極力汎用性の高い部品を用いる。

エ. 電気化学の心臓部で有る部材も、分解清掃が可能なものとする。

オ. 運転時の全ての流路流量及び消費電流等のデータ採取が可能なものとする。

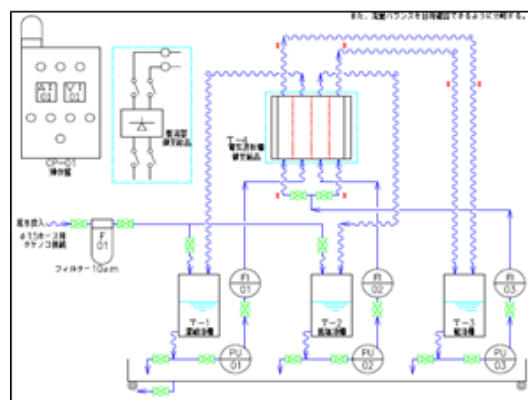
又、連続運転中においてもサンプリング等が常時可能である事。

カ. 電源仕様 100V(50/60Hz)とする。

<電気化学処理装置仕様>

品 名	仕 様	数量
整流器	AC100V1 φ 50/60Hz DC35V 10A	1
電気透析槽	CH-0 型槽(標準 10 室構成) 有効面積 2.1cm ²	1
イオン 交換膜	陽イオン膜 16×28cm	14
	陰イオン膜 16×28cm	10
室 枠	D 室枠 0.75mmt, p.p.	11
	C 室枠 0.75mmt, p.p.	10
	極室枠 0.75mmt, p.p.	6+6
流量計	AC1510P 標準型 レンジ: 6～600L/h	3
移送ポンプ	MD-30 標準型 17L/min H=3.1m(50Hz) H=4.4m(60Hz)	3
濃縮水槽	角型 PP 容器 3.5L 下部コック付	1
脱塩水槽		1
極液水槽		1
原水受入 フィルター	250F-RA-001 標準型 10μm 糸巻フィルター	1
操作盤	ABS 製	1
直流電流計	y-2N 標準型 定格 15A	1
直流電圧計	y-2N 標準型 定格 50V	1
SS 製架台	ドレンパン・キャスター付	1

<電気化学処理装置フロー>



<電気化学処理装置>



(b) ラボ実験

H24年9月～12月にかけ、下記排水を対象にラボ実験を行った。

〈実験対象排水と実験期間〉

ラボ実験対象排水	実験期間
M 社有機排水	H24年 9月27日～10月17日
K 社有機排水	H24年11月12日～11月14日
K 社油脂排水	H24年11月15日～11月16日

なお、T 社のエポキシ排水も準備したが、有機溶剤等(アルコール)が含まれており、イオン交換膜への悪影響の恐れがあることからラボ実験は行わなかった。

〈排水の水質分析結果〉

No.	分析項目	単位	M 社有機排水	K 社有機排水	K 社油脂排水
1	COD	mg/L	568	567	770
2	電気伝導率	mS/cm	12.0	12.0	4.06
3	塩化物イオン	mg/L	4,000	80.0	10.0
4	Na イオン	mg/L	2,600	2,200	570
5	pH	—	6.80	8.63	5.42
6	色	—	薄黄色	薄白色	薄茶色
7	臭気	—	芳香性臭	芳香性臭	油脂性臭
8	水温	℃	16.5	16.0	15.9

(c) 実験条件と実験状況

- ア. 整流器電圧: 5V、電圧については成り行き
- イ. 試験液量: 5L/バッチ(脱塩水槽、濃縮水槽、極液水槽)
- ウ. 極液水槽: 硫酸ナトリウム(3%溶液)
- エ. 処理時間: 最大 2.5 時間処理



(d) 実験結果

No.	分析項目	単位	M 社有機排水		除去率 (%)	K 社有機排水		除去率 (%)	K 社油脂排水		除去率 (%)
			前	後		前	後		前	後	
1	COD	mg/L	568	568	0	567	567	0	770	770	0
2	電気伝導率	mS/cm	12.0	4.0	66.6	12.0	7.35	38.8	4.06	1.06	73.9
3	塩化物イオン	mg/L	4,000	630	85.3	80.0	40.0	50.0	10.0	6.0	40.0
4	Na イオン	mg/L	2,600	640	75.3	2,200	1,400	36.3	570	340	40.0

* 前: 原水, 後: 処理水を示す。

(e) 考察

- ア. 処理時間に応じた処理性を確認した。
 - イ. 溶解塩類の除去には、処理時間を要する。
 - ウ. 排水性状により、処理時間における溶解塩類の除去率が異なる。
- 以下の成分が含まれている場合は、電気化学処理ができない可能性がある。
- ・使用するイオン交換膜の特性上、pH10以上のアルカリ成分を多く含む排水
 - ・有機溶剤を多く含む排水

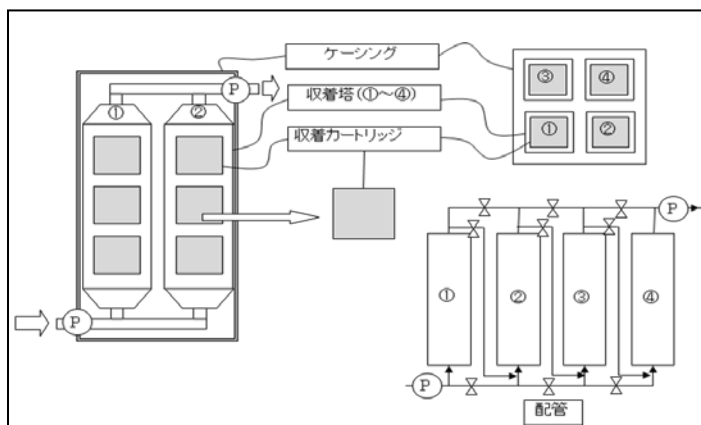
(2) 有機物の除去技術の開発【株式会社セパングマ】

造核剤による有機物の除去性能を向上させるための触媒処理技術を開発した。計画では収着剤、触媒等を充填させた処理装置の開発を目指し検討を進めてきたが、実験の結果、本年度8月にサンプリングしたM社排水に対して、触媒処理が最も大きな効果を発揮したため、最終的には収着処理装置というよりは触媒処理装置となった。触媒処理は排水中に含まれる難分解性有機物であるモノマーやオリゴマーを、触媒に接触させ、重合させることで、大粒子化させる技術である。実験結果は①-2 2)更なる低コスト化に向けた前処理技術の開発に示した。

処理能力500l/hr規模の触媒処理装置を設計し、充填塔内部の構造(仕切り板の形状、触媒の充填方法、空隙率等)を開発し、収着処理装置を試作した。処理方式は原水が下部から上方向に均一に流れ、カートリッジに収納された収着剤(触媒)に均一に接触する方式である。均一に原水を触媒に接触させるため、各カートリッジ下部全面に仕切り板を設け、触媒全体に接触した後に、次段のカートリッジに通液されるような構造とした。カートリッジを3個収納できる収着塔を4本内蔵し、外装をケーシングで囲み、収着塔の入口出口は、配管で連結されるマニフールド形式にて連結した。カートリッジは人力による取り外しが容易である。

＜収着処理装置の設計図＞

本装置は主要なCOD原因物質であるオリゴマー、モノマーの収着あるいは再重合処理のための装置である。効率的な処理のためには、収着剤あるいは触媒へ原因物質を吸着・収着・接触させる必要がある。そのため、上記のような収着カートリッジを作製し検証を行った。検証結果は2-1-2 (2) 更なる低コスト化に向けた前処理技術の開発に示した。



＜収着剤充填部構造と仕切り板＞

触媒を充填したカートリッジを処理装置にセットし、処理実験を行った。処理の結果、カートリッジを通過した原水はテーブルテストの結果と同様に白濁した。



2-2 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発

【目標】実用サイズの孔拡散膜の設計・最適素材の選定を行うとともに、研究開発で取得したデータを基に、連続運転を実現させる試作機を設計する

2-2-1 孔拡散膜の開発・製造

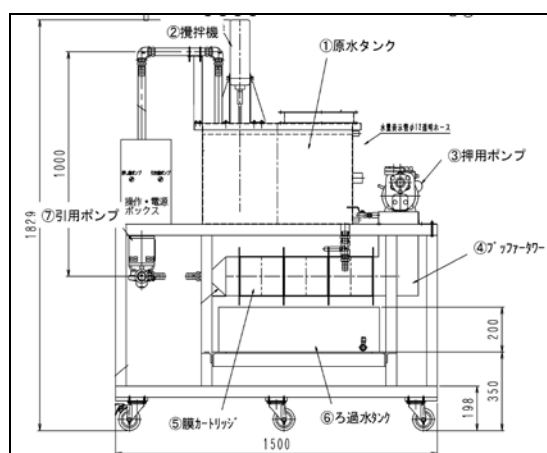
【H23 年度】

(1) 孔拡散型水処理装置の開発・製作 【(株)クロサキ】

(a) 孔拡散型処理装置の開発・政策

孔拡散型水処理装置は、原水タンク、攪拌機、押し用ろ過ポンプ、バフファータワー、膜カートリッジ、ろ過水タンク、引き用ろ過ポンプから構成されている。処理プロセスは造核剤処理された排水を押用ポンプおよび引用ポンプで流量調整、圧力調整を行いながら膜カートリッジで固液分離を行うシステムとした。時間当たりの処理量は最大 500ℓ/hr である。

＜図：孔拡散型水処理装置組＞



＜写真：孔拡散型水処理装置＞



(b) 孔拡散型水処理装置に求められる最適膜概略仕様の策定

孔拡散型水処理装置の開発と平行して、M 社排水に適した分離膜の仕様を策定する必要があった。最適膜仕様の策定は(株)セパシグマと協議を重ね、以下の考え方で、再生セルロース膜製造装置の設計・製作を行うこととした。

- ・ 剛性を増大するため、アセテート原液を不織布や樹脂製メッシュなどに流液する。
- ・ 単位時間当たりの生産量増大の為、塗工する不織布などをベースフィルムに乗せて連続製膜し、生産にかかる人件費を減らす。

(2) 再生セルロース膜製造装置の設計・製作 【(株)セパシグマ】

(a) 製膜メーカーへの技術調査

フィルム上への再生セルロース製膜については、セルロース系の素材技術で豊富な経験と生産技術力を有する製膜メーカー（旭化成せんい(株)）へのメッシュや不織布をベースとしたセルロース製膜について技術調査を行い、製膜技術開発への参考とするとともに、事業化後の量産化も含めた検討を行った。技術調査結果を踏まえ、装置の基本仕様としては、特殊な形状のアプリケーションに連動して動作するフィルムの連続自動送り出し装置、原液供給装置、ケン化用浸漬装置で構成した。アプリケーションやケン化用浸漬装置は、孔拡散膜用に独自に設計したものを使用した。特徴は、フィルムの送り出し速度、孔拡散膜の浸漬深さや時間など各種設定条件が可能である点である。各部の構成は下記。

ア. 連続自動送り出し装置および巻き取り装置

10～50mm/sec にて製膜用支持体となるフィルムを送り出す装置。支持体となるフィルムは最大二種類。製膜後、同時に連動する巻き取り装置によって巻き取る。

イ. アプリケーターおよび表面処理装置

アプリケーションはクリアランス100μm、250μm、500μm、750μmの4種類で、100

～750 μm にて任意のクリアランスに設定できる。

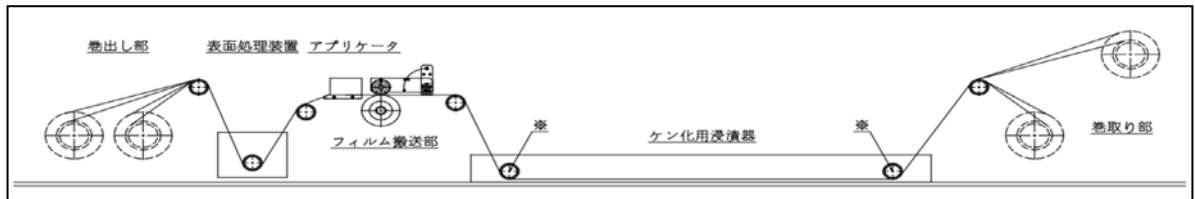
ウ. 原液供給装置

連続自動送り出し装置と、製膜速度に連動して原液をアプリケーターへ供給する装置。

エ. ケン化および水洗用浸漬器

アプリケーターによって製膜された再生セルロース膜は一定時間後に水あるいは苛性ソーダ溶液中に浸漬する。

<図：孔拡散膜製造装置設計図>



(b) 剛性を増した孔拡散膜の開発

製作した製膜装置を用いて、性能評価用サンプルを試作し、孔拡散膜の最適素材の選定を行った。テスト製膜は①10mm/sec、塗工厚 50 μm と②50mm/sec、同 100 μm の二通りで行い、いずれも塗工性能自体は良好であった。①はやや塗りムラが発生した。不織布は SE103, TN150 の二種類を使用し、TN150 の方が良好であった。よって、最適素材として剛性を増した複合化孔拡散膜(不織布TN150)を選定した。

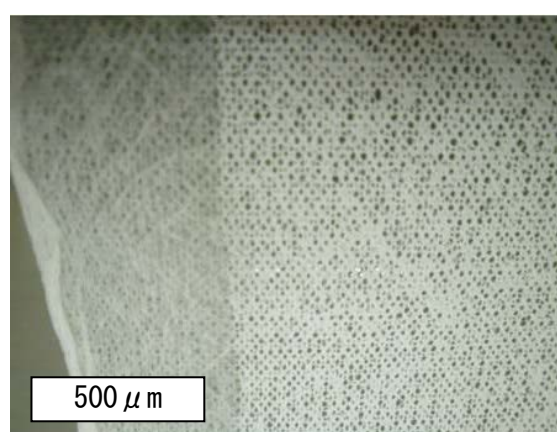
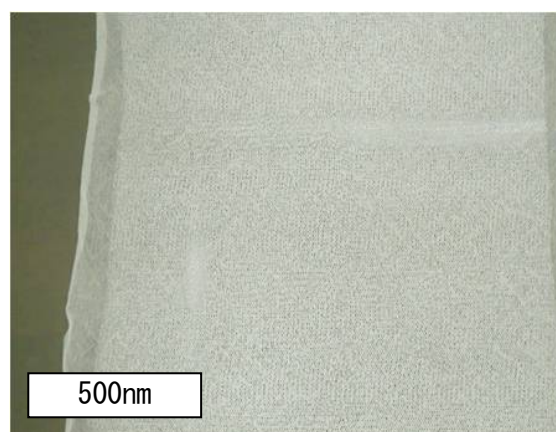
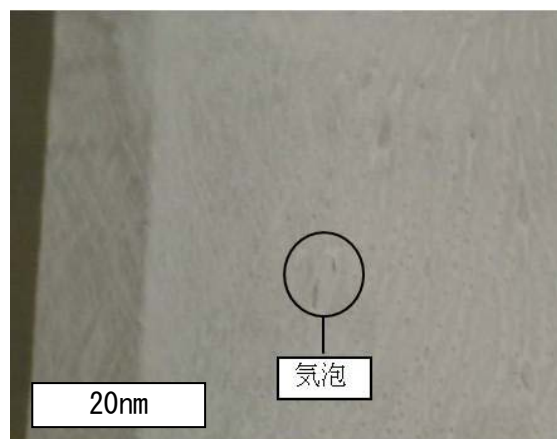
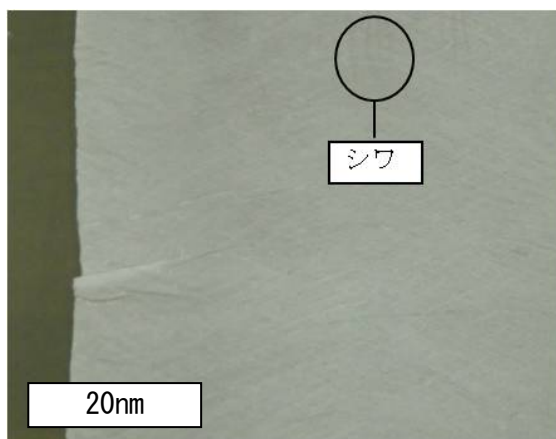
<写真：再生セルロース膜製造装置>



製膜試作中の下記不具合事象に対する原因究明と対策を行った。

不具合事象	原因	対策
気泡の巻き込み		アセトンに浸漬
シワの発生	アプリケーターの自重ベースフィルムや不織布の傾き	アプリケーターを持ちあげる(不織布にかかるテンションをリセットする)
浸漬タイミングのズレ	想定以上に流延後の膜の比重が軽い	膜の端を抑えるジグ

〈試作孔拡散膜：20nm, 80nm, 500nm, 500 μ m〉

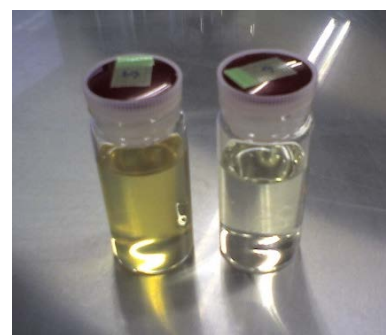
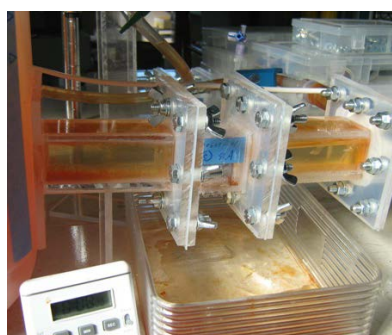


特に500nmは良好な仕上がりであり、透水速度、孔径も安定していたので、原子間力顕微鏡による観察及び透水速度、除去性能の評価を実施した。試作した孔拡散膜は、原子間力顕微鏡(AFM)によって設計通り製膜できているかを評価した。孔拡散膜は、表から裏面に向かって孔径が段階的に小さくなる多層構造(グラディエント構造)を持ち、その構造によって孔拡散分離を可能にしている。その為原子間力顕微鏡観察では、表面、裏面の構造を比較することによって完成度を一次評価した。また、4cmキューブの小型ラボ実験用膜カートリッジ実験を行い、除去性能を評価することによって膜の最終的な性能評価を行った。分離されたろ液に残存する粒子サイズの評価の結果、40 μ mの大粒子が除去されている。

〈小型膜カートリッジ〉

〈ラボ用孔拡散分離機〉

〈原液（左）とろ液（右）〉



【H24 年度】

(1) M 社の排水を用いた実証試験 【(株)クロサキ】

詳細は、2-2-3 に記載。

(2) 高速製膜工程の設計(製膜速度:20mm/sec 以上)【株セパシグマ】

H23 年度製作した再生セルロース膜製造装置のシワ発生防止等のさらなる精度向上を目指し、巻き取り装置の位置制御部、浸漬槽、原液供給部などを改良した。具体的には、位置制御部におけるテンション制御の自動化によって、製膜のさらなる高速化、高品質化、省力化、低コスト化を検討する。また浸漬槽及び原液供給部における供給タイミングをさらに精密に行うため、搬送部の改良や、供給部が製膜動作に連動するように改良することで更なる品質向上を図った。

(a) 位置制御部の改造

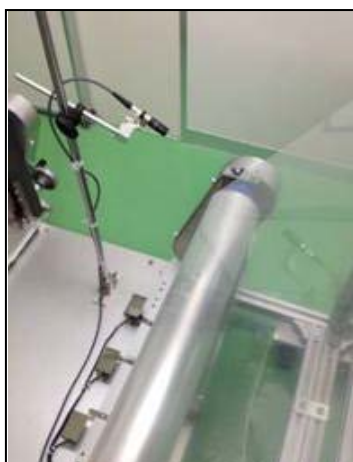
これまでは装置を流れるフィルムにテンションをかけるため、巻き取り部に手動式位置調整ハンドルを設置していたが、これを簡易EPC(エッジ・ポジション・コントロール)装置により、制御可能にすることによって、不織布のシワ等の発生防止を行った。

- ・製膜位置の制御盤に巻き取り部位置制御用ダイヤルを設置すること。
- ・巻き取り部の位置確認用デジタル表示板(単位:mm)を設置すること。
- ・巻き取り部の孔拡散膜表面を目視できる液晶画面を設置すること。
- ・上記ダイヤル操作、デジタル表示板視認は、作業員が立ち姿勢で可能なこと。
- ・作業員立ち位置は製膜装置に向かって制御盤の右側とすること。

〈制御盤およびモニタ〉

〈フィルム巻取部観察カメラ〉

〈モニタ観察の様子〉



(b) 原液供給部の改造

原液供給部の供給タイミングを、さらに精密に行うため、供給部が製膜動作に連動するように改良した。非接触液面センサによってアプリケーション内部の原液液面を検知し、原液が減少した際に原液タンクの電磁弁を自動で開閉して原液量を調整する仕様とした。

- ア. アプリケーション内部の原液液面を検知する非接触液面センサを設置すること。
- イ. 液面センサと連動して自動で動作する電磁弁を原液タンクに設置すること。

以上の改造によって、膜の巻取り部に簡易 EPC(エッジ・ポジション・コントロール)を追加することによって、膜のシワ発生の防止を図った。これによって膜の巻取りロールの左右方向の位置を精密に制御できるようになり、シワや塗布ムラの発生がなくなったことによって製膜の歩留まり向上と高品質化と高速化を図ることが可能となった。膜厚と平均孔径の出来ばえについても改造前後において同様であった。

〈不織布塗布後の様子(左:改造前、右:改造後)〉



また原液の供給を手動で行っていたが、アプリケーション内の原液レベルを自動で測定して必要量を自動供給できるように改良した。この改良により、製膜条件が定常化され、原液の泡発生などを解消できることが分かった。以上の検討の結果、再生セルロース膜製造装置の歩留まり向上と高品質化、高速化(20mm/sec)を達成した。

<非接触式液面レベル測定器(バルブと連動)>



以上の試作膜を用いて膜カートリッジの開発と流路内における流体設計を行った。膜カートリッジは、複数の膜セットからなる。膜セットの表面に膜をOリングによりセットする。Oリングは外枠によって保護される。膜セットと膜セットの間が原水の流れる一次側流路となる。外枠の厚みによって流路幅を4mmから8mmに調整可能である。流路幅と、流路を流れる原水流速によって、流路におけるひずみ速度が決定される。流路におけるひずみ速度は、孔拡散膜分離における重要な条件となる。これら流路幅、流速、ひずみ速度など諸条件の検討結果を下表にまとめた。ひずみ速度が25/s程度の条件を選び、試作機で性能試験を行い、流路幅と、流路を流れる原水流速から、流路におけるひずみ速度を算出し、流路幅を4mmに決定した。

<試作した膜を用いた膜カートリッジ画像>

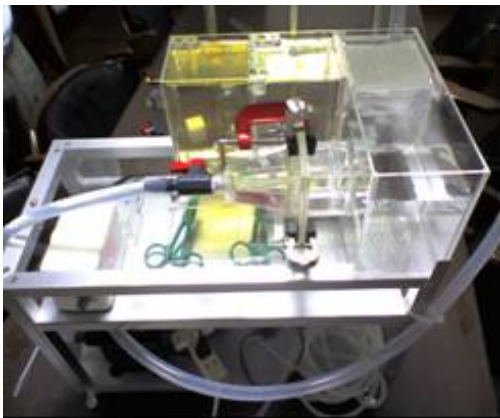
非公開情報

〈試作膜カートリッジと孔拡散膜分離装置の流体設計〉

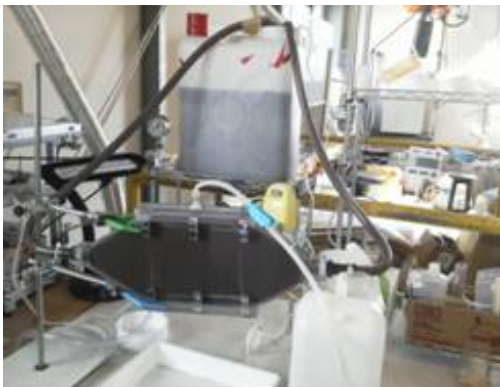
モジュール	膜幅	流路 高さ	流路 断面積	流路数	流量 (吐出量)	流量	流速	ひずみ 速度
	cm	cm	cm ²		L/min	cm ³ /s	cm/s	/s
UW-1	17	0.4	6.8	2	20	333	24.5	61.3
UW-1	17	0.4	6.8	2	8	133	9.8	24.5
UW-10	4	0.4	1.6	5	5	83	10.4	26.0
UW-100	17	0.4	6.8	20	80	1333	9.8	24.5
UW-100	17	0.4	6.8	20	50	833	6.1	15.3



大型実験機



小型モジュール



膜セット1枚式モジュール

非公開情報

2-2-2 試作機の製作

(1) 連続システム化設備の設計・製作

次の 2-2-3 に詳細説明

2-2-3 性能試験の実施(連続システム化設備)【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

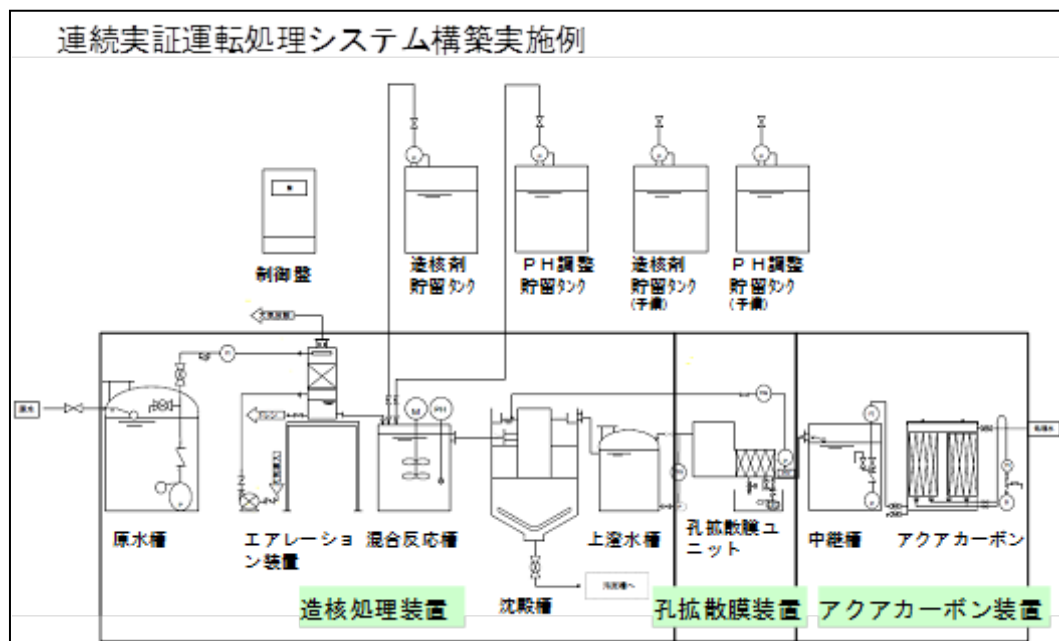
【H23 年度】

(1) 各工程試作機の設計【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

(a) 一連システムの基本仕様の決定

M 社の実排水サンプルでの実験データから、『造核剤処理』『アクアカーボン処理』装置仕様を決定、また、造核剤処理後の実排水サンプルにより、孔拡散膜の選定および処理条件を決めて、『孔拡散型水処理』の装置仕様を決定。想定フローを下記に示す。

〈図：連続実証運転処理システム構想〉



(b) 孔拡散型水処理装置での詳細仕様決定

諸元作成（マスバランス）、前後連結装置仕様を基に、仕様案として取りまとめた。

(c) M 社での連続運転を実現させる孔拡散膜ろ過ユニットの実証試作機の設計

設計においては、下記事項を確認し決定した。

ア. 連続運転に必要な制御システム及び機器仕様の構築

イ. 開発装置の組合せによる全体システム構築

「造核剤処理装置」、「アクアカーボン」、「孔拡散型水処理装置」

ウ. M 社の実排水サンプルでの実験データから、最適処理方法を確立

本事業での処理方法及び処理コストを試算し、M 社事業所における長期間運転試験の準備を実施した。

エ. M 社での、装置連続運転に必要なユーティリティ等確認実施

【H24 年度】

(1) 連続システム化設備の運転【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

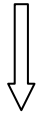
【具体的取組1：自動でかつ連続運転するための設計】

H24年4月～6月にかけて、アクアカーボンの運転自動化の設計を行い、M 社内に設置、試運転を行った。

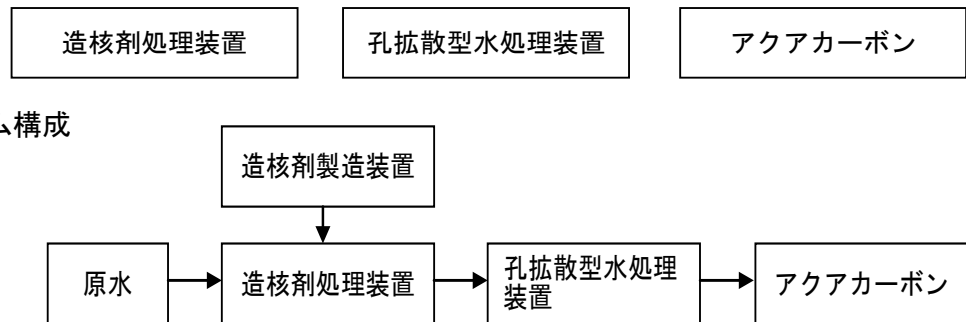
[自動化の設計]

(a) 設計の手順

・単独システム構成



・連続システム構成



* 連続システム制御ユニット(メイン制御盤)は、孔拡散膜型水処理装置へ付帯させた。

(b) 連続システム運転条件

運転準備・運転操作・制御フロ

I. 最初に本設備の基本的な制御動作上の取り決めについて、御説明します。

①本設備の運転及び停止操作は、処理工程:開始/停止で行います。本設備は、シーケンサプログラムに従い、自動的に運転を行います。

②運転準備については、下記動力機器及び自動弁を自動ポジションにする事により、運転条件をクリアした時に、処理工程表示灯がお知らせ点滅(1秒点灯、2秒休止)します。

③処理工程中条件等で停止した場合は、運転条件をリセットを行い処理工程:運転を行います。

機器名称	盤設置	自動/入/切ポジション	起動条件	停止条件
原水ポンプ	既設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、原水槽M以上起動及び上澄水槽M以下起動	手動停止、処理工程:停止、上澄水槽H以上停止
エアレーション装置用ブロワ	既設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、処理工程:開始 運転起動	手動停止、処理工程:停止
混合反応槽用攪拌機	既設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、処理工程:開始 運転起動	手動停止、処理工程:停止 ※停止時、遅延タイム後停止
混合反応槽用PH計	PH計	PH計にて操作	PH変換器により、PH調整剤注入ポンプ起動&停止	同左
孔拡散膜用押しポンプ	新設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、上澄水槽M以上起動	手動停止、処理工程:停止、上澄水槽L以下停止、処理水槽H以上停止
孔拡散膜用引きポンプ	新設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、上澄水槽M以上起動	手動停止、処理工程:停止、上澄水槽L以下停止、処理水槽H以上停止
孔拡散膜用処理水弁	新設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、孔拡散膜用押しもしくは引きポンプ運転中「開」	手動停止、処理工程:停止、孔拡散膜用押しもしくは引きポンプ停止中「閉」
処理水槽用移送ポンプ	新設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、処理水槽M以上起動	手動停止、処理工程:停止、処理水槽L以下停止
ろ液槽用濁度計	濁度計	濁度計にて操作	濁度計変換器(信号)により、処理水状況判断	処理水異常時、警報を発信し孔拡散膜ユニット停止
中継槽移送ポンプ	既設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、中継槽M以上起動	手動停止、処理工程:停止、中継槽L以下停止
造核剤注入ポンプ	新設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、原水ポンプ運転時&造核剤貯留タンクL以上起動	手動停止、処理工程:停止、原水ポンプ停止&造核剤貯留タンクL未満停止
PH調整剤注入ポンプ	新設盤	セレクトスイッチにて、自動	手動起動、原水ポンプ運転時にPH制御下において起動	手動停止、処理工程:停止、原水ポンプ停止&PH制御下にて停止
全レベルスイッチ共通				運転運転時、水層レベルHH発信した際は、全機器停止とします。

[試運転結果]: H24 年 9 月 28 日に試運転を実施。問題が無い事を確認した。

＜連続システム化設備改造時状況＞



＜連続システム化設備合同テスト状況＞



【具体的取組2:実証実験】

(a) 実証試験に用いた原水

分析項目							
COD	導電率	Cl イオン	Na イオン	PH	色	臭気	水温
mg/ℓ	mS/cm	mg/ℓ	mg/ℓ	-	-	-	℃
593	12. 0	4,000	2,600	6. 80	薄黄色	芳香性	16. 5

(b) 実験条件

ア) 第1ステップ条件

- ・処理水量：500ℓ /hにおいて、
エアレーション、造核剤注入（5mg/L），沈殿槽までを運転する。

イ) 第2ステップ条件

- ・処理水量：100ℓ /hにおいて、
エアレーション、造核剤注入（5mg/ℓ），孔拡散膜装置までを運転する。

(c) 実験結果

ア) 第1ステップ

	エアレーション	造核剤注入	沈殿分離水
原水 COD(mg/ℓ)	593	533	583
処理水 COD(mg/ℓ)	533	583	560
除去率(%)	8.6	—	3.9

イ) 第2ステップ

	エアレーション	造核剤注入	沈殿分離水	孔拡散膜処理
原水 COD(mg/ℓ)	569	446	569	564/502
処理水 COD(mg/ℓ)	446	569	502	502/451
除去率(%)	21.6	—	11.8	10.9/10.1

(d) 考察

- ア) エアレーション効果は風量が多い程、揮発性物質の除去効果が高い結果となった。
- イ) G(ガス)/L(液)比のバランスが重要な因子となる。
- ウ) 運転条件として、第1ステップでは塔径:200mm・充填層高:1m・液 LV:16m/h、
ガス:9,000m/h、G/L 比:562 においては、COD 除去率:8. 6%となった。
第2ステップでは、塔径:200mm・充填層高:1m・液 LV:3. 2m/h・ガス:9,000m/h、
G/L 比:2,813 においては、COD 除去率:21. 6%となった。
- エ) H23 年度に確認された通り、造核剤によるCOD 低減の効果は期待できない結果となった。
- オ) 造核剤を注入すると COD 値が上昇しているが、これは造核剤の注入により、何かの中間体が生成し、COD 値を押し上げていると思われる。
- カ) 連続システム処理を行う事により、原水 COD 値が最大 20. 7%除去された結果となった。

【具体的取組3:他の排水によるラボ実験】

他の排水としては以下のものを行った。

・T 社有機排水 ・K 社有機排水 ・K 社油脂排水、

但し、採水量が限られることから、今回は各単位操作での処理確認をラボ実験で行った。

また、比較用として M 社有機排水を準備した。結果を以下に示す。

(a) 入手排水の水質分析結果

ラボ実験対象排水	色	PH	臭気	導電率	塩濃度	COD
単位	—	—	—	ms/cm	mg/L	mg/L
M 社有機排水	薄緑色	4. 03	有機溶剤臭	6. 59	4,000	568
T 社エポキシ排水	薄黄色	9. 90	有機溶剤臭	70. 53	123,000	54,300
K 社有機排水	薄白色	8. 63	エステル臭	12. 00	2,200	567
K 社油脂排水	薄茶色	5. 42	油脂臭	4. 06	570	719

(b) 実験条件(各単位操作試験)

- ア) エアレーション
- イ) 造核剤注入処理(5mg/ℓ)
- ウ) 孔拡散膜処理
- エ) アクアカーボン
- オ) 電気化学処理

<エアレーション処理試験>



<造核剤注入処理試験>



<孔拡散膜処理試験>



<アクアカーボン処理試験>



(c) 実験結果

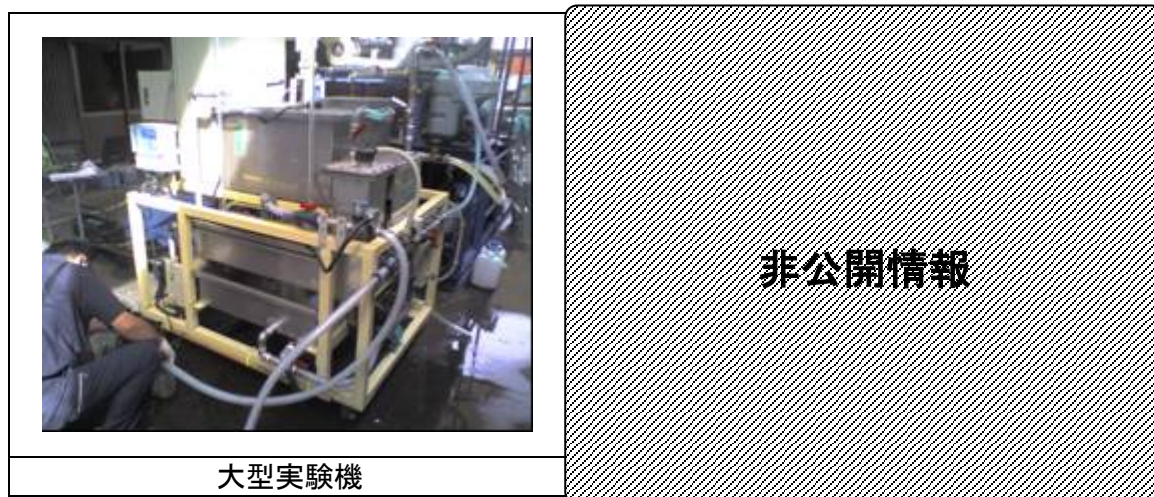
客先名	処理対象目的	適用開発技術(下記数値は、除去率記載)					
		エアレーション	造核	収着	孔拡散	アクアカーボン	電気化学
三菱化学	COD除去	10.1	3.3	—	(0)	61.7	0
	脱塩除去(電気伝導度)	—	—	—	—	—	63.6
	塩類除去①(Clイオン)	—	—	—	—	—	80.0
	塩類除去②(Naイオン)	—	—	—	—	—	75.0
T社 エポキシ排水	COD除去	26.5	16.9	—	(0)	67.9	0
	脱塩除去(電気伝導度)	—	—	—	—	—	不可
	塩類除去①(Clイオン)	—	—	—	—	—	不可
	塩類除去②(Naイオン)	—	—	—	—	—	不可
K社 有機排水	COD除去	14.9	6.9	—	(7.3)	52.9	0
	脱塩除去(電気伝導度)	—	—	—	—	—	38.8
	塩類除去①(Clイオン)	—	—	—	—	—	50
	塩類除去②(Naイオン)	—	—	—	—	—	36.3
K社 油脂排水	COD除去	16.9	14.3	—	(2.3)	76.4	0
	脱塩除去(電気伝導度)	—	—	—	—	—	44.9
	塩類除去①(Clイオン)	—	—	—	—	—	40
	塩類除去②(Naイオン)	—	—	—	—	—	40

(d) 考察

各処理技術(電気化学、エアレーション、造核剤、孔拡散膜、アクアカーボン)での単位操作における処理を確認した。処理時間を最大5時間とした時に、どの排水においても最も COD 低減効果が高い処理技術が、アクアカーボンとなった。アクアカーボンでの処理により、COD 除去率として最大:76%、最小:53%となった。

(2) 大粒子の大きさとろ過性能の相関関係のデータ化【株式会社セパシグマ】

＜M 社有機排水500L を用いた実機実証試験＞



＜実証試験で得られた処理水の粒度分布測定結果＞

福岡県工業技術センター機械電子研究所保有の粒度分布測定装置(BECKMAN COULTER 製)を使用して、処理サンプル水中の粒子の粒度分布を確認した。孔拡散膜処理水量の条件として、1.2, 0.5, 2.6 L/min の3水準につき、孔拡散膜の処理性能を粒度分布によって確認することとした。

(a) 処理水量: 1.2 L/min の場合

孔拡散膜処理水中に、粒子は観測されなかった。膜モジュールから沈澱槽に循環する水と

沈澱槽の中の水に、 $0.8\ \mu\text{m}$ と $2\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が確認できた。この条件では、孔拡散膜処理により造核凝集粒子が分離回収されていることが分かった。また、沈澱槽の下部の水に $18\ \mu\text{m}$ と $140\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が確認できた。このことから、沈澱槽の下部付近には造核、凝集したコロイド粒子が再凝集して沈殿していることが分かった。

(b) 処理水量: $0.5\ \text{L}/\text{min}$ の場合

(a)と同様に、孔拡散膜処理水中に、粒子は観測されず、膜モジュールから沈澱槽に循環する水と沈澱槽の中の水に、 $0.8\ \mu\text{m}$ と $2\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が確認できた。また、沈澱槽の下部の水に $18\ \mu\text{m}$ と $140\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が確認できた。

(c) 処理水量: $2.6\ \text{L}/\text{min}$ の場合

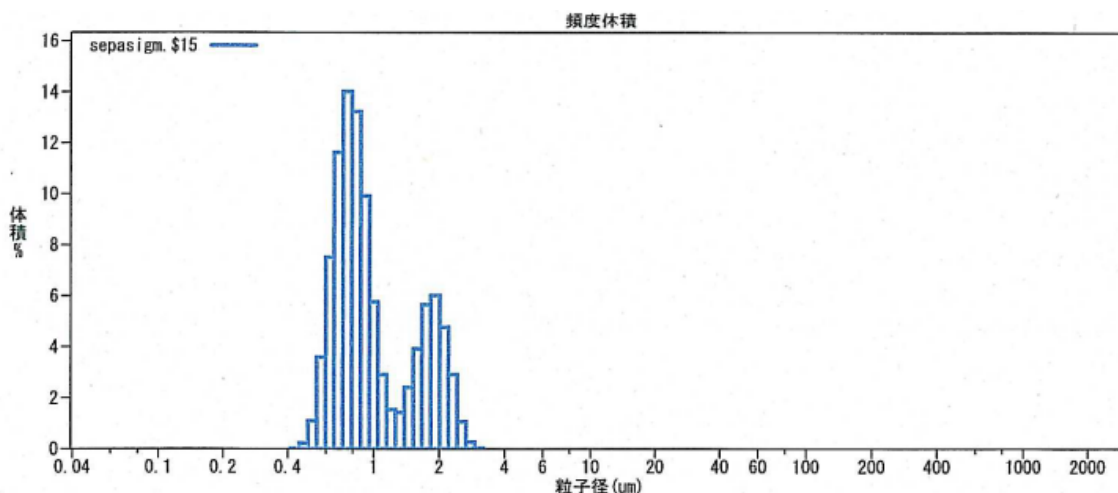
孔拡散膜処理水及び処理前の水共に、 $0.8\ \mu\text{m}$ と $2\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が観測できた。これは目的の孔拡散ではなく全量ろ過へと変化しているためであって、不織布製膜の孔を粒子が圧力によって通過していることが分かった。

以上のことから、孔拡散膜処理を実現するには、処理水量 $0.5\sim 1.2\ \text{L}/\text{min}$ の条件が必要であり、一方 $2.6\ \text{L}/\text{min}$ では全量ろ過となることが分かった。実証実験において設定した造核剤処理量 $18\text{mg}/\text{L}$ の場合は、 $1.2\ \text{L}/\text{min}$ のろ過速度が最も適していることを確認した。また、粒度分布測定の結果、沈澱槽上澄み水(孔拡散装置循環水)および孔拡散膜処理二次側出口水(ろ液)には、 $0.8\ \mu\text{m}$ と $2\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布を持つ粒子が確認され、沈澱槽下部の水中には $18\ \mu\text{m}$ と $140\ \mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が確認でき、再凝集現象が起こっていることを確認した。

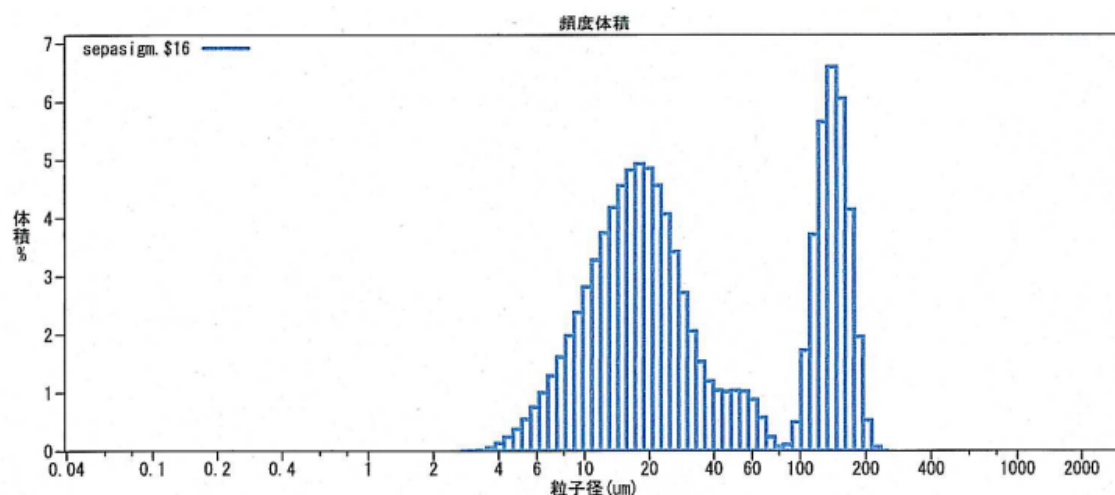
〈実証実験で回収した各工程のサンプル溶液〉



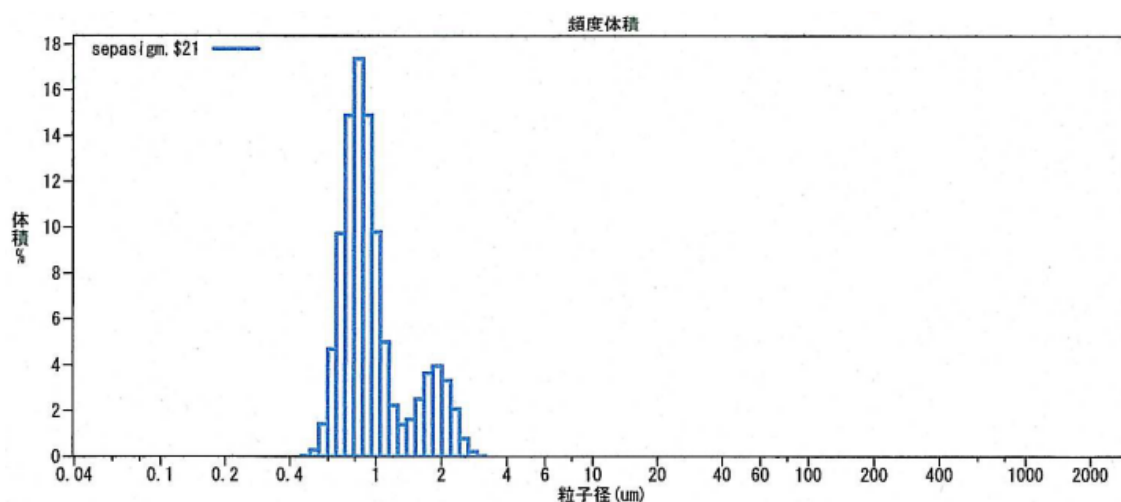
〈沈澱槽から回収されたサンプル水の粒度分布測定($1.2\ \text{L}/\text{min}$ 条件)〉



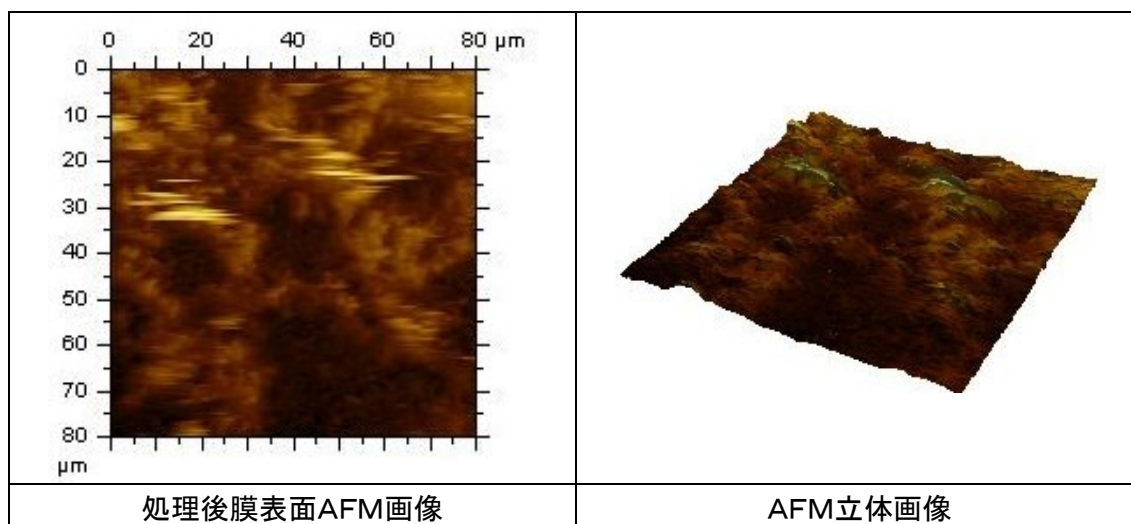
<沈澱槽下部付近から回収されたサンプル水の粒度分布測定(0.5, 1.2 L/min 条件)>

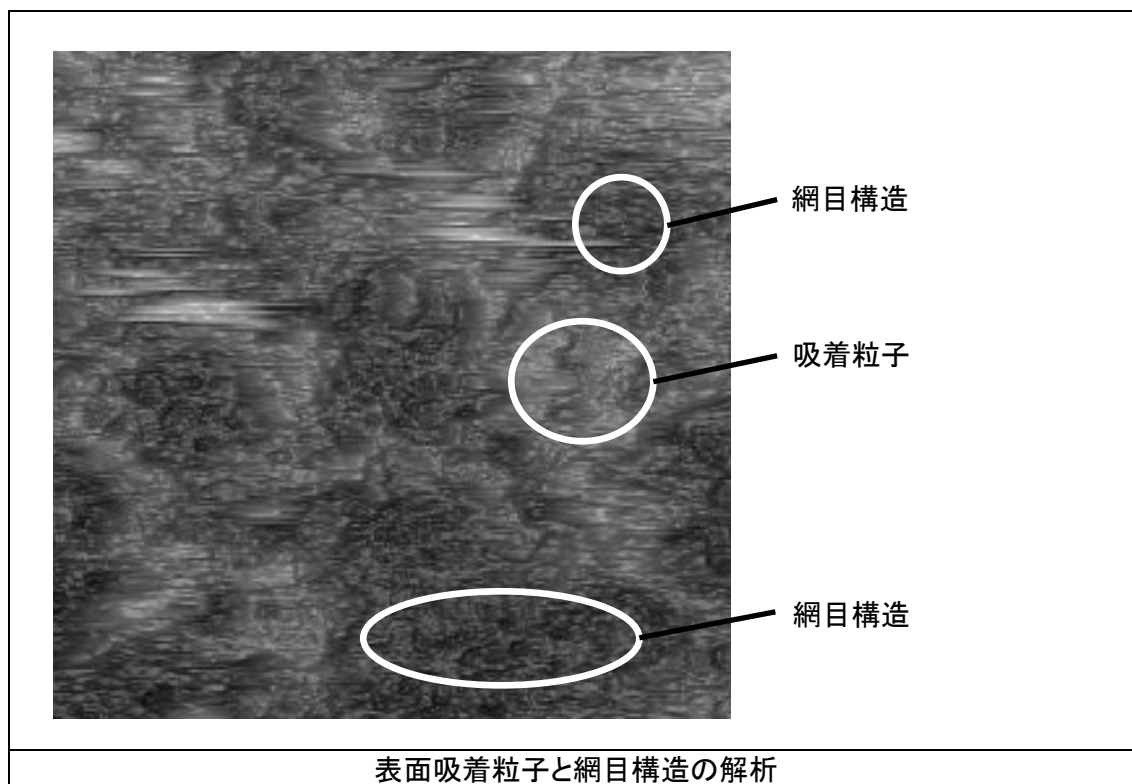


<孔拡散膜処理2次側出口から回収されたサンプル水の粒度分布測定(2.6 L/min 条件)>



また、処理後の膜表面に付着した粒子を原子間力顕微鏡にて観察した。観察画像を下に示す。AFM観察は湿潤状態において行い、表面に付着した粒子の凹凸を観察することができた。表面に付着した粒子の下に、目詰まりを起こしていない孔拡散膜構造が確認された。





2-2-4 性能試験の実施(既存施設)

(1) アクアカーボンの M 社での実証試験【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

【処理目標】

処理時間:3時間

処理水質:

対象原水	M 社有機排水
COD 濃度	800~1,000mg/l
pH	6.5~8.0



処理水 COD 濃度
300mg/l 以下

処理費用:100 円/m³(電気代、薬品代、消耗品代)

【実験場所】



生物反応槽

ブLOW

原水槽
原水ポンプ内蔵

反応生成物

項 目	仕 様	項 目	仕 様
通水方式	上向流	処理水量(ℓ/h)	160
塔 径(mm)	1,080	空 気 量(ℓ/min)	40(100) ^{注1}
塔 高(mm)	1,900	担材空隙率	0.4
塔断面積(m ²)	0.92	処理時間(H)	3.0
担体充填量(ℓ)	1,200		
充填高さ(mm)	1,300		

注 1) 空気の吹き込み方については、担材への液及び空気接触を効率よく行う為に、
現地の改造工事を行なった。

非公開情報

【M 社排水の特性】

- ・COD 濃度が 420～2,000mg/l と高く、変動がある。
- ・生物活動に必要な栄養源である燐含有量が ND つまり栄養源がない。
- ・生物活動の阻害因子である塩化物イオンが 520～10,000mg/l と高く、変動もある。
- ・生物活動の阻害因子である亜鉛(20～210mg/l)が含まれていることがある。

＜処理対象排水の水質＞

No.	分析項目	単位	最小	最大	平均
1	BOD	mg/L	660	3,300	1,827
2	COD	mg/L	420	2,100	1,174
3	窒素含有量	mg/L	3. 0	190	83. 9
4	燐含有量	mg/L	N.D	N.D	N.D
5	塩化物イオン	mg/L	520	10,000	3,360
6	硫酸イオン	mg/L	1,000	6,000	2,828
7	硝酸イオン	mg/L	0. 45	4. 2	1. 55
8	電気伝導率	mS/cm	10. 3	11. 9	9. 5
9	PH	—	6. 03	7. 97	6. 93
10	TOC	mg/L	430	1,600	1,064

【実証試験結果】

(a) 3時間での処理が可能

栄養源を添加することで原水 COD 濃度が 900～1,300mg/l の範囲であれば、処理水 COD 濃度は目標値の 300mg/l 以下に処理可能。原水槽での滞留時間を、1 時間から 2.5 時間にすることで、原

COD 負荷量(kg-COD/m ³ ・日)		
最 小	最 大	平 均
1.2	3.5	1.8

水 COD 濃度の平準化が図られ、安定処理を実現。実証試験期間中の COD 負荷量は、下表の通りで一般活性汚泥法に比べ、4.5 倍程度の高負荷処理となっている。

(b) 担体吸着能と生物再生による濃度変動対応が可能

担体は吸着能を有していることから原水の COD 濃度が急激に上昇した場合、生物による分解よりも吸着処理が優先して行われることで変動を緩和。また、担体に吸着された COD は生物により分解処理される、いわゆる生物再生により吸着能が回復するため、原水側の変動に対しても常に安定した処理となっている。

(c) 発生汚泥量が少ない

実験装置内の MLSS と MLVSS から汚泥の発生量を検討したところ、1 日当たりの汚泥発生量は 1.13 5kg/日で、その内訳は次の通り有機物による汚泥が少ない結果になっている。この結果は、データが少ないこと、マスバランスが確認されていないことから、更なる検討及び確認が必要である。

汚泥の内訳	
破碎樹脂	50.00%
破碎担体	24.25%
無 機	24.25%
有 機 物	1.50%

(d) 生物阻害物質に対し抵抗力がある

生物阻害物質として塩化物イオンと[非公開]が考えられたが、

- ・塩化物イオン濃度は、処理性に影響なし
- ・[非公開]は、20mg/l 以上混入すると処理性に影響が出てくるが、処理性を大きく低下させることなく運転が出来、回復も容易ということが分かった。

(e) 水温の影響

ビーカー実験装置を使用して、水温が常温(22℃)と10℃での処理性を比較した結果、10℃の場合は、常温に対して処理性が17%低下する結果となった。

(f) 処理費用

目標の 100 円/m³(電気代、薬品代、消耗品代)を達成出来た。

2-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化【(株)クロサキ、(株)セパングマ、エヌ・ティ(株)】

2-3-1 実証試験結果のまとめ

M 社有機排水処理の活性汚泥処理の前処理としてアクアカーボンを設置した場合、以下を達成することを実証した。

- ・処理時間3時間で、目標のCOD300mg/lまで低減可能
- ・処理費用 100 円/m³(電気代、薬品代、消耗品代)を達成
- ・消費電力の約 30%を削減可能・発生汚泥量の約 50%を削減可能

【具体的な導入メリットの推算】

＜検討の前提＞

- ・電気代 : @8 円/kW
 - ・汚泥処分費 : @30 円/kg
 - ・活性汚泥法汚泥換算係数(標準値) : BOD 負荷量 × 30% ※1
 - ・アクアカーボン汚泥換算係数(実績値) : BOD 負荷量 × 7% ※1
- 注記) ※1 無機汚泥は含まず。尚、導入に伴う活性汚泥処理設備の改造等は考慮外。

＜ BOD:1t/day 当たりの価格算出(モデルケース) ＞

本体価格 : 約 4,500 万円/t・day(4t/day: 約 18,000 万円)

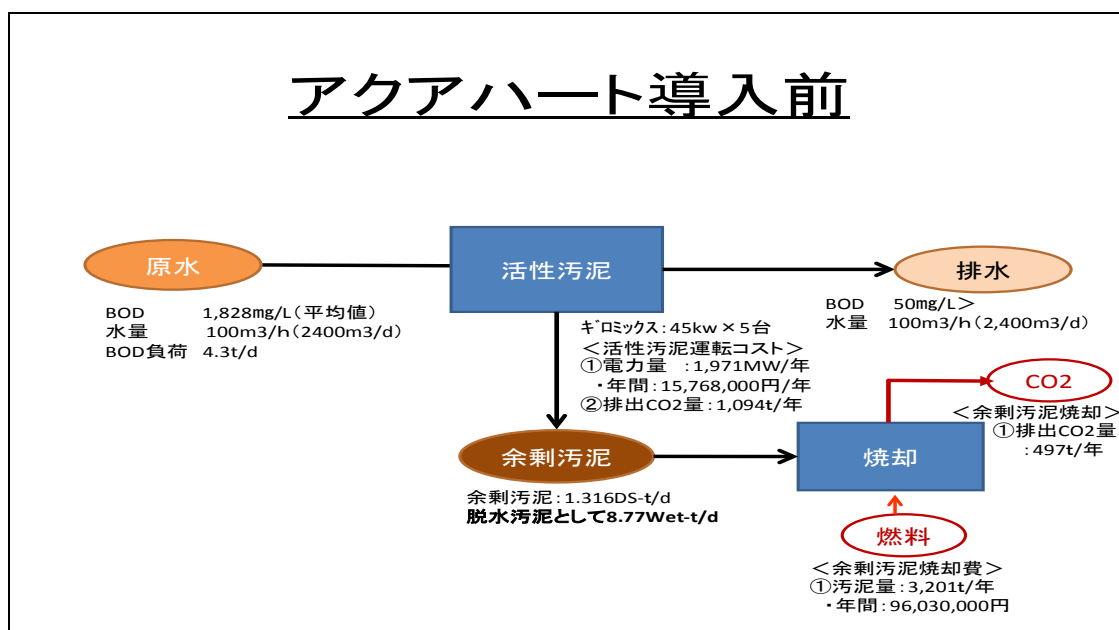
運転コスト: 約 1,417 万円/t・day(4t/day: 約 5,666 万円)※1

(運転管理費、他の費用は含まず)

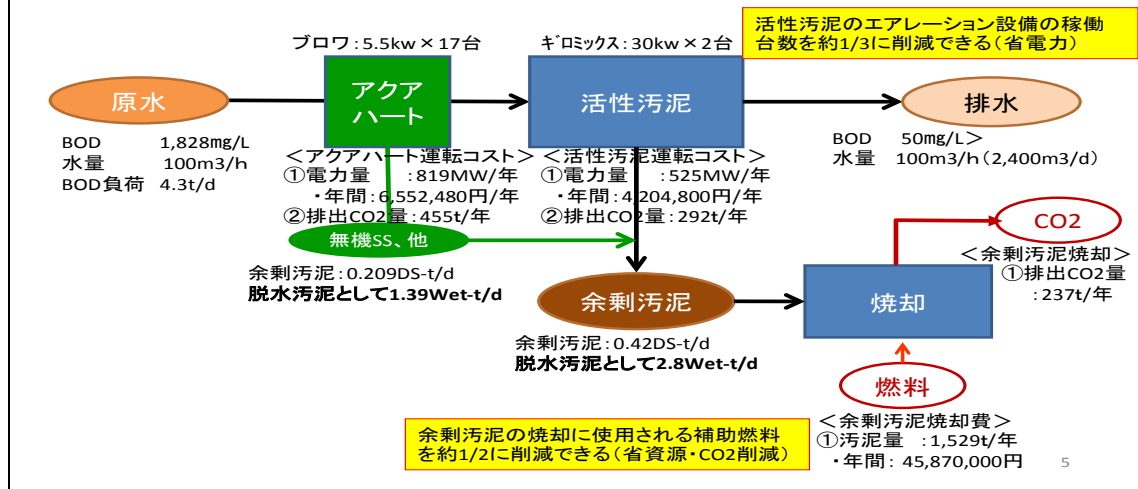
汚泥発生が半減する為、汚泥処理コストが半減する。

上記の推算より、導入後約3年目より導入効果が出ることになる。

導入前後の比較を下記に示す。



アクアハート導入後の効果



2-3-2 開発技術の処理プロセス, コストと今後の事業化展開

(1) ㈱クロサキ, エヌ・ティ㈱担当分

(a) プロセスとコスト比較

<各種排水に対する処理プロセス及び処理コストの比較>

排水名	客先要求事項	処理対象物質	適用開発技術 ※1、※2						処理前 COD(mg/L)	処理後 COD(mg/L)	開発結果	コスト※3 円/m ³
			造核	エアレーション	収着	孔拡散	アクアカーボン	電気化学				
樹脂排水	COD除去	COD除去	×	△		×	○	×	685	307	アクアカーボン	<100
		溶解塩類	—	—	—	—	—	◎				
有機排水	COD除去	COD除去	×	×		×	◎	×	567	134	アクアカーボン	<100
		溶解塩類	—	—	—	—	—	○				
油脂排水	脱塩	COD除去	×	×		×	○	×	719	338	電気化学	処理性のみ確認
		溶解塩類	—	—	—	—	—	○				
エボキシ排水	COD除去	COD除去	×	△		×	◎	×	54,390	17,382	アクアカーボン	<100
		溶解塩類	—	—	—	—	—	—				

補足説明 ※1 除去率を下記の記号にて示す。
 ◎: 除去率 60%以上
 ○: 除去率 40%以上
 △: 除去率 20%以上
 ×: 除去率 20%以下

※2 運転諸元について下記に示す。
 1) 造核剤注入量: 5mg/L
 2) アクアカーボン: ビーカー試験機、5h処理
 3) エアレーション: 気液比1:120、5h処理
 4) 電気化学処理: 2.5h処理

※3 コスト算定について
 1) 電気料金: ◎8円/KW
 2) 電気代、必要薬剤代、消耗品代含む

(b) 今後の事業化展開

ア) M社

M社については、要望事項であるCOD除去(300mg/L以下)及び処理コスト(100円/m³以下)に対して、本事業において実証試験を行い、当初の目標をクリアし、且つ発生する汚泥が少ない結果が得られた。実証試験後に実験報告会及び装置提案を行い、好評価を得た。しかし、提案後、客先採否の判断時期が早まった事と提示したデータが未だ部分的なものであり、全体処理での実証データとなっていないことから、現時点では採用に繋がっていない。しかし、本技術の波及効果として、該社の別工場での排水に関するCOD低減の案件があり、現在、対象工場のサンプルを入手し試験を実施中である。

イ) M社以外

M社以外での成果として、検討サンプルの提供を受けたK社から、新規検討依頼(処理水COD: 300mg/L以下)やT社排水のような高濃度COD排水低減依頼が案件として具体化しており、これらの案件についても、処理試験の計画提案を実施中である。今後、受注に繋がる案件として育てていきたい。

(2) (株)セパングマ担当分

本事業の開発システムの有効性と既存技術との差別化を図るため、適用が予想されるユーザーに対して具体的システム案及び実際の原水の処理効果とコストを提案、評価を受けた。ユーザーは、K社、D社の2社である。それぞれ現在は生物処理および希釈法といった従来の手法によって処理しているものの、処理性能の不安定さ、大型設備といった課題に直面し、物理化学処理(特に安価な膜分離技術)による処理設備の刷新を希望している。以下に、それぞれに対する処理実験の結果と処理技術の評価結果及び今後の適用可能性についても記載し、水平展開に向けた展望について考察した。

(a) K社の埋立地浸出水処理

K社はK市の埋立処理事業者である。処理原水は埋立地浸出水であり、処理対象物質は、COD、SS、大腸菌、アンモニア性窒素などである。現在は生物処理とMF膜、RO膜処理を組み合わせた高度処理を行っている。浸出水は本来生物処理よりも物理化学処理が適しており、かつ埋立地の増設を予定しているため、処理設備の刷新を予定している。これに対し、本事業で開発した処理システムを提案したところ、低コスト膜分離技術である点について興味をいただき、処理実験および処理システムの提案を行った。まず処理実験は、浸出水のサンプル100Lに対し、CODに対する酸化処理、およびpH調整と造核剤処理による大粒子化、そして孔拡散膜処理を実施した。実験結果を以下に示す。

実験機器: 孔拡散型水处理装置

処理水: K社提供100L サンプル水

処理工程: 処理プロセスのうち、1～4

<膜カートリッジを使用した分離実験>

非公開情報		
膜カートリッジと孔拡散型分離装置(1枚式)		処理水とサンプル水(原水)

実験は次の条件にて実施し、良好な処理水を得た。

プロセス条件

ア. 酸化処理: 次亜塩素酸 Ca 添加(0.1 %)、曝気 30 分

イ. pH 調整: 生石灰、苛性ソーダにて pH 調整

ウ. 造核処理: 造核剤添加(0.5%)、攪拌 15 分

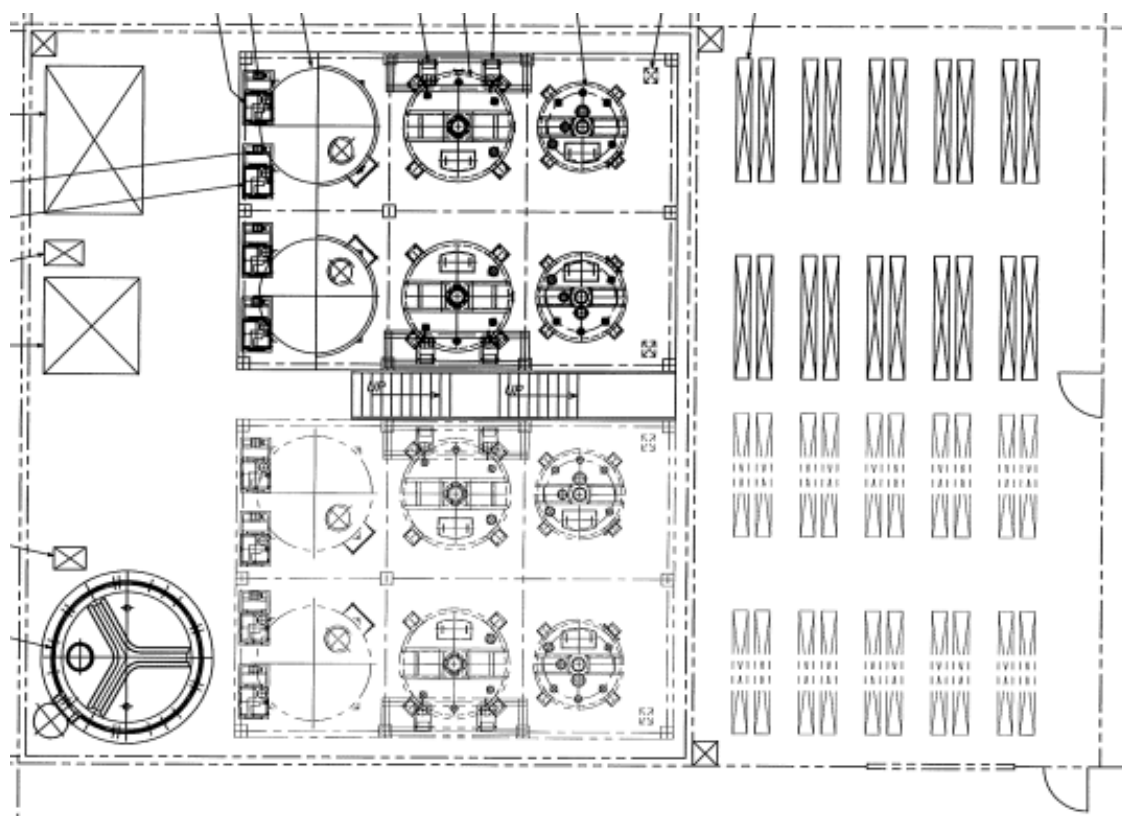
エ. 孔拡散膜分離: 500nm孔拡散膜(不織布製膜)処理速度約100L/m²・hr

実験結果:

	原水	基準値	処理水
pH	8.25	6～8	7
COD (ppm)	30.7	25	18
SS (ppm)	ND～21	10	<10
大腸菌群(個/ml)	78～1700	100	<10
アンモニア性窒素	12.84～30.06	20	<10

処理実験後、下図処理設備図面と共に処理システムを提案し、既存技術との比較と今後の適用可能性について検討を頂いた。その結果、生物処理との比較においてコスト面で生物処理約120円/tに対し、本技術の処理費168円/tがやや上回ることから、適用には課題が残る結果となった。ただし、RO膜処理の負荷軽減が低コストで可能となる点において高い評価を頂くことができ、2年後のMF膜の交換時期に合わせて再度御検討いただけることとなった。

＜K社向け処理設備概図＞
（左が薬剤処理設備、右が孔拡散膜分離装置一群）



(b) D社の洗浄酸排水

D社は、特殊鋼の洗浄酸排水を大量に排出し、現在は主に希釈法によって処理している。しかし処理設備の老朽化に合わせ、設備の縮小化、耐震性付与、処理費の削減などの課題に対応できる新たな処理技術を求めている。本事業における開発処理技術を提案したところ、適用可能性を有する評価をいただき、次の内容にて処理実験を行った。

処理原水は、濃厚弗硝酸であり、処理対象物質は硝酸態窒素と亜硝酸態窒素である。窒素分であるため、処理原理は還元反応による窒素ガス化である。窒素ガス化した後、残留物質を造核剤によって大粒子化し、孔拡散膜によって粒子を除去する。造核剤による薬剤処理は、希釈法と比べ処理槽を縮小化でき、設備を小さくできる。孔拡散膜法は低圧力分離であるため、震災時の危険性も少ない。また、今回、本事業の要素技術に合わせ、新たな還元処理法も開発した結果、処理費の削減にも成功した。

実験機器：孔拡散型水処理装置 UW-10

処理水：濃厚酸排水、

処理工程：処理プロセスのうち、1～4

実験風景：



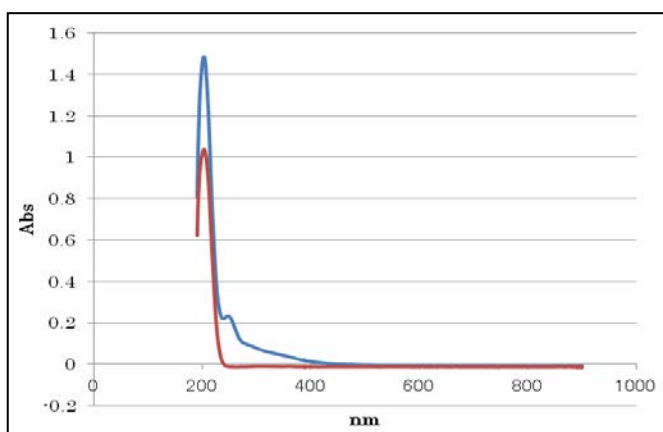
実験は次の条件にて実施し、良好な処理水を得た。

プロセス条件

- (1) 触媒処理: 鉄系触媒1%、曝気1時間
- (2) 還元処理: 還元剤2.5%、曝気1時間
- (3) 造核処理: 造核剤添加(0.5%)、攪拌 15 分
- (4) 孔拡散分離: 500nm孔拡散膜(不織布製膜)処理速度約50L/m²・hr

実験結果：

グラフの内、青が原水、赤が処理後水である。青には高いピーク(亜硝酸態窒素と硝酸態窒素の混合物)とその右に低いピーク(硝酸態窒素)が見られる。処理後は硝酸態窒素が消滅し、高いピークも 2/3 程度に減少している。トータルとして、窒素分は約 1/2 程度に除去されている。フッ素は処理後において 0.4 ppm 以下であり、高い除去性能を示した。



処理工程は次の3工程とした。

1. 固体鉄処理, 2. 還元処理, 3. 孔拡散膜ろ過

実験条件の確定については、固体鉄、尿素、還元助剤、生石灰の4種について検討した。実験は、固体鉄・尿素量を固定し、次の二種について検討した。

実験1. 鉄1%、尿素0.25%、その他還元剤2.25%、

還元助剤(ナイロン6)0.5%、生石灰5%および造核剤若干量

実験2. 鉄1%、尿素0.25%、その他還元剤2.25%、

還元助剤(ナイロン6)0%、生石灰5%および造核剤若干量

実験結果

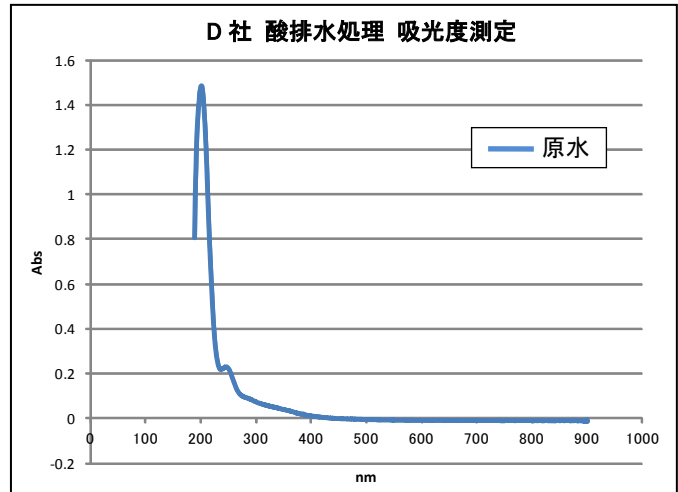
実験1

処理工程	吸光度	硝酸態窒素濃度[mol/L]
原液	2.991	0.80
(1)	2.923	0.24
(2)	2.893	0.22
(3)	2.804	0.05
最終窒素減少量		93.7%

実験2

処理工程	吸光度	硝酸態窒素濃度[mol/L]
原液	2.991	0.80
(1)	2.883	0.21
(2)	2.909	0.23
(3)	2.822	0.06
最終窒素減少量		92.5%

排水中の窒素成分の中で無機化合物の例としては硝酸や亜硝酸の窒素酸化物やアンモニアに代表される窒素と水素との化合物およびそれらの塩である。実際に原水の吸光度を測定した場合の結果が右図である。亜硝酸態窒素と硝酸態窒素の混合物と見られる高いピークと、その右に硝酸態窒素と思われる低いピークが見られる。従って、これらの化合物からの窒素成分の除去の原理としては、還元反応を利用した窒素ガス化が基本となる。硝酸態窒素を出発物質とし、窒素ガス化を目的とした新たな処理法の開発には、セパングマ社独自の還元処理手法、および還元反応に関する電気化学的データが利用できる。たとえばアスコルビン酸やチオ硫酸Na、尿素に代表される還元剤、および固体鉄や還元状態にある固形物(その他還元剤)といった還元助剤を利用した処理工程が想定できる。



以上の検討結果を元に、最も有効とされる実験2における処理工程をセパングマ社デモ装置(処理性能 50 L/hr)を用いて予備実験を行った。処理実験にはサンプル原水(2012年11月16日受領分)を用いた。

実験プロセス条件

- (1) 鉄処理: 固体鉄1%、曝気1日
- (2) 還元処理: 尿素 0.25%, その他還元剤 2.25%, 下水 10%, 曝気1時間
- (3) 中和処理、造核処理後、孔拡散処理(処理速度約50L/m²・hr)

実施方式: バッチ式

実験日: 平成24年8月20日

実験機器: 孔拡散型水処理装置 UW-10(セパングマ本社)

処理水: 濃厚酸排水、処理工程: 上記処理プロセスのうち1~3。

実験風景:

＜原水＞

還元処理後＞

＜孔拡散処理＞



実験結果：

最終窒素減少量は 93%であり、実験2と同等の除去性能であった。

処理性能とコスト：

窒素分は 1/5～1/10 以上の除去率である。

固体鉄を 1 円/kg、尿素を 40 円/kg と仮定すると、処理コストは約 110 円/t である。処理性能は目標値以上を達成しているため、1t当たりの処理費を 100 円以下とすることも可能であると思われる。

〈D社向け処理設備概図〉

非公開情報

〈D社向け処理設備概図〉

非公開情報

＜D社向け処理設備概図＞



以上のK社およびD社の処理技術と除去率、処理コストをまとめると次の通りである。K社の浸出水については、生物処理に比べ、処理コストは依然高コストとなっているため、適用にはさらなる時間を要するが、将来、RO膜の負荷低減を目的とした膜分離工程の入れ替えが予定されているため、孔拡散分離法には高い評価を頂いた。

D社の濃厚弗硝酸廃水については、処理システム、除去率、処理コストいずれにおいても高い評価を頂き、現在、来年度の実証実験に向けた準備を進めている。現在のところ、本事業の開発技術の適用予定ユーザーとして最も有望である。新技術を導入するにあたり、1/10スケールの処理設備(1 t/d)の導入を検討している。1月末に1/10スケール設備図面を提示した。現在、処理工程中のNO_xガスの発生量、汚泥発生量をテーブルテストにて確認中。

以上の結果から、本事業の開発技術は、ユーザーの抱える諸問題(処理安定性向上, 耐震性向上, 設備の縮小化, 処理費の削減)に対して訴求力ある技術として一定の評価を頂いた。今後は更に実験を重ね、開発システムの適用範囲拡充のため、データ蓄積を行いたい。

客先名	処理工程					処理対象	除去率	処理コスト	達成率
	1	2	3	4	5				
K社	A	C	D			COD、SS、大腸菌、アンモニア性窒素他	41%(COD)	168 円/t	50%
D社	B	A	C	D		硝酸態窒素、亜硝酸態窒素	93%	110 円/t	100%

A：酸化（還元）処理，B：触媒処理，C：造核処理，D：孔拡散膜処理，E：後処理

客先名	処理対象目的	適用開発技術				開発結果	処理前	処理後	判 定
		酸化	還元	造核	孔拡散				
K社	COD 除去	○				酸化処理→ 造核・孔拡散	30.7ppm (COD)	18ppm (COD)	○
	SS 除去			○	○				
	大腸菌除去	○		○					
	アンモニア性 N	○							
D社	窒素除去		○			還元処理→ 造核・孔拡散	0.8ppm (N分)	0.06ppm (N分)	○
	SS 除去			○	○				
	F除去			○					

第3章 全体総括

本事業は、経済産業省の平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業に、テーマ名「繊維加工技術を活用した孔拡散膜とナノ粒子凝集剤を用いた新水処理技術」として、平成23年8月3日付けで経済産業省と事業管理者である公益財団法人北九州産業学術推進機構(略称:FAIS)との間で締結した委託契約に基づいて実施されたものである。同日付で再委託先(株)クロサキ、(株)セパシグマ、エヌ・ティ(株)とFAISの間で再委託契約を締結した。

事業実施期間は、継続承認を経て2年間となり、平成25年3月31日までとなった。事業の実施に当たっては、大学、企業、公設試の有識者を外部推進委員とする推進委員会を設置し、事業計画段階、事業推進の中間段階、事業の終了段階等の各段階で再委託先からの報告を行い、討議を通して得られた貴重なアドバイスやコメントを事業の取進めに活かしつつ推進してきた。また、再委託先のメンバーによる実務者会議も定期的に開催し、関係者間の綿密な打ち合わせを行いつつ取進めた。

本事業は、大型化学工業プラント等で発生する大量の排水の活性汚泥処理では、多大のエネルギーを消費すること等の課題を克服すべく、活性汚泥法では処理が困難である難分解性物質の除去をターゲットに、高感度鉄コロイド造核剤と孔拡散膜ろ過技術を併用した低コスト COD 処理技術を開発することを目指した。具体的な実施項目として、下記を掲げ、最終的には500L/hr の連続処理設備を試作し、実証試験を実施することとした。

(1) ナノサイズ造核剤の開発

【目標:造核剤目標コスト:20 円/g 及び排水の水質に応じた前処理技術の確立】

(2) 再生セルロース膜を使用した目詰りの少ない孔拡散膜ろ過の開発

【目標:実用サイズの孔拡散膜の設計・最適素材の選定を行うとともに、研究開発で取得したデータを基に、連続運転を実現させる試作機を設計する】

(3) システムの有効性評価と既存技術との差別化

【目標:世界の水処理会社が競っている RO 膜処理の負荷軽減を低コストで可能にする】

3-1 複数年の研究開発成果

3-1-1 ナノサイズ造核剤の開発

(1) ナノサイズ造核剤の開発

【(株)セパシグマ】

【目標:コスト目標を達成するため、工業排水処理用の造核剤の原材料の見直し及び製造プロセスの自動化を実施し、その造核性能を検証しつつ安価な工業排水処理用造核剤の開発を行う】

- (a) 原材料の見直し及び製造装置の自動化を行って、生産面及び性能面を満足する造核剤を、20円/g-造核剤で製造する技術と装置を確立した。
- (b) 自動化プログラムの作成及び改造で、造核剤製造装置の設計製作を行った。装置は現場に移設可能で、所定の原水水質に対して必要な造核剤処理量を確認した。
- (c) 開発した造核剤製造装置での造核剤の試作の結果、粒径10~20nmの造核剤を製造することが出来た。
- (d) 試作製造した造核剤につき、Cd等の重金属イオンの除去率で評価した結果、従来品の除去率50%とほぼ同等の性能を確認した。

【(株)クロサキ】

【目標:M 社排水を用いたCOD除去実験結果を基に、攪拌槽・沈殿槽・造核剤注入設備を搭載した造核剤処理装置の仕様を決定する】

- (a) 造核剤処理装置は、原水槽、エアレーション設備、造核剤注入設備、反応槽、沈殿槽で構成。処理能力を最大 500L/hr と設定。

(2) 造核剤注入量の最小化

【(株)クロサキ】

【目標：ラボ試験結果を基に、アクアカーボンを設計・製作し、M 社内に設置し、運転操作条件の最適化を行う】

- (a) M 社排水のラボ実験で、アクアカーボンの有用性を検証した。
- (b) アクアカーボン装置は、原水槽、生物反応槽の 2 槽及びカーボン粒子の構成とした。
処理能力を最大 500ℓ/hr と設定。
- (c) M 社での実証試験実施。詳細は、3-1-2 (4) に記載。

【(株)セパシグマ】

【目標：以下 3 項目】

- 最適な造核剤の品質（粒径、濃度）や造核助剤の使用量を決定する。
 - 他処理技術の一般的な処理コストに関する技術調査を実施し、コストと処理性能の最適化を行う。
 - 固液分離装置による大粒子の分離方法の検討及び大粒子の成分分析、粒径測定を行い、処理性能を評価する。
- (a) 前処理である各々の処理における使用量を下記の通り決定した。(500ℓ排水処理)
 - ・ エアレーション処理……収着剤 0.1-0.5%
 - ・ 酸化分解処理……酸化剤 0.1-0.5%
 - ・ 固液分離処理……造核剤 0.5-1%
 - (b) 技術調査を基に、セパシグマの水処理技術と一般的なCOD処理技術を複合させ、M 社排水処理の想定フローを構築した。
 - (c) 試作した固液分離装置を用いて大粒子の分離実験を行い、1800rpm の 30sec 間欠運転により、物理的分離の目処を得た。
 - (d) 更なる低コスト化に向けた前処理技術の開発として、高濃度オリゴマーが存在する廃水処理における前処理法としてシリカ/アルミナ系触媒処理法を開発した。

(2) 金属イオン・有機物・塩類除去のデータ化

【(株)クロサキ】

【目標：新たに金属イオンや塩類を除去対象に追加したラボ実験を行い、金属イオン、塩類などの排水の水質毎に最適な処理方法の確立を行う。具体的には、電気化学処理装置を設計製作して、検討を進める】

- (a) 溶解塩類の多く含まれる排水に対する前処理として、電気化学処理を検討。
- (b) 電気化学処理装置を H24/4～6 月に設計製作、H24/9～12 月にラボ試験を実施。
- (c) 目的とした溶解塩類の低減には一定の効果を確認したが、COD低減効果は原理的にも期待できないこと、pH10 以上のアルカリ排水や有機溶剤を多く含む排水には不適等、限界も確認した。

【(株)セパシグマ】

【目標：造核剤による有機物の除去性能を向上させるための収着処理等の技術を開発する。具体的には収着処理装置を設計製作して、検討を進める】

- (a) 有機物の除去技術の開発
モノマー、オリゴマーを多く含む M 社排水に対し、シリカ/アルミナ系触媒での前処理により、CODを 1500ppm から 720ppm まで低減（低減率 52.0%）でき、消臭も可能であった。しかし、各種前処理＋造核剤処理では、目標値の 300ppm 以下は達成できなかった。

3-1-2 再生セルロース膜の開発

(1) 実用サイズの孔拡散膜の設計・最適素材の選定

【(株)クロサキ】

【目標：以下 2 項目】

- (株)セパシグマ提供の孔拡散膜技術を基に孔拡散型水処理装置の試作製作を行う。

- 本装置を用いて実際の工業排水を使った孔拡散膜の性能検証を行い、膜の孔径、排水の流速、ろ過圧力等、使用部材及び運転条件の最適化を図る。
- (a) 孔拡散型水処理装置は、原水タンク、攪拌機、押し用ろ過ポンプ、バッファータワー、膜カートリッジ、ろ過水タンク、引き用ろ過ポンプの構成とした。処理能力を最大 500ℓ/hr に設定。
- (b) 膜ろ過前処理水を(株)クロサキで作成し、(株)セパシグマにて小型実験装置により最適膜を選定した。孔拡散膜の孔径及び剛性仕様を定めた。
- (c) M 社の排水を用いた実証試験を行った。詳細は、3-1-2 (3) に記載。

【(株)セパシグマ】

【目標：以下 3 項目】

- 検証試験データを基に、再生セルロース膜製造装置を設計製作する。
- 本装置を用いて性能評価用サンプルを試作し、孔拡散膜の最適素材の選定を行う。原子間力顕微鏡により、試作品の構造を評価する。
- 製膜メーカー(旭化成せんい(株))への技術調査を行い、製膜技術開発への指針とするとともに、事業化後の量産化を含めた検討を行う。
- (a) 本事業で使用する孔拡散膜の量産を睨み、従来のバッチ生産方式から連続自動化した再生セルロース膜製造装置を設計製作した。装置の基本仕様としては、特殊な形状のアプリケーションに連動して動作するフィルムの連続自動送り出し装置、原液供給装置、ケン化用浸漬装置の構成とした。また、上記製造装置を改良し、歩留まり向上と高品質化、高速化(20mm/sec)を達成、シワなどの不良が発生しない製造手法を開発した。試作した膜を使用して 1 m² 膜カートリッジを製作、性能試験により、所期の膜分離機能を確認した。
- (b) 旭化成せんい(株)製不織布(不織布TN150)をベースフィルムに採用し、その上に孔拡散膜を生成する製造方法にて、上記の装置で試作した再生セルロース膜は、原子間力顕微鏡での観察の結果、孔拡散膜特有のグラディエント構造で、かつ 500nm 程度の粒子除去性を発揮する構造を確認した。
- (c) 技術調査の結果、製膜条件、製膜装置の知見が得られた。製膜条件としては、ベース材、ベースフィルム、膜厚、孔径等の指針を得た。製膜装置では、孔径及び剛性の指針を得た。

(2) 試作機の製作【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

【目標：上記(1)の孔拡散型水処理装置の詳細仕様を決定する。また、M 社での連続運転を実現させる孔拡散膜ろ過ユニットの実証試作機の設計を行う】

- (a) 孔拡散型水処理装置での詳細仕様として、原水槽、放散塔、混合反応槽、沈殿槽、孔拡散型水処理装置、アクアカーボン中継槽、アクアカーボン装置の構成とした。また、孔拡散型水処理装置での詳細仕様のマスバランスの詳細設計(ポンプ、ブロー調整弁など)を行った。実証試験については、3-1-2 (3)及び(4)に記載。

(3) 性能試験の実施(連続システム化設備)

(a) 連続システム化設備の運転【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

M 社有機排水を用いた連続システム化設備での実証試験を平成 24 年 10 月 5 日に行った。連続システム化設備の各装置の処理能力は500ℓ/H で設計されているが、沈殿槽は孔拡散膜装置からの返送水量まで考慮外としていたため、処理能力500ℓ/H での曝気処理→造核剤注入・混和装置・沈殿槽→孔拡散膜装置までの一連の実証試験は出来なかった。代替策として、第1ステップで、曝気処理→造核剤注入・混和装置・沈殿槽までの通水処理を処理能力500ℓ/H で行い、第2ステップでは、孔拡散膜装置から沈殿槽への返送水量を考慮した処理能力100ℓ/H による曝気処理→造核剤注入・混和装置・沈殿槽→孔拡散膜装置までの実証試験を行った。具体的な成果を、以下に示す。

- ア) 造核剤処理装置及び孔拡散膜処理装置の連結運転で、COD 除去率: max20.7%の処理性能を確認。
- イ) 連続システムの有効性を確認。

また、M社以外の排水として、T社の有機排水、K社の有機排水及び油脂排水につき、ラボ実験による各単位処理操作毎（電気化学、エアレーション、造核剤、孔拡散膜、アクアカーボン）での処理効果を確認した。COD 低減効果を以下に示す。

ア) 電気化学処理：全ての排水で COD 低減効果なし。

イ) エアレーション処理：10.0%～26.5%

ウ) 造核剤注入処理：3.3%～16.9%

エ) 孔拡散膜処理：2.3%～7.3%

オ) アクアカーボン処理：53%～76%

どの排水でも、アクアカーボンの COD 低減効果が最も高かった。

(b) 大粒子の大きさとろ過性能の相関関係のデータ化【(株)セパングマ】

試作機で性能試験を行い、造核剤処理量 18mg/L に対するろ過性能 1.2L/min を確認した。

また、水中に分散する除外物質の大粒子化状況を粒径分布計を用いて検証し、 $0.8\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ をピークとする粒度分布を確認。さらに、沈澱槽の下部の水に $15\mu\text{m}$ と $30\mu\text{m}$ をピークとする粒度分布を確認、再凝集が起きていることを確認した。

(4) 性能試験の実施(既存施設)【(株)クロサキ、エヌ・ティ(株)】

H24 年 1 月からのラボでの基礎実験を受け、H24 年 6 月から 9 月上旬まで M 社有機排水においてアクアハート(本事業設置のアクアカーボンを主体とする処理システム)による実証試験を実施。下記の結果を確認、COD 低減目標 300ppm 以下を達成した。本システムの特徴を下記に示す。

(a) 分解速度が速く、短時間での処理が可能

(b) 発生污泥が少ない

(c) 生物阻害物質(塩化物イオン)に対し抵抗力あり

(d) 負荷変動に強く、安定処理が可能

(e) 処理費用(電気代、薬品代、消耗品代)目標:100 円/ m^3 を達成

3-1-3 システムの有効性評価と既存技術との差別化【(株)クロサキ、(株)セパングマ、エヌ・ティ(株)】

(1) 孔拡散型水処理実証試験用試作機での性能試験において、水中に分散する除外物質の大粒子化状況について粒径分布計を用いて検証し、 $0.8\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ をピークとする粒度分布が確認できた。また沈澱槽下部の水中に $15\mu\text{m}$ と $30\mu\text{m}$ をピークとする粒度分布を確認でき、再凝集現象を確認した。

(2) (株)セパングマでは、各種廃水にシステムの要素技術を適用し、処理性能とコストを確認した。処理性能の安定性やメンテナンスの簡便性、処理設備の耐震性において既存技術との差別化をユーザーへPRし、一定の評価を得た。

(3) (株)クロサキでは、他社の排水のラボでの処理試験において、T社有機排水、K 社有機排水及び油脂排水に関して、各単位操作（電気化学、エアレーション、造核剤、孔拡散膜、アクアカーボン）での処理を確認。COD 低減効果は、アクアカーボンが最も高いことを確認した。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

以下、再委託先毎に、研究開発後の課題・事業化展開の考え方を示す。

3-2-1 (株)クロサキ、エヌ・ティ(株)

(1) 課題

(a) 物理化学的アプローチにより M 社の排水による実証試験を行い、COD 低減が可能であることを確認したが、現状の低減率では十分とは言えないため更なる低減率アップを図る必要がある。

(b) アクアカーボンの処理性能は十分満足できる結果であったが、污泥減容や電力消費効果を実証するためのデータ採取が必要である。

(2) 事業化展開

(a) M 社

M 社については、要望事項である COD 除去(300mg/L 以下)及び処理コスト($100\text{ 円}/\text{m}^3$ 以下)

に対して、本事業において実証試験を行い、当初の目標をクリアし、且つ発生する汚泥が少ない結果が得られた。実証試験後に実験報告会及び装置提案を行い好評価を得た。しかし、提案後、客先採否の判断時期が早まった事と提示したデータが未だ部分的なものであり、全体処理での実証データとなっていないことから、現時点では採用に繋がっていない。しかし、本技術の波及効果として、該社の別工場での排水に関する COD 低減の案件があり、現在、対象工場のサンプルを入手し試験中である。

(b) M社以外

M社以外での成果として、検討サンプルの提供を受けたK社から、新規検討依頼(処理水COD:300mg/L以下)やT社排水のような高濃度COD排水低減依頼が案件として具体化しており、これらの案件についても、処理試験の計画提案を実施中である。今後、受注に繋がる案件として育てて行きたい。

3-2-2 (株)セパシグマ

(1) 課題

実用化のための課題は、装置化、操作法、維持管理に分けられる。装置化では、本事業で開発した造核剤関連装置、孔拡散膜分離関連装置について、さらに試作と実証実験を継続し、課題の洗い出しと開発を行う。特に、物理化学処理法では各工程での pH 管理、電導度管理が重要であり、各センサーと薬注ポンプ、膜分離部との連動において課題が残されている。またそうしたノウハウの蓄積が、本技術の優位性に直結する。

操作法、維持管理に関しては、水処理事業に携わるエンジニアリング企業との連携が欠かせない。すでに2社との連携を開始しており、実証試験を通じて関連資料の整備、備品の開発をすすめる。

(2) 事業化展開

本事業の開発技術は、活性汚泥法で処理が困難な難分解性物質の除去が可能な物理化学処理法である。開発技術は、孔拡散膜分離法の前処理である薬剤処理法での処理方法によって様々な排水に対応可能であることが分かった。

水処理市場においては、活性汚泥法で処理が困難な排水に対する問題意識は高く、本技術への関心は高い。実際に、本事業における技術調査においても、報告書に記載した通り3社以上のユーザーが関心を示している。関心を寄せる特徴としては、処理性能のほかに、処理設備の縮小化、耐震強度の向上、処理法の簡便性などを評価いただいている。

今後の事業化では、こうした本技術の特徴を生かしたPR、実用化開発に重点を置いた取り組みを予定している。対象となる水処理市場規模(世界市場)は、2015年予測として水処理装置として6,347億円(11年比86%増)、水処理膜として1,988億円(11年比30%増)である(2012年版「水資源関連市場の現状と将来展望」(富士経済)より)。この市場に、新規性の高い技術・装置として参入する。当面の目標は、新技術の採用は躊躇しがちな水処理技術のユーザーに対し、本技術がほぼ実用化段階であるとの認識を持っていただくことである。それによって、既存技術で処理が困難であったユーザーを開拓し、新たな市場を獲得する。

以上、本事業実施の結果、上記の各再委託先の報告の通り、頭書の目標通りの事業成果を得ることが出来た。再委託先の関係各位のご努力に対し、敬意を表するとともに、深謝申し上げます。

今後の事業化に向けては、いくつかの課題があるものの、事業化に向けた基盤となる技術の確立が出来たと考える。いくつか事業化に向けた方向性も見えてきており、今後とも事業化に向けて実施者と協力して取り組んでいきたい。

最後に、外部推進委員各位を始め、関係各位から貴重なアドバイスやコメントを頂戴しましたことを重ねて感謝申し上げます。

以上

リサイクル適性 

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。