

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔研究進捗評価用〕

平成24年度採択分
平成27年3月16日現在

先端的要素技術と膜分離の統合による水処理システムの革新

Innovative Water Treatment Technology Combining
Advanced Unit Processes and Membrane Separation

課題番号：24226012

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)

北海道大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要

ナノ粉碎技術による吸着剤の超微粒子化、多価金属塩の準安定領域を応用した高分子技術による凝集剤の高機能化、真空紫外線と繊維状光触媒を組み合わせた酸化処理の高機能化を水処理技術へ応用し、これらをセラミック膜分離技術と統合することで、劣化した原水水質にも対応可能な、高い分離・分解能力を有する低消費エネルギー・低コストの先端的浄水システムを創出します。ラボ実験と実証プラント運転を並行して行い、技術の妥当性を総合的かつ多角的に検討し、実社会への適用性を十分に配慮することによって、成果を社会へ実装すべく研究を推進します。

研究分野：工学，土木環境システム

キーワード：用排水システム

1. 研究開始当初の背景 都市化と気候変動に伴い世界的な水不足と水質劣化が進行しています。これに対し、低質な水を含む多様な水資源を低コスト・低消費エネルギーで、安全・安心な水として利用するための、維持管理が容易な高度水供給技術が求められています。

2. 研究の目的 吸着剤の超微粒子化に加えて、高分子技術による凝集剤の高機能化、真空紫外線と繊維状光触媒による促進酸化を検討し、それらと膜分離を統合し、低質水源に対応可能な革新的省エネルギー浄水システムを創出し、学術的基盤の明確な技術として成果を社会へ還元します。

3. 研究の方法 要素研究として、吸着、凝集、酸化の水処理プロセスの根幹をなす資機材の高機能化から研究に取り組み、資機材の試作と基本特性評価、バッチラボ実験とプラント試験で性能を検討・評価します。①：吸着材をナノ領域へと超微粒子化し、極性物質の吸着容量の著しい増加、その原因として粒子外表面吸着、低競合吸着性、ウイルス除去性、フロック形成の促進効果、膜ファウリング抑止を、材料表面と除去対象物質の物性から検討します。②：凝集剤中のアルミニウムを重合高分子化し、低膜ファウリング性や高いウイルス除去性などを有する機能性凝集剤を開発し、分子量・サイズ・構造・荷電量な

どとの関連を検討します。③：真空紫外線も照射する紫外線ランプを光触媒や過酸化水素などと組み合わせることによりOHラジカルを積極的に生成し、微量化学物質を高効率に分解する促進酸化システムを構築して実験を行います。④上記で開発した凝集剤技術などをセラミック膜分離に応用するプラント実験を行います。

4. これまでの成果

①吸着処理：活性炭を材料として吸着剤の超微粒子化がもたらす効果を検討し、以下のような知見を得ました。高分子の自然由来有機物質のみならず低分子の臭気物質MIBなどについても微粒度化により平衡吸着容量が増加する活性炭が存在すること、この現象は吸着が主に活性炭粒子外表面付近で生じているために生じることを示す実証データを、同位体顕微鏡を使った内部吸着量分布の直接観察により世界で初めて明らかにしました。さらに、この現象は吸着質と活性炭粒子の疎水性に関連していることを明らかにしました。カルキ臭の原因であるトリクロロミンも微粒炭を使うことにより短時間で窒素ガスへの還元分解が可能なこと、さらに、遊離塩素などに比べて分解速度が速いため、選択的除去が可能なことを世界で初めて明らかにしました。さらに、微粒化により活性炭はウイルス吸着除去性を有することを示

しました。また、3.11の東日本震災で課題となった放射性ヨウ素の除去性を研究実施計画に追加しました。ヨウ化物イオンには活性炭吸着性はありませんが、塩素酸化により生じる次亜ヨウ素酸や有機態ヨウ素は活性炭吸着性があり、特に後者は活性炭粒子の外部表面への吸着であるため、微粉炭が優れた除去性を示すことを明らかにしました。

②機能型凝集剤：様々な凝集剤を試作し、重合時にモノマー含有量を低くすることで低アルミニウム残留性が達成可能なことを明らかにし、従来の凝集剤では処理効率が著しく低下するアルカリ条件下の処理であっても低アルミニウム残留性と高い除濁性を有する高分子アルミニウム凝集剤（新規のポリ塩化アルミニウム、PACl）を試作できました。製造反応条件を変えて PACl 凝集剤を試作し、ウイルスやヒ素の除去性と有効成分特性の関連を検討しました。その結果、ウイルスを効果的に除去するための凝集剤中の成分が高コロイド荷電量を示すアルミニウムの 30 量体を含む成分であることを明らかにしました。

③紫外線酸化プロセス：1,4-ジオキサンを用い、シリカ繊維+二酸化チタン触媒と紫外線ランプあるいは真空紫外線ランプによる、紫外線単独あるいは触媒を用いた分解実験を行い、分解速度についての基礎データを取得し、真空紫外線ランプを用いた場合には、必ずしも触媒がなくても迅速な分解が可能であることを見出しました。また、過酸化水素を添加することにより分解が大きく促進されること、分解副生成物の生成も低いことなどを示しました。さらに、共存陰イオンの分解阻害効果を定量化し、共存陰イオン組成より分解速度定数を予測可能であることを明らかにしました。

④凝集-膜ろ過：凝集剤ポリ塩化アルミニウムの塩基度を 70%まで上昇すると膜ファウリングをより低下させることができること、ファウリングにはアルミニウムに取り込まれた Si が関与していることが分かってきました。さらに、溶存有機物濃度の低い原水では、主たるファウリング物質がケイ素 Si を含む Al であることから、塩基度を限界の 90%まで高めることにより、さらに膜ファウリングを抑制しうる可能性を見出しました。凝集前処理を伴うことで分離孔径の大きな Microfiltration (MF)相当のセラミック膜であってもノロウイルスが 99.99%以上除去可能であること、さらに高い除去性には凝集剤による膜のプレコートが寄与していることを明らかにしました。

5. 今後の計画 吸着処理としては微粒子化による使用済活性炭リユースなど、凝集処理

としては機能特化型凝集剤の開発、酸化処理としては副生成物の評価・システムの最適化、高度膜処理としては大型パイロットプラント実験による凝集・吸着処理との併用を実施予定です。その内、使用済活性炭リユースについては前倒しですすでに研究を開始し、ヒ素除去性に必要な凝集剤の成分も解明しつつあります。酸化処理については、システムの最適化のために共存物質との反応も考量した反応速度の定量化を行います。膜処理実験は2か所の実験フィールドで装置を稼働し、要素技術を統合した浄水システムとしての検討を進め、成果をまとめ先端的浄水システムを提案します。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- Matsushita, T. et al., (2015) *Chemosphere*. Accepted for publication.
- Matsushita, T. et al. (2015) *Membrane Water Treatment*. Accepted for publication.
- Matsushita, T. et al. (2015) *Process Safety and Environmental Protection* **94**, 528-541.
- Sakuma, M. et al. (2015) *Water Research* **68**, 839-848.
- Kimura, M. et al. (2015) *Journal of Membrane Science* **477**, 115-122.
- Ikari, M. et al. (2014) *Water Research* **68**, 227-237.
- Matsui, Y. et al. (2014) *Environmental Science & Technology* **48**, 10897-10903.
- Shirasaki, N. et al. (2014) *Water Science and Technology: Water Supply* **14**, 429-437.
- Shirasaki, N. et al. (2014) *Water Research* **48**, 375-386.
- Kobayashi, Y. et al. (2013) *Water Science & Technology-Water Supply* **13**, 139-146.
- Matsui, Y. et al. (2013) *Separation and Purification Technology* **119**, 58-65.
- Matsushita, T. et al. (2013) *Water Research*, **47**, 5819-5827.
- Matsui, Y. et al. (2013) *Separation and Purification Technology* **113**, 75-82.
- Matsui, Y. et al. (2013) *Water Research* **47**, 2873-2880.
- Kimura, M. et al. (2013) *Water Research* **47**, 2075-2084.
- Matsushita, T. et al. (2013) *Separation and Purification Technology* **107**, 79-84.
- 白崎伸隆ら (2012) *土木学会論文集 G (環境)* **68(7)**, III_41-50.
- Shirasaki, N. et al. (2012) *Water Science and Technology: Water Supply* **12**, 666-673.
- Matsui, Y. et al. (2012) *Water Research* **46**, 4741-4749.
- 松井佳彦, 日本水環境学会学術賞, 2014年.
- 松井佳彦, 北海道大学研究総長賞, 2014年.
- 松下拓, クリタ水・環境科学研究優秀賞, 2013年.
- 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 大芝淳, 土木学会第49回環境工学研究フォーラム論文賞, 2013年.
- 白崎伸隆, 文部科学大臣表彰若手科学者賞, 2012年.
- 白崎伸隆, 第2回エヌエフ基金研究開発奨励賞, 2013年.
- 白崎伸隆, 前田記念工学振興財団設立20周年記念特別論文最優秀賞, 2013年.
- ホームページ等

<http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/risk/>