

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

1G-2002 水蒸気回収膜を用いた新規な  
環境配慮型廃棄物処理システムの実証

(JPMEERF20201G02)

令和2年度～令和3年度

Development of Novel Environmentally-Friendly Waste Incinerator System Using Steam Recovery  
Membranes

〈研究代表機関〉  
国立研究開発法人 広島大学

〈研究協力機関〉  
株式会社プランテック

令和4年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 水蒸気回収性能評価と膜高性能化 (広島大学)	14
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 実ガスを用いた実証試験による評価 (株式会社プランテック)	34
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	47
IV. 英文Abstract	49

## I. 成果の概要

課題名 1G-2002 水蒸気回収膜を用いた新規な環境配慮型廃棄物処理システムの実証

課題代表者名 都留 稔了 (広島大学 大学院先進理工系科学研究科 化学工学プログラム 教授)

重点課題 主: 【重点課題②】 ビジョン・理念の実現に向けた研究

副: 【重点課題⑤】 災害・事故に伴う環境問題への対応に貢献する研究・技術開発

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) 非該当

研究実施期間 令和2年度～令和3年度 (2年間)

研究経費 (千円)

36,980千円 (合計額)

(各年度の内訳: 令和2年年度: 9,800千円、令和3年度: 27,180千円)

研究体制

(サブテーマ1) 水蒸気回収性能評価、膜高性能化 (広島大学)

(サブテーマ2) 実ガスを用いた実証試験による評価 (株式会社プランテック)

研究協力機関

「研究協力機関はない。」

本研究のキーワード 膜分離、水蒸気回収、廃棄物焼却炉、オルガノシリカ

### 1. はじめに (研究背景等)

日本では一般廃棄物の約80%が焼却処理されている。一般廃棄物には凡そ50%の水分が含まれているが、焼却により排ガスとして煙突から排出されている。一方焼却処理後の排ガスには、ばいじん、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、HClおよびダイオキシン類など環境汚染物質が含まれており、排ガス温度を200℃以下に減温した後、これらの有害物質は反応または吸着除去されている。200℃以下にするために熱回収ボイラ設備が付帯されていない炉では、焼却炉出口の850℃程度から200℃以下まで減温するために処理する廃棄物の約2倍の水が噴霧されている。ボイラ設備を有する炉でも、後段に水噴霧による減温装置がある場合は300 t / 日の処理能力で100 t / 日程度の噴霧水を必要とする。これらの噴霧水は高濃度の水蒸気として煙突から排出され、凝縮に伴う配管腐食や煙突からの白煙生成の原因ともなっている。噴霧水として井水や上水が用いられるが、水不足の際には焼却炉の運転を停止させねばならないこともある。

本研究は、燃焼排ガス中 (プロセス温度150-170℃) に含まれる水蒸気をオルガノシリカ水蒸気選択透過膜を用いて、回収再利用する廃棄物焼却処理システムを提案するものである。“排ガスから水を造る”ことが可能となり、水の再利用・資源化により廃棄物焼却施設の節水や造水が可能になるだけでなく、水蒸気の凝縮潜熱を回収することでエネルギーの有効活用も可能となる。膜分離プロセスによる水蒸気回収は、回収した水質が良好で複雑な水処理が不要であるだけでなく、排ガス温度は低下することなく顕熱を維持しているため、腐食防止のための再加熱をせずに排気ガスとして排出することが可能と

なり、白煙を生じにくいという大きな副次効果もある。さらに今後の大きな課題であるCO<sub>2</sub>分離回収を行う際も、水蒸気を分離することはCO<sub>2</sub>濃度を上げるだけでなく、回収装置への影響を軽減する効果もある。

これまでにポリイミドやナフィオンなどの高分子材料により水蒸気透過膜が実用化されているが、いずれも耐熱温度が100℃以下であり、本研究の目的に供し得ない。申請者は水熱安定性に優れる水蒸気選択透過膜の開発に世界に先駆けて成功しており、この膜を世界に先駆けて本研究に適用するものである。さらに、焼却処理後の排ガスから“排ガスから水を造る”ことが可能となれば、噴霧水やプラント用水として利用するだけでなく、回収水を簡単な後処理することで飲料水を製造することも可能となり、水コストの高い国内地域および海外では極めて魅力的な廃棄物処理システムとなりうる。

**2. 研究開発目的**

本研究は、耐熱セラミックであるオルガノシリカ水蒸気選択透過膜を用いて排ガス中の水蒸気を回収し、外部からの給水に頼らず施設内のプラント用水および生活用水として利用することを新規に提案する。

図0-1に本研究開発技術の概念図を示す。焼却炉で発生した高温の排ガスはガス冷却装置にて噴霧水により冷却される。冷却後ろ過式集塵装置を通過し、排ガス中のばいじん、塩化水素や硫酸化物および微量有害物質が除去される。ろ過式集塵装置から煙突までの間に水蒸気回収膜を設置し排ガス中の水蒸気を回収し、回収した水蒸気を熱交換器により減温して水として復水タンクに貯留し、冷却用噴霧水等のプラント用水や施設内の生活用水として利用する。付带的に回収される潜熱はバイナリー発電等による熱利用も可能である。一方、ろ過式集塵装置を通過した排ガス中の有害物質は除去されているものの、排出基準値以下の濃度では存在している。実用化に際してはこれらの物質が水蒸気回収膜で回収した水蒸気に混入していないか、および酸性ガス、特に塩化水素が膜に対して影響を及ぼさないか確認する必要がある。

本提案を実証するために、水熱安定性に優れる、水蒸気回収膜の開発と安定性の評価を行うことを第1の研究目的とする。さらに、開発した水蒸気回収膜を稼働中の廃棄物焼却システムに設置し、実証試験を行うことを第2の研究目的とした。

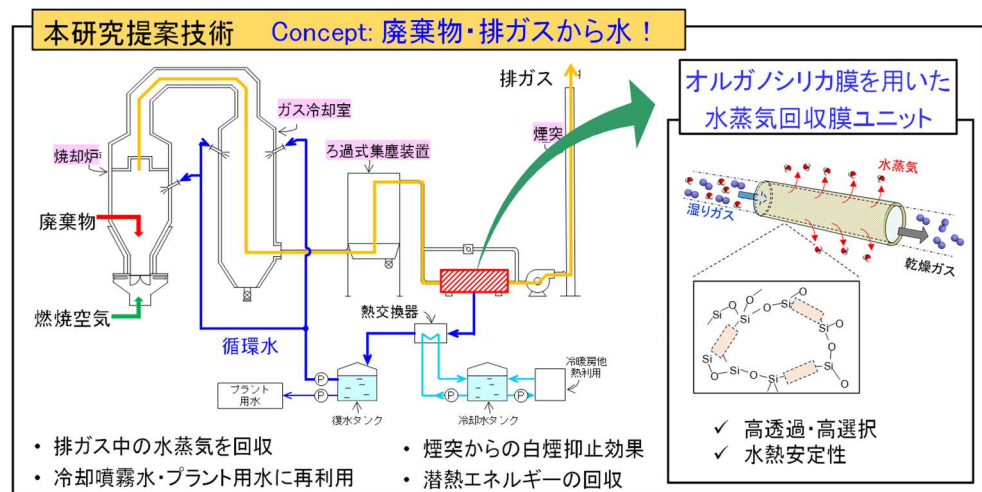


図0-1 水蒸気回収膜を備えた廃棄物焼却施設のコンセプト

**3. 研究目標**

<p>全体目標</p>	<p>高温高湿条件で使用可能な水蒸気回収膜を開発し、焼却炉排ガスからの水蒸気分離回収システムを提案し実証する。</p> <p>具体的には、開発したシリカ膜を稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物焼却施設に実装し、3か月以上のベンチ試験を行う。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスと比較を行い、CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明</p>
-------------	--

	確にする。その結果に基づき、パイロットスケールでのシステム設計を行ない、「次世代事業」への応募を目標とする。
サブテーマ1	水蒸気回収性能評価と膜高性能化
サブテーマリーダー /所属機関	都留 稔了 /広島大学
目標	高温高湿条件（150℃、水蒸気分圧50-100kPa）で1ヵ月以上の膜安定性を有し、高い水蒸気選択透過性（ $1 \times 10^{-6}$ mol/(m <sup>2</sup> s Pa)、水蒸気選択率（H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> ）>100）を有するオルガノシリカ膜を開発する。さらに、塩化水素については、開発膜によって濃度低減可能なこと、ラボレベルでの長期曝露試験（1ヵ月以上）を行い実プラント相当の酸性ガス存在下における膜安定性を明らかにする。
サブテーマ2	実ガスを用いた実証試験による評価
サブテーマリーダー /所属機関	武山 彰宏 /株式会社プランテック
目標	サブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装する。3ヵ月以上のベンチ試験を行ない、運転条件の検討を行い、膜分離ユニットによる水回収率50%を得る条件を明確にする。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスとの比較を行なう。CO <sub>2</sub> 削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。本提案プロセス展開の可能性の調査を行う。

#### 4. 研究開発内容

研究開発内容の全体像を図0-2に示す。サブテーマ1は、高温高湿条件下で使用可能な水蒸気回収膜の開発と高性能化を目的とし、サブテーマ2ではサブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装・評価することを研究開発内容とする。本研究は2年の研究期間で実施したが、2つの研究グループは、相互に連携して、水蒸気回収膜を用いた新規な環境配慮型廃棄物処理システムの概念実証するための基盤技術開発とともに、経済性および環境面からのシステム評価、さらに実証試験を行った。

2年間における各サブテーマの研究開発内容は以下にまとめられる。

##### 【サブテーマ1】

サブテーマ1では、水蒸気回収性能

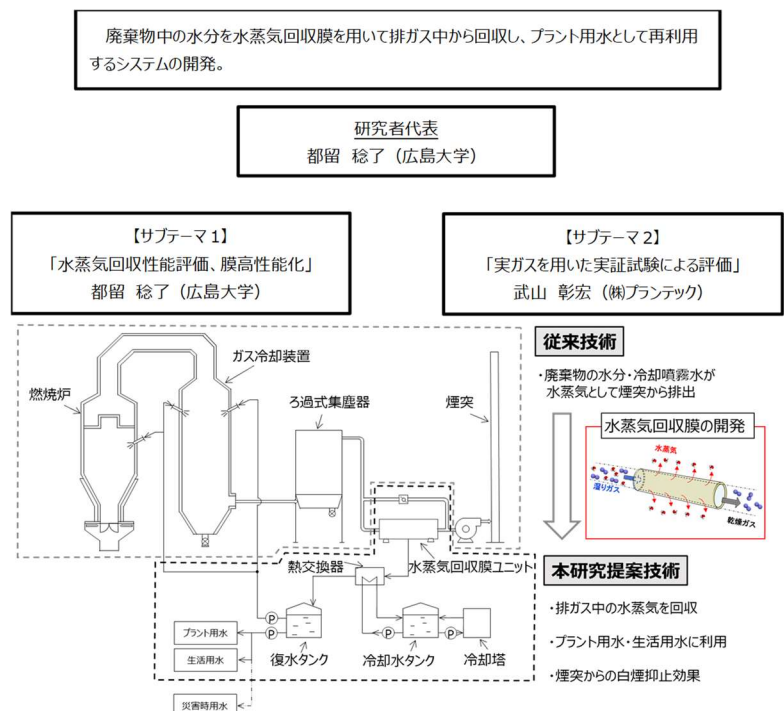


図0-2 研究開発内容の全体像

評価と膜高性能化を研究目的としており、①水熱安定な膜の開発、②膜細孔径の最適化、③イオンドープによる膜高性能化を行った。さらに、④模擬ガスによる長期安定性試験を行った。①に関しては、水熱安定性を有するとともに高選択性・透過性を有するオルガノシリカ膜として bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)を選定し、150°Cを中心として水蒸気透過性を評価した。オルガノシリカ膜はオルガノシリカ分離層/中間層/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 支持層からなる多層構造を有するが、水熱安定性を従来膜よりも向上させるために中間層を新たに開発するとともに、特性評価を行った。②に関しては、細孔径1nm以下のサブナノ細孔膜および1-2 nmのナノ細孔膜を作製し、透過性及び選択性を評価することで、燃焼排ガスからの水蒸気回収プロセスに適した膜構造について検討した。③においては、BTESE分離層の高機能化を目指して、金属イオンドープを試みた。アルミニウムイオンをBTESEにドープすることで親水性が向上することを明らかにするとともに、アルミニウムドープ量を変化させることで、水蒸気回収膜の最適化および応用について検討した。④に関しては、廃棄物焼却炉ガスには約20-30ppmの酸性ガス（塩化水素）が存在するが、この酸性ガスが水蒸気回収特性に及ぼす影響を長期連続透過試験により明らかにした。さらに水蒸気に同伴する共存ガスについても検討を行った。

### 【サブテーマ2】

サブテーマ2では、実ガスを用いた実証試験による評価を行うことを目的とし、まず、①廃棄物焼却プロセスの現状を調査し、本環境配慮型システムのプロセス評価について、日本で稼働中の廃棄物焼却プラントの調査を行なった。②サブテーマ1で開発した膜性能から水蒸気回収膜モジュールのサイズ選定を行い、現在稼働中の廃棄物焼却施設において、ろ過式集塵装置の後段に設置する水蒸気回収装置および付帯設備のシステム設計を行った。③設計した水蒸気回収膜装置および付帯機器を、現在稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物焼却施設にベンチ試験器として実装し、水蒸気回収プロセスが実使用環境において作動するかを検証した。さらに、④設備コスト、運転エネルギーコスト、水使用コスト、 $\text{CO}_2$ 削減量など経済性および環境面からのシステム評価を行った。

## 5. 研究成果

### 5-1. 成果の概要

#### (1) サブテーマ1

水蒸気回収膜の構造は、図0-3に示すように、まず $\alpha$ アルミナ支持管（細孔径1 $\mu\text{m}$ ）に、粒子層（細孔径100nm程度）、さらに平均細孔径1-2 nm程度のシリカジルコニア中間層を製膜する。中間層の上に架橋型アルコキシシランである

(bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) により調製したオルガノシリカゾルをコーティング・焼成することで、高透過性と安定性を有する分離トップ層を形成する。この従来型オルガノシリカ膜のシリカジルコニア中間層 ( $i\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) で水蒸気の吸着・凝縮により  $i\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  が劣化し、水蒸気透過性の低下を引き起こすという課題が見つかった。そこで図0-4に示すように、 $i\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ の代わりに、BTESEから成る中間層 ( $i\text{-BTESE}$ ) を用いた改良型オルガノシリカ膜 (BTESE/ $i\text{-BTESE}$ ) を提案し、新規に開発した。

分離層を形成するBTESEトップ層はサブナノ

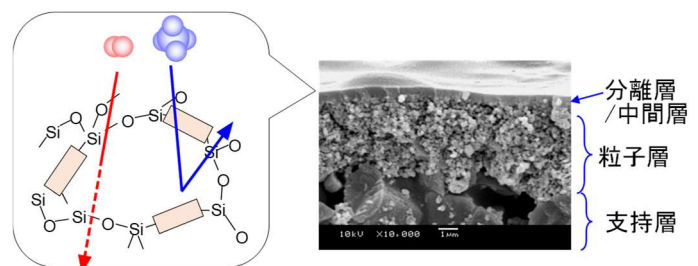


図0-3 水蒸気回収膜のネットワーク概念図（左）と断面SEM像（右）

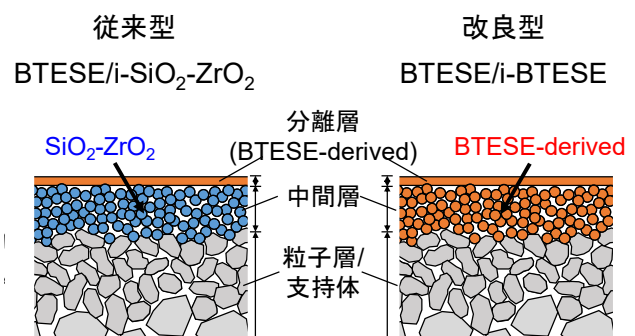


図0-4 従来型 (BTESE/ $i\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) および改良型オルガノシリカ膜 (BTESE/ $i\text{-BTESE}$ ) の断面

細孔を有し、ポリマーゾルのコーティングにより作製される。1-2nmの細孔径を有するi-BTESEの形成には、コロイド状BTESEゾルの調製が必要であった。まず、BTESE、水、塩酸触媒を加水分解・縮重合反応を進行させ、従来の分離層コーティング用BTESEゾル (BTESE-acid) を調製した。その後、アンモニア水溶液を添加し塩基性下でゾル縮重合を一層促進させることでコロイド粒径成長させ、さらに続いて塩酸を加えることで安定化させることでBTESE-swingゾルを調製した。BTESE-swingゾルを $\alpha$ -アルミナ多孔質支持体上に塗布・焼成することで、i-BTESEを作製し、さらに、BTESE-acidゾルをi-BTESE上に塗布・焼成することでBTESE/i-BTESEとした。

BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (従来型) とBTESE/i-BTESE (改良型) の単成分ガス透過率の分子径依存性を図0-5に示す。いずれの膜も水素透過率が10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)以上の高透過性を示すとともに、透過分子のサイズが大きくなるにつれて透過率が著しく低下した。両者のガス透過特性は極めてよく類似していることから、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を用いずとも従来型と同様の選択透過性を示すオルガノシリカ膜が製膜可能であることを明らかとした。

まず、純水を用いてオルガノシリカ膜の水熱安定性について、200℃、膜上流側を加圧 (水蒸気分圧 135 -200kPa)、下流側は大気圧として、評価した。図0-6に水蒸気透過率の経時変化を示すように、従来型のオルガノシリカ膜であるBTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の水蒸気透過率は経時的に減少し、261時間後には10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)にまで低下した。さらに、BTESEをコーティングしていない、中間層までのi-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜も経時的に著しく低下し、51時間後には10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)のオーダーにまで低下した。したがって、BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>における水蒸気透過率の低下は、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>層の劣化によることが明らかとなった。一方で、i-BTESEを中間層として作製したBTESE/i-BTESEの水蒸気透過率は、初期の100時間に若干の低下が認められるものの、その後は安定であり、361時間後にも5×10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)の高い値を維持した。以上より、新規に開発したBTESE/i-BTESEが非常に優れた水熱安定性を有することが明らかとなった。

廃棄物焼却施設からの模擬排ガス (150~200℃、水蒸気：50%、窒素：40~50%、酸素：0~10%、塩化水素：40ppm) を用いて、水蒸気回収の長期試験を行った。図0-7は、BTESE/i-BTESE膜を用いた水蒸気回収試験にお

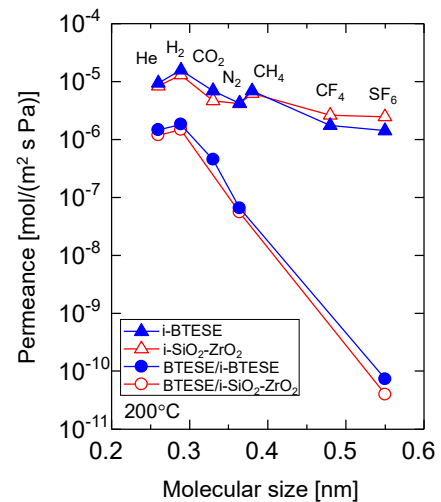


図0-5 純ガス透過率の分子径依存性

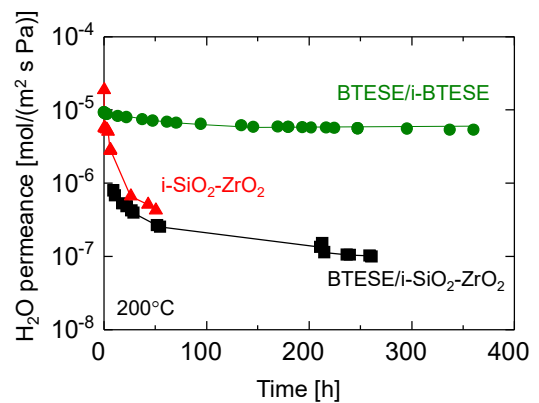


図0-6 200℃における水蒸気透過率の経時変化

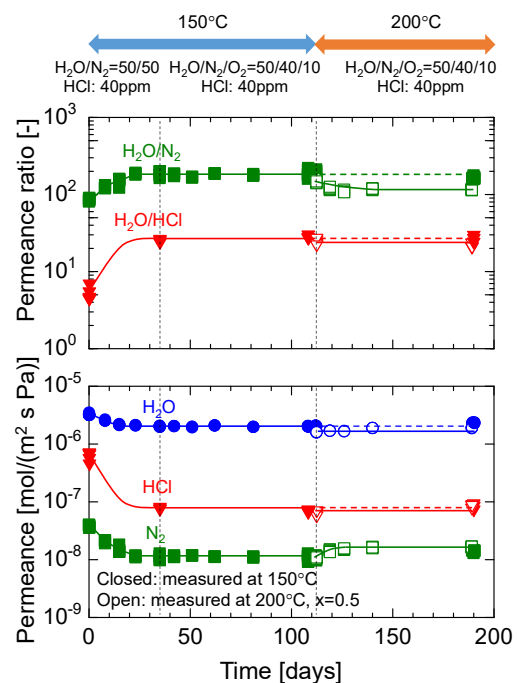


図0-7 BTESE/i-BTESE膜における水蒸気、窒素、塩化水素の透過特性の経時変化

ける水蒸気、窒素、塩化水素の透過率および透過率比の経時変化である。実験開始から35日間、150℃の酸素非共存系で運転を行ったところ、初期の23日間で水蒸気透過率は減少、水蒸気/窒素透過率比は増加し、その後には安定化した。初期の膜性能の変化は、塩化水素が酸触媒として働くことでBTESE層に残存するシラノール基の縮重合反応を促進し、膜細孔構造がやや緻密化したことに因ると推察される。35日目から112日目（77日間）にかけては、窒素の代わりに空気を混合した酸素共存系（150℃）で運転を行ったが膜性能に変化は見られず、耐酸化性が確認された。さらに、112日目から190日目にかけては、酸素共存系の200℃と更なる過酷条件で運転を行ったが膜性能が変化することはなかった。通算190日間の水蒸気回収試験において、BTESE/i-BTESE膜の安定性が確認された。このような長期にわたる水蒸気耐性は、シリカ系の膜として世界初の報告となる。特に、23日目以降は膜性能の有意な変化が全く認められなかったことから、数年間レベルでの安定性が期待される。また、安定後の150℃における水蒸気回収性能は、水蒸気透過率が $2 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素透過率比が200、水蒸気/塩化水素透過率比が30であった。サブテーマ1の目標である水蒸気透過率 $1 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素透過率比100以上を十分に達成しただけでなく、塩化水素に対しても水蒸気選択性が発現することが明らかとなった。模擬ガス中の塩化水素濃度は40ppm（水蒸気と塩化水素2成分と考えると80ppm）であったが、回収水中の塩化水素は3ppm程度にまで低減されていることが確認され、より高純度化された透過水が得られることが明らかである。

さらに高性能膜の開発として、金属イオンドープBTESE膜の開発にも着手した。アルミニウムをドープ金属として選定し、ドープ量とともに接触角が低下することから親水性が向上したことが確認された。さらに粉末での窒素吸着および気体透過性から、分子ふるい効果の向上、すなわち細孔径の縮小も認められた。すなわち、アルミニウムドープは、親水化に加え、細孔構造の緻密化という二通りの効果をもたらしたと考えられる。また、NMR分析から、BTESEネットワーク中のアルミニウムイオンは、ネットワーク骨格にSi-O-Alとして取り込められたアルミニウム、およびアルミニウムイオン（3価カチオン）としてシラノール基にイオン交換的に吸着配位していると推察された。

図0-8に、150-300℃における水蒸気透過率と透過率比（(a)水蒸気/水素、(b)水蒸気/窒素）の関係を示す。1つのプロットが1つの膜データに対応しており、右上に位置するほど、高い透過性かつ高い選択性を有する優れた膜であることを意味する。一般的に、透過性が高い分離膜は選択性が低下するというトレードオフの関係を示すが、今回水熱安定な膜として新たに開発したBTESE/i-BTESEは、比較的高い選択性を有しながらも、既報の他材料膜の数～数十倍に相当する極めて高い透過性を示すことが分かる。特に、本研究課題のメインターゲットである水蒸気/窒素分離に関しては、申請時の目標として掲げた水蒸気透過率 $>10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)かつ水蒸気/窒素選択性 $>100$ を

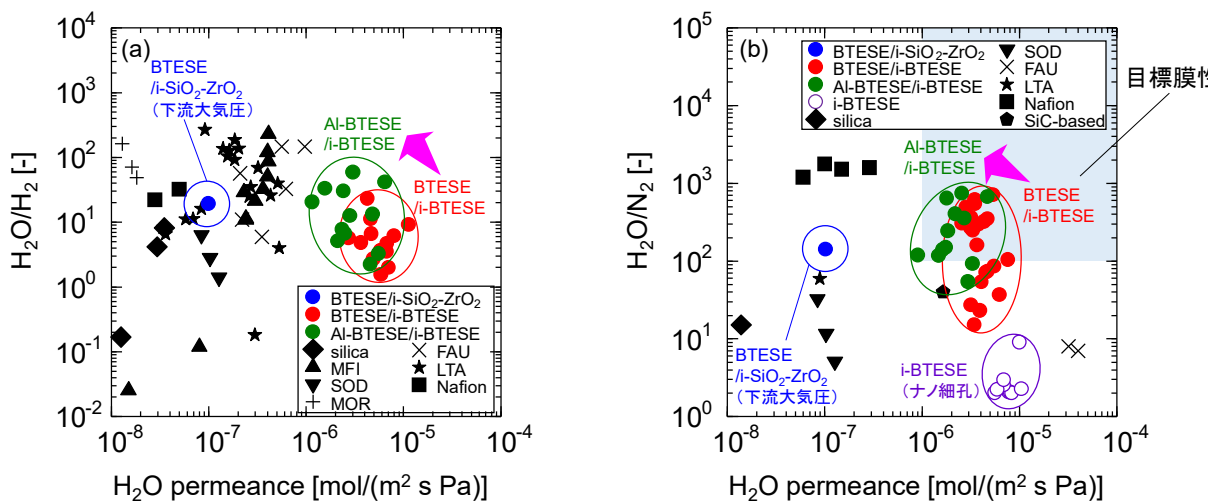


図0-8 オルガノシリカ膜と他材料膜の水蒸気回収性能の比較（150-300℃）<sup>9)</sup> (a)水蒸気/水素分離、(b)水蒸気/窒素分離



達成した。さらに、分離層にAlをドーパしたAl-BTESE/i-BTESEは、分子ふるい性とブロッキング性が向上したことで、水蒸気/水素と水蒸気/窒素の双方で、水蒸気選択性が一層向上した。

## (2) サブテーマ2

サブテーマ2では、実ガスを用いた実証試験による評価を行うことを目的とし、まず、廃棄物焼却プロセスの現状を調査するとともに、本研究開発する環境配慮型システムのプロセスの提案を行った。日本では一般廃棄物の80%程度が焼却処理されている。廃棄物に含まれる水分と可燃物中の水素は燃焼後に水蒸気として煙突から排出される。燃焼排ガスはダイオキシン類の再合成を防ぐため、ガス冷却設備によって速やかに200℃以下まで冷却される。大型の焼却施設では燃焼排ガスの熱回収がボイラ設備によって行われるが、ボイラ設備が付帯されていない焼却炉では、冷却のために、質量ベースで廃棄物量の約2倍の水が噴霧消費されている。噴霧された水は、水蒸気として焼却に伴い発生する水蒸気と共に煙突から排出される。噴霧水として井水や工業用水・上水が用いられているが、これを排ガス中の水蒸気を回収して得られる水で代替することを考え、図0-9に示す、水蒸気分離膜を用い排ガスから水蒸気を回収するシステムを提案した。図0-9には、処理能力30t/日の焼却施設での物質収支もあわせ示している。焼却炉からは、廃棄物自体に含まれる水蒸気が15t/日、廃棄物に含まれる水素の酸素燃焼で生成する水分が9t/日で排出される。急冷のために74t/日の冷却水が噴霧され、ろ過式集塵器では排ガスは200℃以下に冷却され98t/日で水蒸気がフローしている。現状のプロセスではこの98t/日がそのまま煙突より排出されるが、煙突で冷却され飽和温度に達し、煙突から白煙として排出されるケースが多い。この白煙の生成を避けるために、煙突の直前で加熱空気を混合するケースもある。本提案では、水蒸気回収膜で冷却注入水74t/日を回収するプロセス例となっており、水回収率75%と設定することで水噴霧に用いる水を全量賄える。蒸気透過のため潜熱を供給する必要でないため、排ガスは150℃のまま水蒸気回収装置から排出される。さらに、オルガノシリカ膜で水蒸気を除去された排ガスは、その露点は53℃に低下していることから、白煙防止にも大きく寄与できる。

他の水回収プロセスとして、ろ過式集塵器の直後に熱交換器を設置し、排ガスを全量冷却するシステムが考えられるが、水蒸気回収膜システムでは膜透過側はほぼ100%水蒸気のみなので、水蒸気のみを冷却するため、冷却エンタルピーが少なくすむこと、伝熱阻害要因となる非凝縮性ガスが存在しないことから伝熱係数が大きいことから、エネルギー的に優位性が高い。さらに、サブナノ細孔膜での膜分離を行った水のため、水質も良好であること、白煙防止にも有効であることから、本プロセスは本質的に有効であると考えられる。

サブテーマ1で開発した膜性能から水蒸気回収膜モジュールのサイズ選定を行い、実焼却施設におけるろ過式集塵器後段に水蒸気回収分離膜ユニットおよび熱交換器や吸引ブロワーなどの付帯設備のシステム設計を行った。図0-10には、設計した膜モジュールの外観を示す。多管式膜モジュール形式で膜面積は0.26m<sup>2</sup>であり、ガス処理量は1-10m<sup>3</sup>/hに対応できるような設計であり、実プラントのほぼ1/1000スケールに対応する。図0-11に示すように、現在稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物

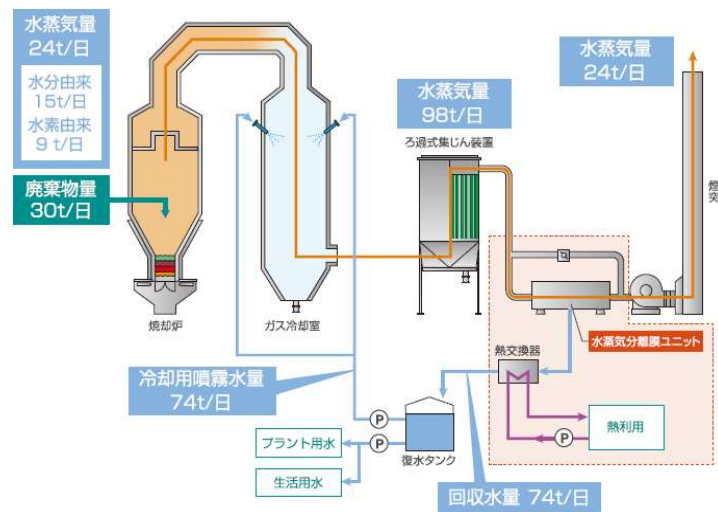


図0-9 本研究開発で提案する水蒸気回収プロセスと物質収支の例

燃焼施設のバイパスラインに繋ぎ込むことで、オルガノシリカ膜を組み込んだ水蒸気回収システムを稼働中の実プラントに実装した。

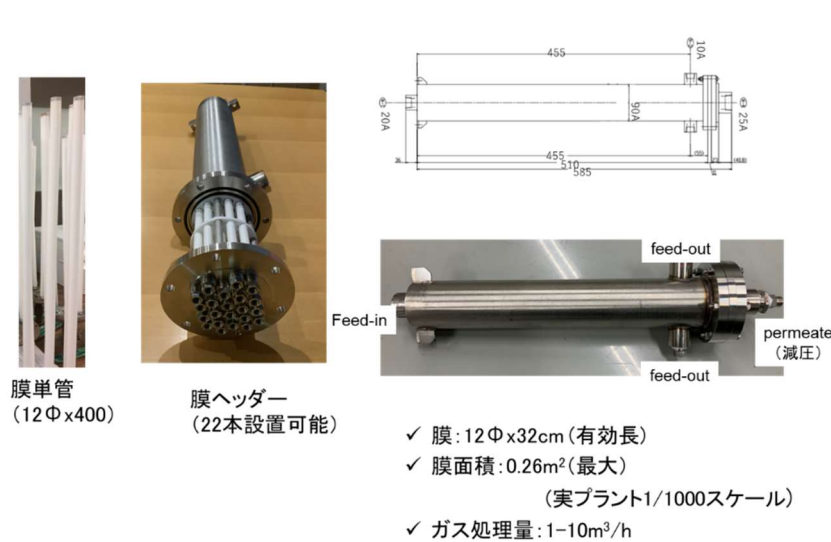


図0-10 稼働中のプラントに実装した膜モジュール



図0-11 水蒸気回収システム

水蒸気回収システムは、自動運転と連続計測が可能だけでなく、遠隔モニタリングおよび制御

が可能な仕様とした。2021年5月より設置を開始し、7月および12月の2期にわたって水蒸気回収実験を行った。図0-12にモニタリング画面と各所温度の経時変化の一例を示す。初期の変動の後には、長時間にわたって定常状態で運転可能であった。また、7月における水蒸気回収実験のまとめを表0-1に示す。使用膜はBTESE/i-BTESEであり、水蒸気回収システムへの供給排ガス流量は1.7-2.9 m<sup>3</sup>/hで運転し、水回収率は20~30%となった。新規開発膜であるBTESE/i-BTESE膜の水透過率は1x10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)程度以上であったが、水蒸気/空気透過率が20倍程度とラボでの値と比べると低い値を示した。ラボでの膜面積と比べて、50倍以上のスケールアップとなったため、製膜プロセスで不具合が生じた可能性がある。今後はスケールアップ技術を開発すべきであると考えられる。なお、コロナ禍が一服状態であった12月には、従来膜であるBTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜を設置して水蒸気回収実験を行ったところ、水蒸気透過率に経時変化が見られ

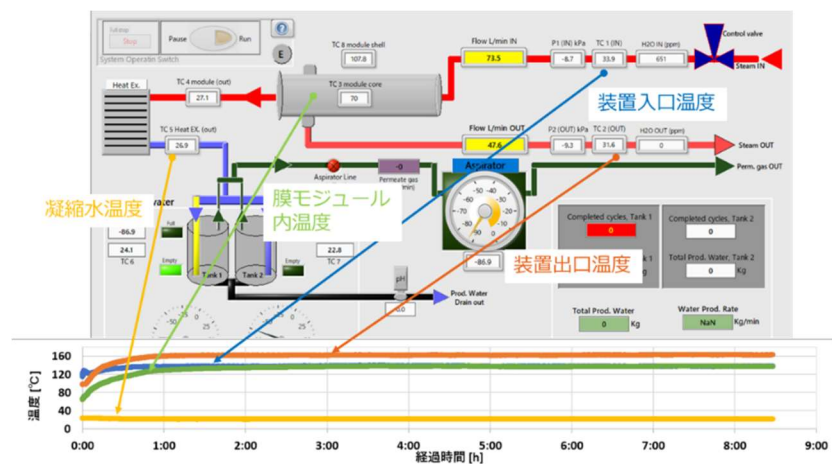


図0-12 水蒸気回収システムもモニタリング画面とデータ例

表0-1 水蒸気回収実験の膜データ例

		7月1日	7月2日
流量※	[m <sup>3</sup> (N)/h]	1.7	2.8
水回収率	[%]	34.4	21.6
水透過率	[mol/(m <sup>2</sup> s Pa)]	1.71E-06 ~ 2.37E-06	1.49E-06 ~ 1.97E-06
H <sub>2</sub> O/Air	[-]	15.7 ~ 22.4	13.7 ~ 19.5

今後はスケールアップ技術を開発すべきであると考えられる。なお、コロナ禍が一服状態であった12月には、従来膜であるBTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜を設置して水蒸気回収実験を行ったところ、水蒸気透過率に経時変化が見られ

たもの、プロセス目標であった透過率比100以上を達成した。コロナ禍のため、廃棄物燃焼施設への入構が制限されたため3か月の運転は不可能となったが、世界で初めて、稼働中の廃棄物燃焼施設において水蒸気回収プロセスに成功したことは、高く評価されるべきであると考えられる。

さらに、設備コスト、運転エネルギーコスト、水使用コスト、CO<sub>2</sub>削減量など経済性および環境面からのシステム評価を行った。一例として、水コストと水蒸気回収システムのPayback期間の関係を図0-13に示す。白煙防止を設置する場合と比較すると、payback期間は3年程度と極めて短く、水蒸気回収プロセスの優位性が明らかである。一方で、白煙防止のない場合と比較すると、payback期間は長くなる。水コストの高い地域、たとえばシンガポールでは、本プロセスが魅力的なプロセスとなり、海外展開への可能性も想定される。

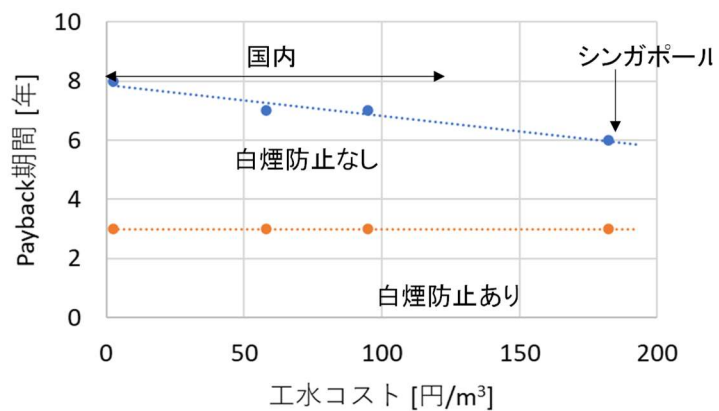


図0-13 地域別水コストとPayback期間

## 5-2. 環境政策等への貢献

### <行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政等が活用することが見込まれる成果>

廃棄物は、衛生処理と減容化を目的として燃焼処理されており、現代社会において必要不可欠なプロセスである。本研究開発では高温高湿条件で使用可能な水蒸気回収膜を開発し、焼却炉排ガスからの水蒸気を分離回収する環境配慮型システムを提案し実証した。具体的には、燃焼規模50t/日/炉以下の比較的小規模の焼却炉では、900℃程度の高温排気ガスに冷却水が注入され、有害ガス処理のため200℃以下に減温後排気ガスとして煙突から排出されている。図0-9に処理量30t/日の水蒸気の収支を示したように、現状では74t/dの冷却水が注入され、煙突からは燃焼由来の水蒸気とともに98t/dが排出されている。排ガス冷却用水等のプラント用水の大量使用は、井戸水の渇水、上水・工業用水を使用する場合には渇水期の水量確保が問題となる。水蒸気回収膜を用いて冷却後の排気ガス（150-200℃）から水蒸気を選択的に回収し、冷却水あるいはプラント用水として再利用することで、廃棄物施設での大幅な節水・水資源の自立が可能となる。まさに、廃棄物から水を製造、燃焼排気ガスから水を製造できるわけである。さらには、水蒸気の凝縮潜熱を温水等として回収することで、エネルギーの有効活用も可能となる。このプロセスを可能とする分離膜は、分離活性層に微細な細孔を有するオルガノシリカ膜であり、Si（シリコン）に由来するサブナノ細孔構造を有する分離膜は耐熱性を有するだけでなく、極めて高い水蒸気透過性と、空気に対する選択性を有する。この水蒸気回収を膜分離プロセスで行うことは、単に熱交換器を用いて排気ガス全体を冷却することで水蒸気を凝縮させ水回収する従来技術と比べて、回収した水質が良好であり、複雑な水処理が不要であること、さらに水蒸気引抜後のガス温度は低下することなく、顕熱を維持したまま腐食防止のために再加熱が不要で排気ガスとして排出することが可能となり、白煙を生じにくいという大きな副次効果もある。

さらに、近年、地球温暖化に起因すると考えられる豪雨が増加しており、これに伴う土砂災害の激甚化・形態の変化が懸念されている。たとえば、線状降水帯による大雨が多発し、土砂災害など

自然災害が多発している。地震などの自然災害に加え、今後は地球温化現象に起因する自然災害に対しても我が国は十分な対策をとるべきであり、廃棄物処理施設を復旧活動展開の基礎となる施設防災拠点として、さらに強化する必要がある。災害時に電気インフラ復旧は比較的早いですが、飲用水の確保に苦しむケースがある。例えば、熊本地震の場合は、まさに水の確保に手間取った。排気ガスからの水蒸気回収プロセスを組み込むことで、水インフラが復旧していなくとも、廃棄物処理施設を稼働できるだけでなく、排気ガスから（もともとは廃棄物に含まれる水分から）飲料水を確保できる。

本システムの自然災害時での対応の概要とメリットは、以下にまとめられる。

- ・廃棄物処理施設を避難施設として開放し、被災者のライフライン（電力、生活用水、温水）を確保。
- ・廃棄物中の水分（約50%）を、燃焼排気ガスから膜分離を用いてプラント用水に加え、生活用水としても回収。
- ・回収水量の増加方法は凝縮水温度低下など複数あり、簡単な飲料水化プロセス（膜ろ過、吸着法）を付帯することで、回収水を飲料水化可能。（100 t/日規模の廃棄物燃焼施設で30 t/日（生活水150人分以上、飲料1.5万人）の水が利用可能と推定される。）
- ・ごみ発電による電力、排ガスからの熱エネルギー回収による温水の供給も可能。

### 5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	<p>高温高湿条件で使用可能な水蒸気回収膜を開発し、焼却炉排ガスからの水蒸気分回収システムを提案し実証する。</p> <p>具体的には、開発したシリカ膜を稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物焼却施設に実装し、3か月以上のベンチ試験を行う。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスと比較を行い、CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。その結果に基づき、パイロットスケールでのシステム設計を行ない、「次世代事業」への応募を目標とする。</p>
達成状況	<p>水熱安定性に優れたオルガノシリカ膜の開発に成功し、通算6か月（150℃で3.7か月、200℃で2.6か月（5頁図0-7参照））以上に渡り150-200℃、水蒸気圧50kPaにおける水熱安定性をラボレベルで実証した。自動運転と連続計測が可能な実証試験用水蒸気回収装置を設計・製作し、稼働中の廃棄物焼却プラントに設置した。コロナ禍のための入構制限があり3か月間に渡る連続ベンチ試験は行えなかったが、2期間にわたり実証試験を実施した。目標の水回収率50%は未達であったが20~30%の値は得られ、スケールアップ上の課題も見いだされた（8頁表0-1参照）。また、実排ガス中濃度の塩化水素に対して、高い選択性と耐久性を有することも明らかとした。さらに、想定される他の水回収プロセスと比較を行い、CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行った。paybackは白煙防止有と比較すると約3年、白煙防止無と比較すると6年から8年であり、工業用水コストの高い場合はpayback期間がさらに短くなり（9頁図0-13参照）、本プロセスの優位性が明らかになった。</p>

## サブテーマの達成状況

### (1) サブテーマ1 水蒸気回収性能評価と膜高性能化

目標 高温高湿条件（150℃、水蒸気分圧50-100kPa）で1ヵ月以上の膜安定性を有し、高い水蒸気選択透過性（ $1 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気選択率（H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>）>100）を有するオルガノシリカ膜を開発する。さらに、塩化水素については、開発膜によって濃度低減可能なこと、ラボレベルでの長期曝露試験（1ヵ月以上）を行い実プラント相当の酸性ガス存在下における膜安定性を明らかにする。

達成状況・水熱安定性に優れたオルガノシリカ膜であるBTESE/i-BTESE膜の新規開発に成功し、模擬排ガスからの水蒸気回収の長期試験に使用した。試験は150℃、水蒸気分圧50 kPaの条件で112日間行った後に、200℃、水蒸気分圧50kPaの条件で78日間（通算、6ヶ月以上）行い、BTESE/i-BTESE膜が安定であることを明らかとした（図0-6, 0-7）。安定性に関する達成度は目標以上である。【目標を大きく上回る成果をあげた】

- ・長期試験において安定であったBTESE/i-BTESE膜の水蒸気透過率が $>2 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素選択率が200であった（図0-7）。水蒸気透過率、選択率ともに目標値の2倍を達成した。さらに、金属イオンを分離層にドーピングすることで、細孔構造と親水性を同時に制御する手法を見出した。特に、アルミニウムイオンをドーピングしたAl-BTESE/i-BTESE膜は水蒸気選択性が向上し、水蒸気透過率 $1.8 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気選択率（H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>）640を達成した（図0-8）。【目標どおりの成果をあげた】
- ・長期水蒸気回収試験（6ヶ月以上）において、濃度40ppmの塩化水素を含む模擬排ガスを常時供給したところ、BTESE/i-BTESE膜は安定した透過率と選択性を示したことから、BTESE/i-BTESE膜の酸性ガスに対する安定性を明らかとした（図0-7）。実排ガス中の塩化水素の10倍以上高濃度の400ppm塩化水素でも、BTESE/i-BTESE膜は安定であった。塩化水素の濃度低減に関して、BTESE/i-BTESE膜の水蒸気/塩化水素選択率は30であり、塩化水素に対しても水蒸気を選択的に透過することを明らかとした。回収水中の塩化水素は排ガス中の10分の1以下に低減可能であった。【目標を上回る成果をあげた】

### (2) サブテーマ2

目標 サブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装する。3ヵ月以上のベンチ試験を行ない、運転条件の検討を行い、膜分離ユニットによる水回収率50%を得る条件を明確にする。さらに、その運転条件に基づき、想定される他の水回収プロセスとの比較を行なう。CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。

達成状況・サブテーマ1で得られた水蒸気透過率と透過率比に基づき、水蒸気回収膜モジュールのサイズ選定を行い、実焼却施設においてろ過式集塵器後段に水蒸気回収装置および付帯設備のシステム設計を行った（図0-8）。さらに、設計した水蒸気回収膜装置および付帯機器を作製し、現在稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物燃焼施設のバイパスラインに繋ぎ込むことで実装した（図0-12）。【目標どおりの成果をあげた】

- ・2021年7月および12月に実証試験を行ない、膜による水蒸気回収の自動運転および水回収に成功した（図0-10, 11）。【目標どおりの成果をあげた】
- ・コロナ禍により実証プラントへの入構が困難であったため、3ヵ月間の実証は未達であった。しかし、極めて有益な実証データを得ることができた（表0-1）。【困難な状況でも目標に近い成果を得た】
- ・廃棄物焼却プロセスの現状を調査し、日本で稼働中の廃棄物焼却プラントの調査を行ない、本環境配慮型システムの設置可能プラント数の把握を行った。さらに、設備コスト、運転エネルギーコスト、水使用コスト、CO<sub>2</sub>削減量など経済性および環境面からのシステム評価を行った。CO<sub>2</sub>削減効果を確認するとともに、paybackは白煙防止有の場合で約3年、白煙防

止無で6年から8年であり、工業用水コストの高い場合はpayback期間がさらに短くなった（図0-13）。【目標を上回る成果をあげた】

## 6. 研究成果の発表状況

### 6-1. 査読付き論文

<件数>

4件

<主な査読付き論文>

1. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Improved performance of organosilica membranes for steam recovery at moderate-to-high temperatures via the use of a hydrothermally stable intermediate layer, *J. Membr. Sci.* 620 (2021) 118895. (IF: 8.742)
2. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Steam recovery via nanoporous and subnanoporous organosilica membranes: The effects of pore structure and operating conditions, *Sep. Purif. Technol.* 275 (2021) 119191. (IF: 7.312)
3. T. Terao, H. Nagasawa, M. Kanezashi, H. Yanagishita, T. Tsuru, Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures, *Sep. Purif. Technol.* 278 (2021) 119561. (IF: 7.312)
4. N. Moriyama, M. Ike, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Network tailoring of organosilica membranes via aluminum doping to improve the humid-gas separation performance, *RSC adv.* 12 (2022) 5834-5846. (IF: 3.361)

### 6-2. 知的財産権

- 1) 増田 俊吾、武山 彰宏、鮫島 良二、都留 稔了：株式会社プランテック、国立大学法人広島大学；「排ガス処理装置および排ガス処理装置における水蒸気の利用方法」、特願2022-001724、令和4年1月7日

### 6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	4件
その他誌上発表（査読なし）	0件
口頭発表（学会等）	6件
「国民との科学・技術対話」の実施	0件
マスコミ等への公表・報道等	2件
本研究に関連する受賞	4件

## 7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 8. 研究者略歴

研究代表者

都留 稔了

東京大学工学部卒業、博士（工学）、現在、広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授

研究分担者

武山 彰宏

岐阜大学工学部卒業、博士（工学）、現在、株式会社プランテック 課長

## II. 成果の詳細

### II-1 水蒸気回収性能評価と膜高性能化

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 都留 稔了

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 金指 正言 <研究協力者>

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 長澤 寛規 <研究協力者>

広島大学 大学院先進理工系科学研究科 森山 教洋 <研究協力者>

#### [要旨]

本研究課題で提案する新規燃焼廃棄物処理システムの性能（コストや回収水質）は、水蒸気回収膜の性能（水蒸気透過性、選択性、安定性）に強く依存する。サブテーマ1では、各種分離系におけるオルガノシリカ膜の水蒸気選択透過性を明らかとするとともに、膜性能の高度化を行った。高温高湿条件および酸性ガス雰囲気中で膜が1ヶ月以上の安定性を有することに加え、水蒸気透過率： $10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素：100以上の性能を有し、かつ塩化水素の濃度低減も可能であることを膜開発目標とした。

従来のオルガノシリカ膜（BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>）は、シリカジルコニア中間層（i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>）上にbis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)から成るオルガノシリカ分離層を形成した構造であるが、高温・高湿度下では細孔内で凝縮した水蒸気がi-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の緻密化を引き起こし、水蒸気透過性が経時的に低下するという課題を見出した。そこで、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の代わりに、BTESEから成るナノ粒子で構成した中間層（i-BTESE）を用いたオルガノシリカ膜（BTESE/i-BTESE）を新規に開発した。BTESE/i-BTESE膜は高温・高湿度条件における安定性が著しく向上し、水熱雰囲気（200℃、水蒸気圧：135-200 kPa）に十分時間暴露した後の性能比較では、従来膜（BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>）よりも50倍高い水蒸気透過性と2.5倍高い水蒸気/窒素選択性を示した。さらに、模擬排ガス（150-200℃、水蒸気、窒素、酸素、塩化水素を含む）からの水蒸気回収において、BTESE/i-BTESE膜は6ヶ月以上（目標期間の6倍）に亘って安定であり、水蒸気透過率： $2 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa）（目標値の2倍）、水蒸気/窒素選択性：200（目標値の2倍）、水蒸気/塩化水素選択性：30（目標通り濃度低減可能）であった。目標を超える性能のオルガノシリカ膜開発に成功した。

さらに膜開発を続けることで、分離層に金属イオンをドーピングしたオルガノシリカ膜を開発し、BTESE/i-BTESE膜よりも水蒸気/窒素選択性を一層向上させた。また、膜構造の中で最も高価なセラミック支持体及び中間層部分を安価な高分子支持体で代替した、安価な金属ドーピングオルガノシリカ膜の新規開発にも成功した。

#### 1. 研究開発目的

提案した新規燃焼廃棄物処理システムでは、中核技術である高温排ガスからの水蒸気回収に、世界に先駆けて開発したオルガノシリカ膜を用いる。広島大学では、オルガノシリカ膜が150℃の水蒸気/窒素分離において高い水蒸気選択透過性を発現することを2019年に初めて報告したが、研究の歴史が浅く、廃棄物処理システムへの実用には更なる評価が必要である。例えば、低湿度条件（水蒸気分圧10 kPa、膜下流真空など）で数日レベルの膜安定性は既に確認されているものの、実排ガス（水蒸気圧：40-50 kPa）における長期安定性は未確認である。また、実排ガス中には、水蒸気や窒素の他に、酸素や二酸化炭素、塩化水素などが含まれており、これらの成分に対する水蒸気選択性や膜安定性も未知である。そこで、オルガノシリカ膜の実用可能性を明らかとするために、水蒸気透過性、その他成分に対する水蒸気選択性、膜の安定性の観点から膜性能を詳細に評価することを、サブテーマ1の第一の目的とした。

また、水蒸気回収デバイスの初期コストは、使用する膜面積とほとんど比例関係にある。膜性能の観



点からは、水蒸気透過率（単位圧力差あたりの水蒸気透過流束、 $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ）を高めるほど、デバイスコストを削減できる。また、非凝縮性ガス（窒素など）に対する水蒸気選択性を高めれば、膜透過側の真空ポンプでの排気量を削減でき、ポンプの小型化やランニングコストの低減につながる。そこで、サブテーマ2での試算に基づき経済性が成り立つ以上にまで膜性能（水蒸気透過性、選択性、安定性）を向上させることを、サブテーマ1の第二の目的とした。

## 2. 研究目標

高温高湿条件（ $150^\circ\text{C}$ 、水蒸気分圧 $50\text{--}100\text{kPa}$ ）で1ヵ月以上の膜安定性を有し、高い水蒸気選択透過性（ $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ）、水蒸気選択率（ $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ） $>100$ ）を有するオルガノシリカ膜を開発する。さらに、塩化水素については、開発膜によって濃度低減可能なこと、ラボレベルでの長期曝露試験（1ヵ月以上）を行い実プラント相当の酸性ガス存在下における膜安定性を明らかとする。

## 3. 研究開発内容

### 3-1. 水蒸気回収膜の開発と高性能化

#### 3-1-1. 水熱安定な膜の開発

サブテーマ1で開発するオルガノシリカ膜の外観写真、およびその断面構造を図1-1および1-2に示す。膜構造は $\alpha$ -アルミナ支持体（膜に機械的強度を与える層）・中間層（分離層の地下層）・分離層（分離活性を有する層）の三層構造から成り、分離膜部分（長さ $10\text{cm}$ ）の前後は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 無孔管に接続されている。分離性能を決定づけるのは分離層であり、本研究では分離層に典型的なオルガノシリカであるbis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)を用いたが、性能安定性の観点からは、支持体および中間層の安定性も同様に重要である。従来のオルガノシリカ膜ではシリカジルコニア中間層（ $\text{i-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ）を用いていたが、 $100^\circ\text{C}$ 以上の高温で水蒸気と接触した場合には、 $\text{i-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ が劣化し、水蒸気透過性の低下を引き起こすという課題が見つかった。本研究で対象とする廃棄物焼却施設の排ガスは約 $150^\circ\text{C}$ の高温であるが、40%の水蒸気が含まれるため、プロセスの起動時や停止時における非定常操作条件においては $\text{i-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ のナノ細孔内で水蒸気の吸着のみならず毛管凝縮が起こり劣化を引き起こす可能性がある。したがって、 $\text{i-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ の代わりに、BTESEから成る中間層（ $\text{i-BTESE}$ ）を用いた改良型オルガノシリカ膜（ $\text{BTESE}/\text{i-BTESE}$ ）を新規に開発した。

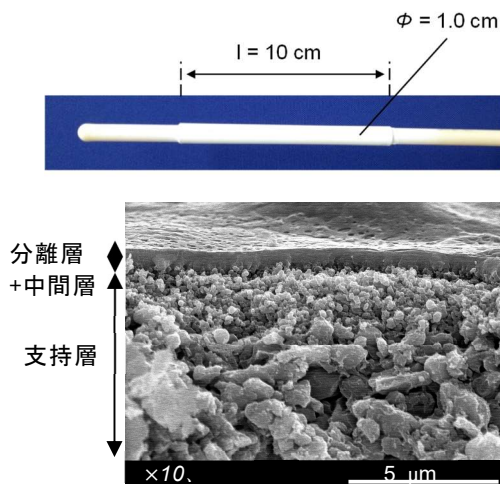


図1-1 膜外観(上)と膜断面SEM像(下)

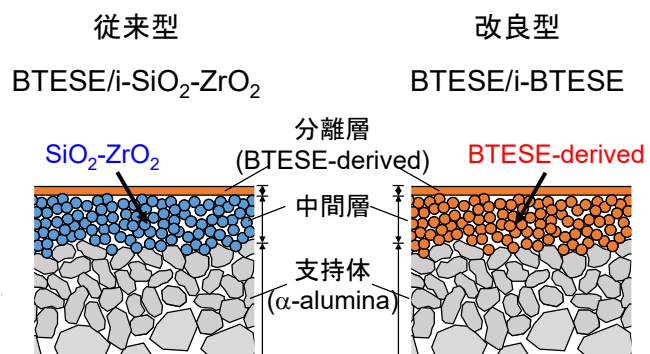


図1-2 従来型（ $\text{BTESE}/\text{i-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ）および改良型オルガノシリカ膜（ $\text{BTESE}/\text{i-BTESE}$ ）の断面

具体的なゾル調製・製膜フローを図1-3に示す。まず、BTESE、水、塩酸触媒を $50^\circ\text{C}$ のエタノール中で1時間攪拌することで加水分解・縮重合反応を進行させ、従来のBTESEゾル（ $\text{BTESE-acid}$ ）を調製した。

その後、アンモニア水溶液を添加し室温で40分攪拌し（塩基性下でゾルの縮重合を一層促進する操作）、続いて塩酸を加える（酸性条件下でゾルを安定化する操作）ことでBTESE-swingゾル<sup>1)</sup>を調製した。BTESE-swingゾルを $\alpha$ -アルミナ多孔質支持体上に塗布・焼成することで、i-BTESEを作製し、さらに、BTESE-acidゾルをi-BTESE上に塗布・焼成することでBTESE/i-BTESEとした。従来型（BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>）および改良型オルガノシリカ膜（BTESE/i-BTESE）に対して、加圧水蒸気の透過実験（200℃）における水蒸気透過率の安定性を評価した後、水蒸気/窒素分離性についても評価した。

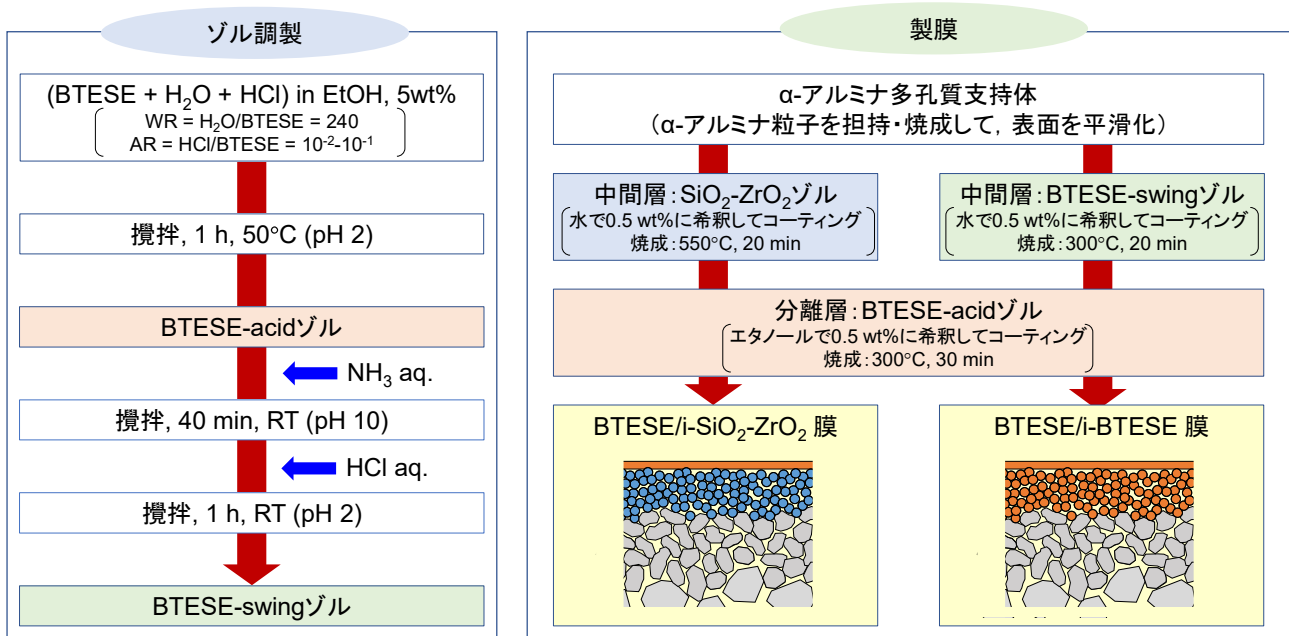


図1-3 ゾル調製および製膜フロー

### 3-1-2. 膜細孔径の最適化

オルガノシリカを含む多孔膜は、分子ふるい効果（透過分子のサイズの違いを利用した篩分け）によって分離を行うため、膜の細孔径は分子径と同程度のサブナノメートルオーダーである必要がある（図1-4(a)）。一方で、水は細孔内で容易に吸着/凝縮するために、水（0.2955 nm）や窒素の分子径（0.364 nm）よりも十分に大きいナノメートルオーダーの細孔でも、ブロッキング効果（膜細孔内の吸着水および凝縮水が、他の分子の透過を阻害する）による水蒸気/窒素の分離性が発現する可能性がある（図1-4(b)）。ここでは、水蒸気回収用オルガノシリカ膜の細孔構造に関する設計指針を明確にするために、ナノ細孔（i-BTESE、平均細孔径：1.5 nm）およびサブナノ細孔を有するオルガノシリカ膜（BTESE/i-BTESE、平均細孔径：0.42 nm）を作製し、各種条件（温度、上流/下流側圧力、組成）における湿りガスからの水蒸気回収性能を評価・比較した。また、ナノ多孔膜を冷却と組み合わせた水蒸気回収技術であるTransmembrane condenser (TMC) とBTESE/i-BTESE膜の水蒸気回収性能の比較も行った。

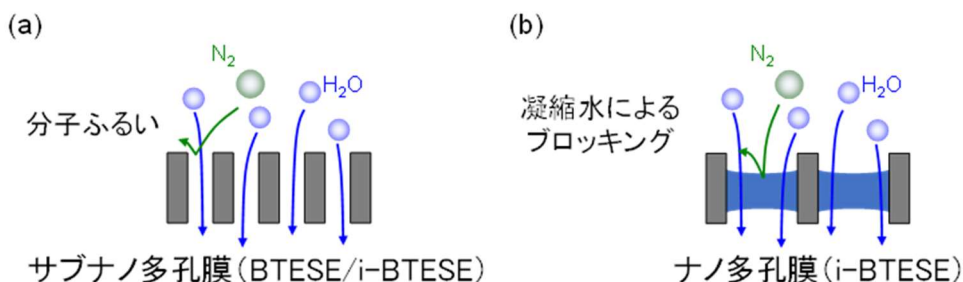


図1-4 サブナノ多孔膜およびナノ多孔膜による水蒸気選択透過のイメージ

### 3-1-3. イオンドープによる膜高性能化

3-1-1 および 3-1-2 の研究結果より、オルガノシリカ膜による水蒸気選択性のほとんどは、分子ふるい効果（透過分子のサイズの違いを利用した篩分け）に起因することが明らかとなった。膜細孔内での水蒸気の凝縮を促進し、ブロッキング効果（膜細孔内の凝縮水層が、他分子の透過を阻害する）を利用することで、水蒸気選択性の一層の向上が期待される。そこで、アルミニウムイオンをはじめとする金属イオンをオルガノシリカネットワーク構造中にドーピングすることで膜の親水化を検討した。具体的には、金属硝酸塩をゾル溶液中に仕込むことで、オルガノシリカネットワーク中に金属種を分散させた。作製した金属ドーピングオルガノシリカ膜の純ガス透過特性および水蒸気回収性能を評価し、金属ドーピングの有効性を明らかにするとともに、ドーピング量の最適値についても検討を行った。また、当初は計画していなかったが、製膜コストの大幅削減を目的として、高価なセラミック支持体部分を安価な高分子支持体（NTR7450（ポリスルホン多孔質支持体上にスルホン化ポリエーテルスルホン緻密層を有する）、日東電工株式会社より提供）で代替した金属ドーピングオルガノシリカ膜の開発も行った。高分子支持体を用いた膜は、簡便な装置で測定可能な水蒸気/イソプロパノール（IPA）分離性能に基づいて評価した。

### 3-2. 模擬ガスによる水蒸気回収能力（1 m<sup>2</sup>当りの処理能力評価）と回収水の純度評価

実プラントでの実証試験に先立ってオルガノシリカ膜の長期安定性を明らかにするために、模擬ガス（150～200℃、水蒸気：50%、窒素：40～50%、酸素：0～10%、塩化水素：40ppm）を用いた水蒸気回収試験を190日間に亘って行った。実験には図1-5に示す自作の膜評価装置を用いた。本装置では、窒素または空気の供給流量をマスフローコントローラで、希塩酸供給流量をメータリングバルブでそれぞれ制御しており、任意の組成の流体を膜モジュールへ供給可能である。ガスと希塩酸は混合された後に蒸発器にて完全に気化され、気体として膜モジュールへ供給される。膜モジュールの温度は蒸発器温度と独立して制御可能であり、膜モジュール温度を水蒸気回収の試験温度とした。膜の透過成分（減圧）を液体窒素温度で冷却することで、水と塩化水素をトラップ・回収し、残余成分の体積流量を測定することで窒素の透過流量を求めた。また、回収水の量および電気伝導度から、水蒸気と塩化水素透過流量を算出した。これら3成分の流量を定期的に測定し、さらに透過率（駆動力である分圧差あたりの透過流束）を算出することで、膜の安定性を評価した。さらに、実ガス中に含まれる可能性のあるその他の成分として水素、二酸化炭素、酸素の透過率（除去率）についても評価した。

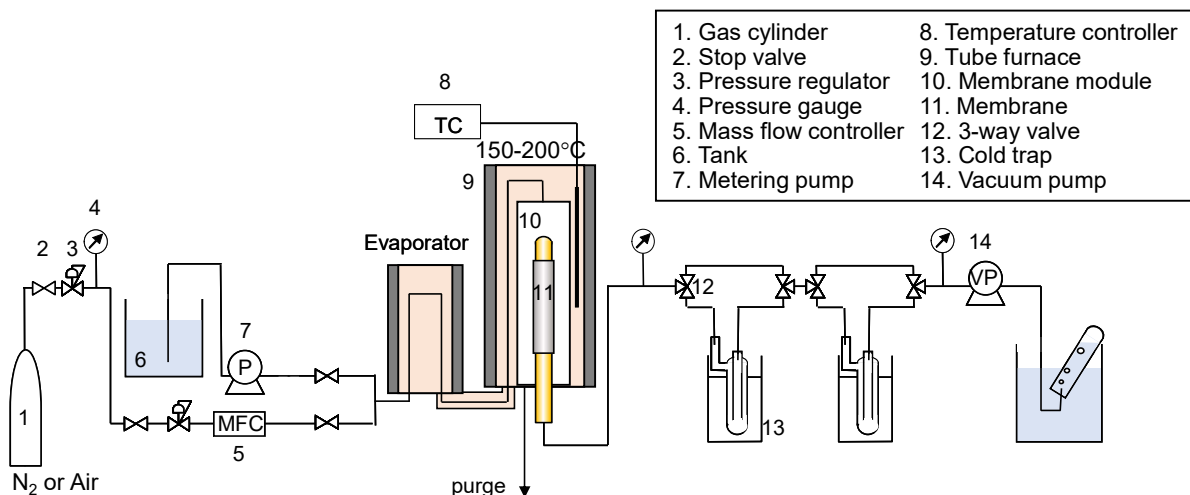


図1-5 模擬排ガスからの水蒸気回収試験に用いた膜評価装置概要

透過率の算出には以下の式を用いた。

$$P_i = \frac{J_i}{\frac{(p_{f,i} - p_{p,i})_1 - (p_{f,i} - p_{p,i})_2}{\ln \frac{(p_{f,i} - p_{p,i})_1}{(p_{f,i} - p_{p,i})_2}}} = \frac{J_i}{(p_{f,i} - p_{p,i})_{lm}}$$

ここで  $J_i$ : 成分透過流束 [mol/(m<sup>2</sup> s)]、 $p_{f,i}$ : 非透過側分圧 [Pa]、 $p_{p,i}$ : 透過側分圧 [Pa]、添え字の1, 2はそれぞれ膜モジュール入口位置、出口位置を表す。供給流体の組成は膜長さ方向に変化するが、上式はその影響を考慮済みである。<sup>2)</sup>

## 4. 結果及び考察

### 4-1. 水蒸気回収膜の開発と高性能化

#### 4-1-1. 水熱安定な膜の開発

図1-6に従来型オルガノシリカ膜であるBTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の水蒸気透過率の経時変化を示す。膜下流が真空引き条件 ( $p_p \sim 0$  kPa-a) では、200°Cという高温でありながら、BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜の水蒸気透過率は10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)程度の高い値を安定して示した。一方で、膜下流を大気圧条件 ( $p_p=100$  kPa-a) で運転した場合には、水蒸気透過率が50時間以上にわたり減少しつづけた。膜の分離層側 (上流側) の水熱条件は両条件ともに加圧条件であることから、分離層の劣化とは考えづらく、加圧系と減圧系の決定的な相違点は下流側の圧力であると考察された。すなわち、下流真空引き条件では水蒸気圧はほぼ0kPaであるのに対して、下流大気圧条件においては、BTESE膜は高い水選択性を示すため、膜透過側はほぼ100kPaの水蒸気に暴露されていることになる。すなわち親水的なi-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>層 (下流側) で水蒸気が凝縮し、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の緻密化を引き起こした可能性が考えられる。そこで、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> の代わりに、bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)から成るオルガノシリカナノ粒子で中間層を構成したBTESE/i-BTESE膜を改良型オルガノシリカ膜として新規に開発することとした。

動的光散乱法によって測定した、BTESE-acidおよびBTESE-swingゾルの粒径分布を図1-7に示す。いずれのゾルもモノモーダルかつシャープな粒径分布を示した。BTESE-acidゾルの粒径がおよそ1 nmであるのに対し、BTESE-swingゾルは30 nm程度であり、ゾルのpHをswingする (酸→塩基→酸を変化させる) ことで粒径が大きく成長したことが分かる。BTESE-swingゾルの粒径は、従来の中間層用のSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>ゾルと同程度に大きいことから、支持体上にコーティング製膜した場合には、図1-8に示すようにゾル粒子間の隙間 (粒界細孔)

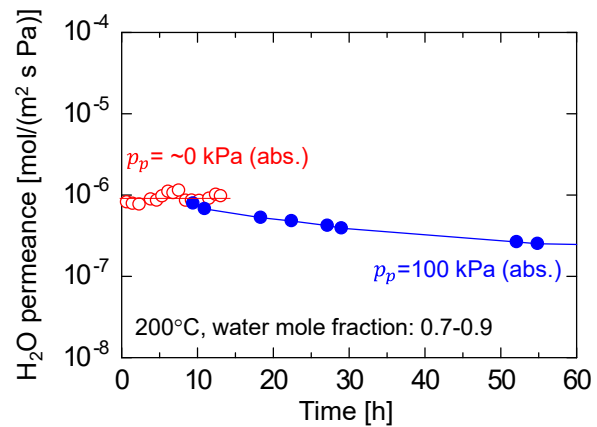


図1-6 従来型オルガノシリカ膜 (BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) の水蒸気透過率の経時変化 (上流圧  $p_f=115-300$  kPa-a、下流圧  $p_p \sim 0, 100$  kPa-

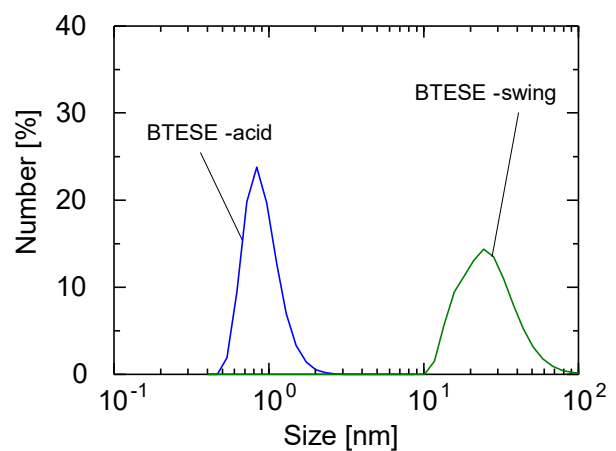


図1-7 Dynamic light scattering (DLS)に基づくBTESE-acidおよびBTESE-swingゾルの粒径分布

がナノ細孔となることが予測される。

図1-8に、BTESE-acidゾルから形成されるBTESE分離層およびBTESE-swingゾルから形成されるBTESE中間層 (i-BTESE) の細孔構造イメージ図を示す。2種類のゾルはいずれも、シロキサンネットワークから成るサブナノ細孔をゾル内部に有している。BTESE-acidゾルを用いて分離層を形成する場合、粒径が小さいため、さらにゾルは線状構造を有しているため、お互いに一体化し、ネットワーク構造を有する連続層を形成する。ゆえに、分子の透過経路は、ゾル内部のネットワークの間隙からなる細孔 (サブナノ細孔) となると考えられる。一方で、中間層では、BTESE-swingゾルの粒径が大きいため粒子間にナノオーダーの細孔 (粒界細孔) が出来てしまう。このとき、分子はゾル内部のネットワーク (サブナノ細孔) と粒界細孔 (ナノ細孔) の双方を通過可能であるが、透過量の絶対値は細孔径の大きい粒界細孔に支配されると予想される。

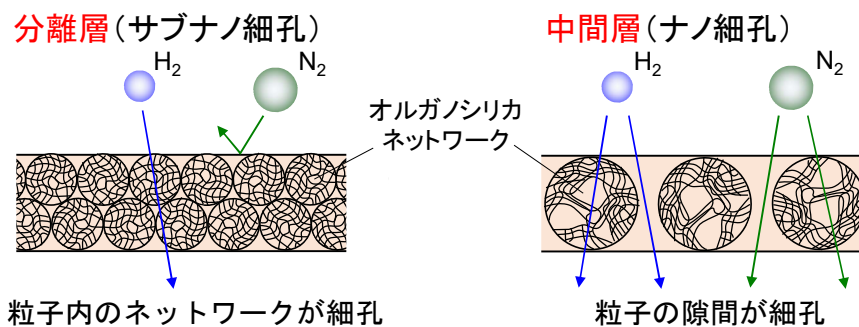


図1-8 BTESE分離層 (BTESE-acidゾルを塗布・焼成) とBTESE中間層 (BTESE-swingゾルを塗布・焼成) の細孔構造

図1-9に分離層形成前の中間層膜 (i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>とi-BTESE) および分離層形成後のオルガノシリカ膜 (BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>とBTESE/i-BTESE) の単成分ガス透過率の分子径依存性を示す。2つの中間層膜はいずれも水素透過率が10<sup>-5</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)以上の非常に高い透過性を示した。さらに、すべてのガスについて、2つの中間層の透過率が類似しており、改良型の中間層であるi-BTESEのガス透過性は従来の中間層であるi-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>と同様に高いといえる。それぞれのガス透過率の比はKnudsen比と同程度であったが、これは2つの中間層がいずれも1 nm程度の細孔を有しており、ガス分子がKnudsen拡散 (分子同士の衝突よりも分子と細孔壁との衝突が盛んな拡散) によって拡散しているためである。

分離層を形成後の膜 (BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>とBTESE/i-BTESE) は、いずれも水素透過率10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)以上の高透過性を示した。これらの膜では、透過分子のサイズが大きくなるにつれて透過率が著しく低下した。例えば、分子径の小さい水素は10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)以上と高透過であるのに対し、分子径の大きいSF<sub>6</sub>の透過率は10<sup>-10</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)以下であり、膜が水素/SF<sub>6</sub>>10、000の選択透過性を有するということになる。中間層 (ナノ多孔層) 上に欠陥なく形成された分離層 (サブナノ多孔層) によって、分子ふるい効果 (透過分子のサイズの違いを利用した篩分け) が発現したことが確認される。BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (従来型) とBTESE/i-BTESE (改良型) のガス透過特性が類似していることから、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を用いずとも従来型と同様の選択透過性を示すオルガ

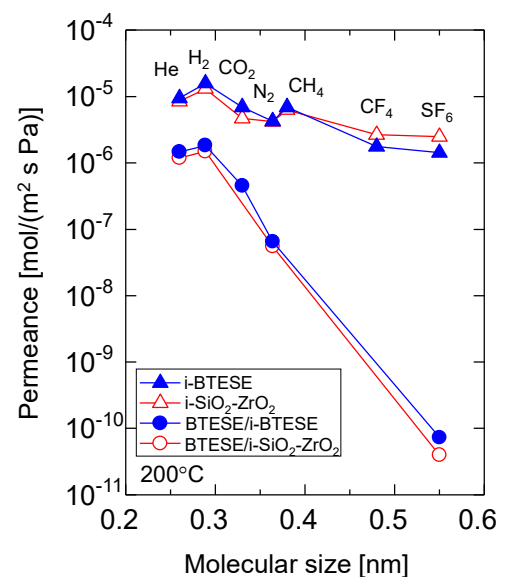


図1-9 単成分ガス透過率の分子径依

ノシリカ膜の新規開発に成功したといえる。

BTESEおよびSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の材料としての水熱安定性評価を目的として、BTESE-acid、BTESE-swing、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>ゾルをそれぞれ乾燥・焼成することで粉末にし、200°C、200 kPa-aの純水蒸気に24時間暴露した。図1-10は、水蒸気暴露前後における各粉末の窒素吸着等温線である。いずれの粉末も極低相対圧で窒素吸着量が急増するI型であり、マイクロ多孔構造であることが確認された。ここで注目すべきは、BTESE-acidおよびBTESE-swingの吸着等温線が、水蒸気暴露前後でほぼ一致していることである。これは、BTESE由来のオルガノシリカ構造が変化しておらず、水熱安定であることを示している。一方で、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>粉末に関しては、暴露後に窒素吸着量の減少が確認された。暴露前後における各粉末のBET比表面積 $a_s$ とその変化率を表1-1にまとめた。BTESE-acidおよびBTESE-swing粉末は水蒸気暴露後も700 m<sup>2</sup>/g程度の比表面積を維持しており、それぞれ暴露前の97.5%および100%が維持されたことに相当する。一方で、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>粉末の比表面積は水蒸気暴露によって、62.2 m<sup>2</sup>/gから52.8 m<sup>2</sup>/gへと15.1%減少した。したがって、図1-6において従来膜 (BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) の水蒸気透過率が経時的に低下したのは、水熱雰囲気下でSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の構造が変化したためだと推察される。

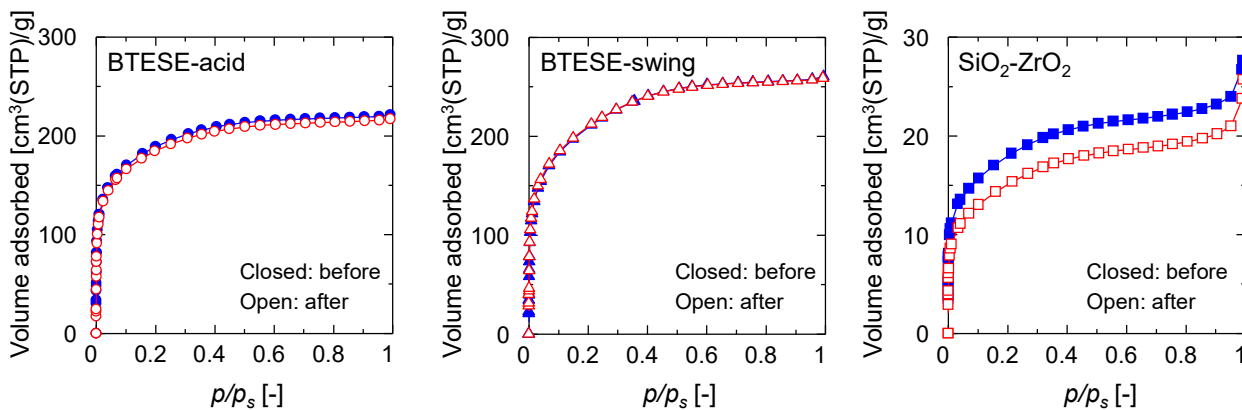


図1-10 77 Kにおける窒素吸着等温線 (Open : 暴露前、Closed : 暴露後)

表1-1 水蒸気暴露 (水蒸気圧200kPa、200°C、24h) 前後におけるBET比表面積 $a_s$ とその変化率

sample	$a_s$ [m <sup>2</sup> /g]		$a_s$ ratio [-] (after/before)
	before	after	
BTESE-acid	672	655	0.975
BTESE-swing	734	734	1.00
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	62.2	52.8	0.849

表1-2 水蒸気透過試験 (200°C) における実験条件のまとめ (供給流体中の水蒸気モル分率:  $x_w$  および膜上流/下流側圧力)

	Water content	Pressure [kPa-a]	
	$x_w$ [-]	feed	permeate
BTESE/i-BTESE	1	200	100
BTESE/i-SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.9	150	100
i-SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.9	200	100

膜の水熱安定性を評価するために、水蒸気透過試験を200℃で行った。膜上流側だけでなく、下流側（中間層側）も十分な水蒸気圧に曝すため、膜の上流側を加圧し、下流側は大気圧とした。詳細な実験条件は表1-2にまとめた。図1-11は水蒸気透過率の経時変化である。図1-6でも示したように、下流大気圧条件では、従来型のオルガノシリカ膜であるBTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の水蒸気透過率は経時的に減少し、261時間後には10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)にまで低下した。さらに、BTESEをコーティングしていないi-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜は、10<sup>-5</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)を超える高い水蒸気透過率を初期には示したが、経時的に著しく低下し、51時間後には10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)のオーダーにまで低下した。したがって、BTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>における水蒸気透過率の低下は、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>層の劣化によることが明らかとなった。一方で、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を用いずに、i-BTESEを中間層として作製したBTESE/i-BTESEの水蒸気透過率は、初期の100時間に若干での低下が認められるものの、その後は安定であり、361時間後にも5×10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)の高い値を維持した。以上より、新規に開発したBTESE/i-BTESEが非常に優れた水熱安定性を有することが明らかとなった。

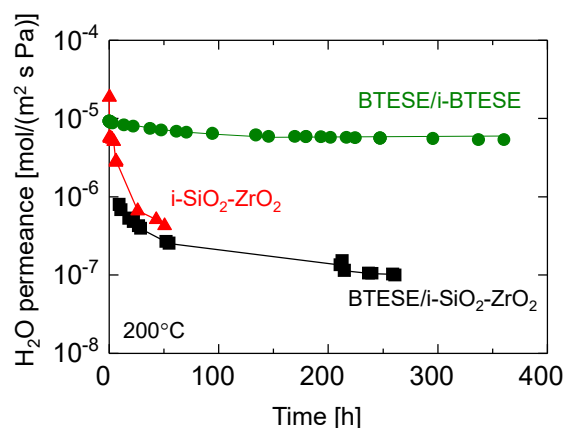


図1-11 200℃における水蒸気透過率の経時変化。詳細な実験条件は表1を参照<sup>3)</sup>。

水蒸気透過試験後にそれぞれの膜に対して行った水蒸気/水素および水蒸気/窒素分離実験の結果を表1-3に示す。水蒸気分圧と試験時間の双方で最も過酷であったにも関わらず、BTESE/i-BTESEが最も高い水蒸気透過率を示しており、その値はBTESE/i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の約50倍、i-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の約10倍であった。さらに、排ガスの主成分である水蒸気/窒素の選択性に関しても、BTESE/i-BTESEが最も高い350の値を示した。新規に開発したBTESE/i-BTESEが水蒸気回収に有効であると考えられる。

表1-3 水蒸気透過試験後の水蒸気/水素および水蒸気/窒素分離性能 (200℃、x<sub>w</sub>=0.9)

Membrane	H <sub>2</sub> O permeance [10 <sup>-6</sup> mol/(m <sup>2</sup> s Pa)]	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> [-]	H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> [-]
BTESE/i-BTESE	4.7	6.6	350
BTESE/i-SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.099 - 0.10	19	140
i-SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0.43	-	36

#### 4-1-2. 膜細孔構造の最適化

分離層（サブナノ多孔）を有するBTESE/i-BTESEは、分子ふるいに基づく水蒸気/窒素分離が期待される。分離層を持たないi-BTESE（ナノ多孔）に分子ふるい性は発現しないが、高湿度条件では水蒸気は細孔内で毛管凝縮するため、凝縮水が細孔を閉塞し他成分の透過を阻害すること（ブロッキング効果）による水蒸気/窒素分離の可能性はある。図1-12に室温におけるヘリウム透過率と湿度の関係を示す。BTESE/i-BTESE（平均細孔径：0.42 nm）とi-BTESE（平均細孔径：1.5 nm）のヘリウム透過率を比較すると、湿度に依らずi-BTESEの方が高かった。これは、大きな細孔ほど透過抵抗が小さくなるという基本原理に基づくものである。続いて、湿度依存性に注目すると、いずれの膜も湿度が高くなるにつれてヘリウム透過率が低下しており、毛管凝縮またはマイクロポアフィリングによって膜細孔内で水蒸気が凝縮し、ヘリウムの透過を阻害（ブロッキング）したと考えられる。特に、i-BTESEに関しては、p/p<sub>s</sub>=0.6においてヘリウム透過率が乾燥状態（p/p<sub>s</sub>=0）の約100分の1にまで低下しており、室温においては、プロ

ッキングによる水蒸気/窒素分離の可能性が示唆された。

そこで、i-BTESEおよびBTESE/i-BTESEを用いた水蒸気回収実験を150°Cで行った。図1-13は水蒸気回収性能の湿度依存性である。i-BTESEは $6\sim 10 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)の極めて高い水蒸気透過率を示したが、相対湿度0.6以下ではH<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>透過率比は2~3にとどまった。相対湿度0.76(水蒸気圧360 kPa-a)で透過率比が10まで向上したことから、相対湿度0.76(水蒸気圧360 kPa-a)程度でナノ細孔内で水蒸気の毛管凝縮が開始したと考えられるが、十分な透過率比を得るにはより高圧が必要であることが予想される<sup>4)</sup>。一方で、BTESE/i-BTESEは $3\sim 5 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)の高い水蒸気透過率に加え、500~700の透過率比を全ての湿度で示したことから、その分離機構は分子ふるい性に基づくと推定される。したがって、本研究で対象とする中高温の水蒸気/非凝縮ガス分離には、サブナノ多孔層を有するBTESE/i-BTESEを用いるのが適切であると結論づけた。

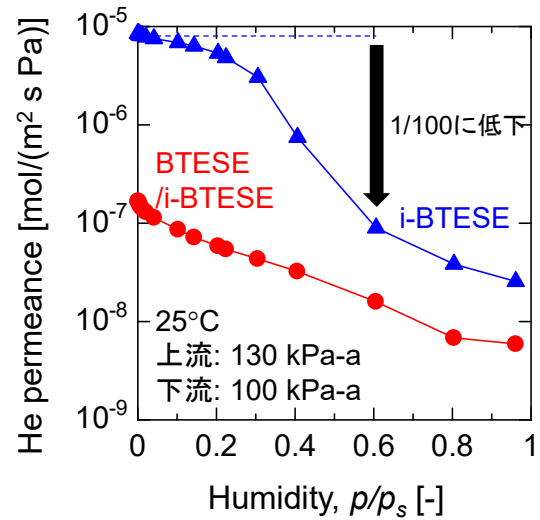


図1-12 室温におけるヘリウム透過率と湿度の関係

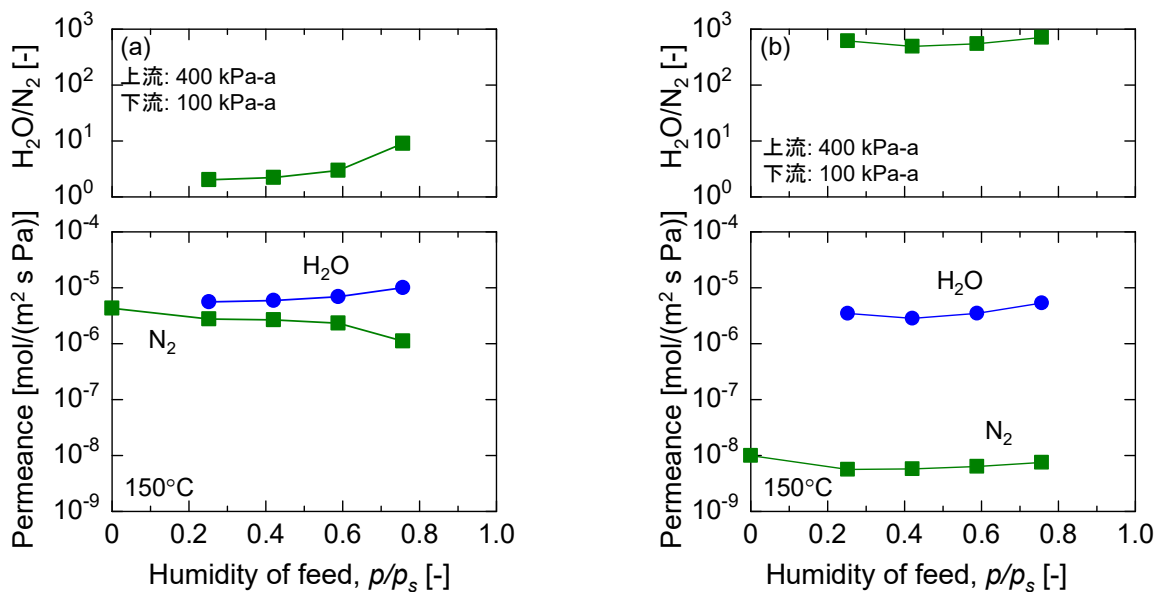


図1-13 150°Cにおける水蒸気回収性能の湿度依存性。(a) i-BTESE、(b) BTESE/i-BTESE<sup>4)</sup>

上記では、膜の上流/下流側をともに気相で運転する蒸気透過 (Vapor permeation, VP) と呼ばれる分離法において、ナノ多孔膜 (i-BTESE) とサブナノ多孔膜 (BTESE/i-BTESE) を比較し、サブナノ多孔膜の有効性を明らかにした。一方で、ナノ多孔膜を用いた水蒸気回収技術には、VPの他にTransmembrane condenser (TMC) と呼ばれる技術がある<sup>5)</sup>。ナノ多孔膜を用いるTMCとサブナノ多孔膜を用いるVPの水蒸気回収原理の概要を図1-14に示す。TMCでは、通常、数ナノから数十ナノメートルの細孔を有する膜 (分子ふるい性をもたない) を用いる。膜の下流側には冷却水が流され、膜を隔てて冷却された上流湿りガス中の水蒸気は、膜表面もしくは膜細孔内で凝縮する。その後、凝縮水は膜細孔を通過して輸送され、下流冷却水中に回収される。この時、水以外の分子も細孔内に侵入できるが、窒素など水に溶解しない成分は細孔内のメニスカスによって透過を阻害されるため、水蒸気を選択的回収が可能である。TMCの膜細



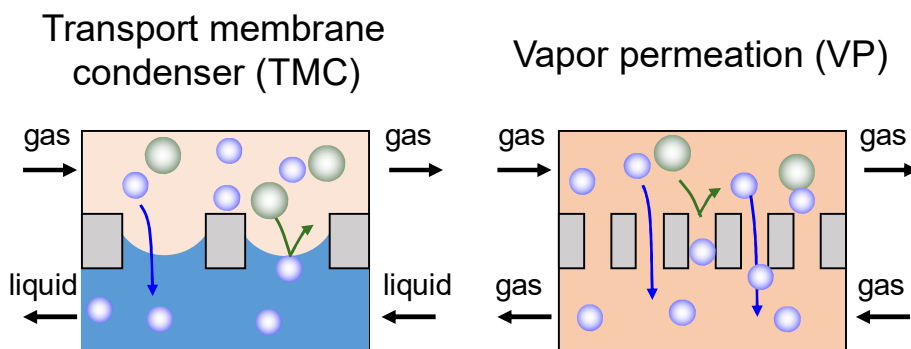


図1-14 VP (サブナノ多孔膜) とTMC (ナノ多孔膜) による水蒸気回収

孔径はVPのものより大きいため、処理量が大きという利点がある一方で、水溶成分の除去が困難、凝縮を伴う必要があるために高温での使用が困難といった原理的課題がある。一方、VPではサブナノ細孔を利用した分子ふるいにより、水蒸気を選択的回収を行う。凝縮を必要としないため、操作温度に制約がないが、上述の通り、処理量の面でTMCに劣ると従来技術では考えられてきた。

図1-15に、TMCおよびVP (BTESE/i-BTESE) による回収水蒸気の透過流束と操作温度の関係を示す。TMC (膜細孔径: 6-20 nm) のデータは既報データをまとめたものであり、VP (BTESE/i-BTESE、膜細孔径: 0.42-0.58 nm) は本研究で測定したものである。TMCは原理的に水蒸気を凝縮させる必要があるため、45-120°Cの低～中温で運転されており、VPの80-200°Cよりも低かった。TMCとVP (BTESE/i-BTESE) はいずれも10 kg/(m<sup>2</sup> h)を超える高い透過流束を示したが、60°C以下の低温ではこの数値は達成されなかった。透過流束=透過率×(上流-下流分圧差)で表されるが、低温では上流側流体中の水蒸気分圧が小さい(例えば、60°Cでは最大でも飽和水蒸気圧の19.9 kPa)ためである。注目すべきことに、VP (BTESE/i-BTESE) 膜の細孔径はTMC膜の細孔径と比べて小さいにも関わらず、VP (BTESE/i-BTESE) の透過流束は2.6-73 kg/(m<sup>2</sup> h)であり、TMCの0.33-22 kg/(m<sup>2</sup> h)よりも大きかった。これは、BTESE/i-BTESEの水蒸気透過性が特異的に高い(詳細は図1-24) ことに加え、水蒸気分圧の高い高温流体からの水蒸気回収が原理的に可能なためである。さらに、VPでは分子ふるいによる分離を行うため、気相中に存在する水溶成分(たとえば、VOC成分など)の除去が可能であり、回収水質がよいという利点もある。したがって、BTESE/i-BTESEを用いたVPは、高温・高湿度流体からの水蒸気回収に特に有効であることが示された。

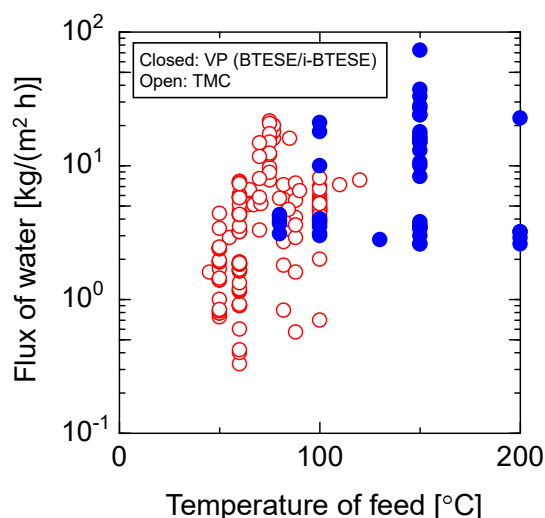


図1-15 BTESE/i-BTESEを用いたVPとTMCによる水蒸気回収の比較<sup>4)</sup>

#### 4-1-3. イオンドープによる膜高性能化

##### a) アルミニウムドープがオルガノシリカ構造に及ぼす影響

4-1-2の研究では、オルガノシリカ膜による中高温の水蒸気/窒素分離には、ブロッキング効果（凝縮水が細孔を閉塞し多成分の透過を阻害する）だけでは不十分であり、分子ふるい効果を有する分離層（サブナノ多孔層）が必要であると結論付けた。分離層（サブナノ多孔層）を親水化することで、分子ふるい×ブロッキングの相乗効果により、更なる水蒸気選択性を実現可能と考えられる。

アルミニウムイオンドーパントBTESEゾルをSiウエハー上に塗布・焼成し、Al-BTESEフィルムを作製した。図1-16は、Al-BTESEフィルム上への水接触角とアルミニウムドーパント量（Al/Si比）の関係を示す。Al/Siが0から0.2に増加するにつれ、接触角は74から52°へと有意に低下したことから、本手法がオルガノシリカ膜構造の親水化に効果的であることを見出した。

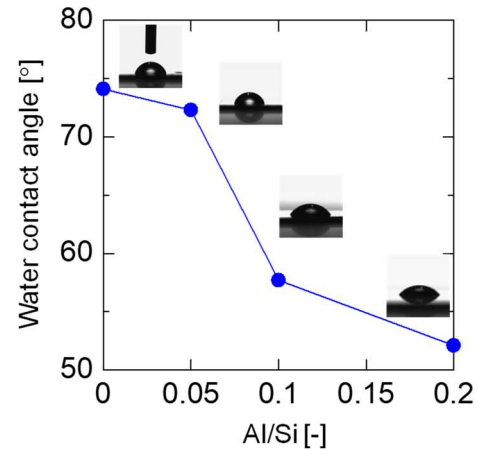


図1-16 Al-BTESEフィルムの水接触角とAlドーパント量（Al/Si比）の関係

本手法を膜の分離層へ応用し、i-BTESE中間層上にAl-BTESEを形成することで、Al-BTESE/i-BTESE膜を作製した。図1-17はBTESE/i-BTESE膜およびAl-BTESE/i-BTESE膜の断面SEM画像である。 $\alpha$ -アルミナ粒子で平滑化された支持体上に、中間層および分離層から成る数100 nmのオルガノシリカ連続層が形成されていることが確認された。

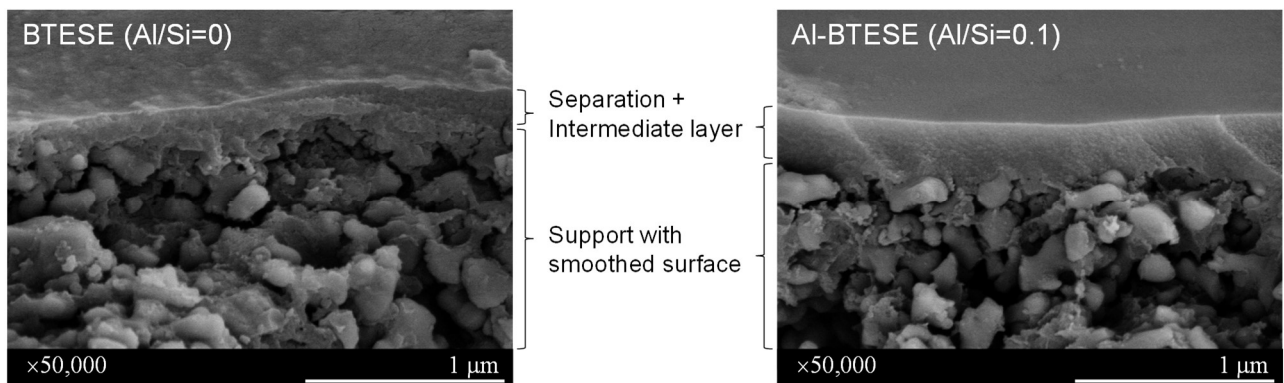


図1-17 BTESE/i-BTESE膜およびAl-BTESE/i-BTESE膜の断面SEM画像

図1-18は、200°Cでの純ガス透過率および透過率比とAlドーパント量（Al/Si比）の関係を示す。ヘリウム、水素、窒素およびメタンの透過率はいずれもAl/Si比が増加するにつれて減少傾向にあった。さらに、水素/窒素やヘリウム/水素の透過率はそれぞれ17から55、0.70から1.1へと有意に増加していることから、分子ふるい効果の向上、すなわち細孔径の縮小が認められた。これら無機ガスの透過特性は、膜表面の親疎水性の違いによる影響をあまり受けなため、Alドーパントが親水化だけでなく、細孔構造の緻密化という副次効果をもたらしたと考えられる。Al/Si=0.1から0.2でメタン透過率に若干の増加がみられるが、Al/Si=0.2ではAlの過飽和により発生したマイクロサイズの粒子がピンホール（分離層の微小な欠損）を生じさせた可能性があると考えられる。

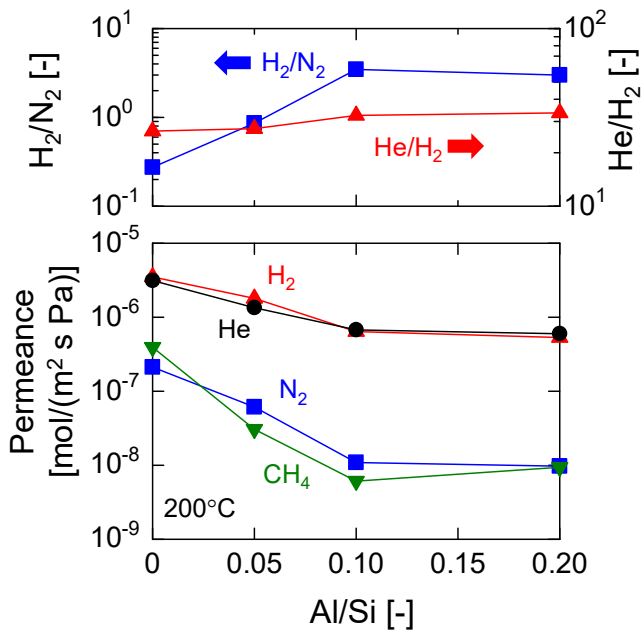


図1-18 Al-BTESE/i-BTESE膜の純ガス透過率および透過率比とAlドーパ量 (Al/Si比) の関係

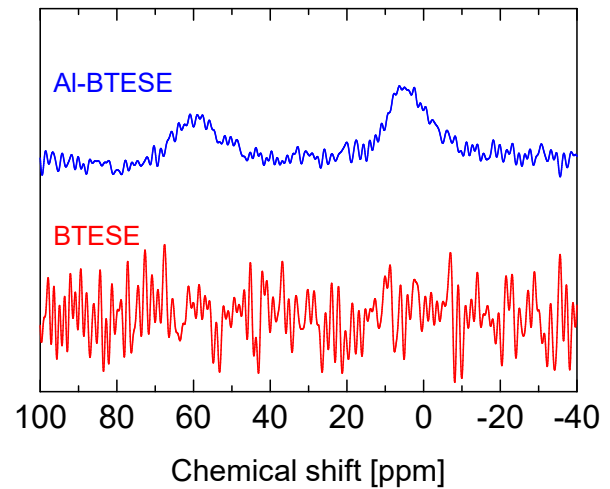


図1-19 BTESEおよびAl-BTESE (Al/Si=0.1)ゲルの<sup>27</sup>Al MAS NMRスペクトル

オルガノシリカ構造中にアルミニウムがどのような形態で取り込まれているかを明らかにするため、膜と同条件で焼成処理したAl-BTESEゲル粉末をNMRによって分析した。図1-19は、BTESEおよびAl-BTESE (Al/Si=0.1)ゲルの<sup>27</sup>Al MAS NMRスペクトルである。BTESEゲルにピークが見られなかった一方で、Al-BTESEゲルには2つの明瞭なピークが現れており、Alがオルガノシリカ構造中に取り込まれたことが確認された。また、ピークが2つ現れたことから、Alはオルガノシリカ構造中に2つの異なる形態で存在すると考えられる。60ppmに現れたピークは四面体構造のAlであり、Al(O<sub>4</sub>Si)<sub>4</sub>骨格を示す。一方で、0ppmに現れたピークは八面体構造のAlであり、水またはシラノール基 (SiOH) に修飾されたAl<sup>3+</sup>イオンを表すと考えられる<sup>6, 7)</sup>。以上より、Al-BTESEゲルの構造中には図1-20に示す3つの細孔が存在すると考えられる。

図1-20(a)は、Si-O-SiおよびSi-C-C-Si結合で構成されるBTESEのみに由来する細孔である。図1-18(b)は、AlがAl(O<sub>4</sub>Si)<sub>4</sub>としてネットワークの骨格に取り込まれた細孔である。このような取り込み方をされた場合、電気的中性を保つためにAlにカチオンが付随するが、このカチオンが親水性をもたらすことがゼオライトの科学で広く知られている<sup>8)</sup>。したがって、図1-16で確認されたAlドーパによる親水化は、この構造に由来すると考えられる。図1-20(c)は、Al<sup>3+</sup>イオンをSiOH基が修飾し、イオン架橋することで形成された細孔である。従来のSiOSiによる架橋に加えてイオン架橋が起きるため、緻密な細孔構造 (小さな細孔) となることが予測される。図1-16で確認されたAlドーパによる膜細孔構造の緻密化は、この細孔の形成に由来すると考えられる。

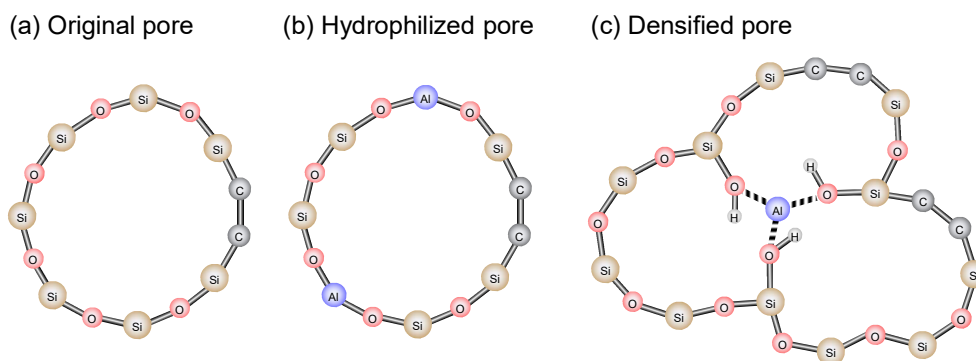


図1-20 Al-BTESEゲル中に存在する細孔構造

このような各種細孔からの水蒸気吸脱着特性を明らかにするため、昇温脱離法 (TPD) による粉末ゲルの評価を行った。図1-21は、BTESEおよびAl-BTESE (Al/Si=0.1) 粉末の $\text{H}_2\text{O}$ -TPD曲線である。各粉末は $50^\circ\text{C}$ で、水蒸気圧5.6 kPaの条件で前吸着をし、その後、 $50^\circ\text{C}$ ヘリウムフロー下で3時間乾燥させたのちに測定を開始した。Al-BTESEのmass-signalはBTESEのものよりも明らかに大きく、多くの水が脱離した、すなわち、 $50^\circ\text{C}$ で乾燥させたのちにも多くの吸着水がAl-BTESEの細孔内に残存していたことが確認された。気相水蒸気濃度とIntensityの検量線より脱着水量の積算をすると、BTESE粉末中には2.2 mg/g-sample、Al-BTESE粉末中には16.1 mg/g-sampleの吸着水が残存しており、Alドーブによって保水能力が大きく向上することが明らかとなった。

BTESEのTPD曲線は $200^\circ\text{C}$ および $300^\circ\text{C}$ を中心とするガウス分布に分割することができた。ここで、前者はBTESEのみに由来するアモルファス細孔 (図1-20(a)) のうち、径の小さな細孔からの脱離であると考えられる。これは、細孔径に分布がある中で、大きな細孔に吸着した水は $50^\circ\text{C}$ 乾燥時 (前処理) に既に脱着済みと考えられるからである。後者はSiOH基の架橋反応 ( $2\text{SiOH} \rightarrow \text{SiOSi} + \text{H}_2\text{O}$ ) によって生成した水である。一方で、Al-BTESEのTPD曲線は $200^\circ\text{C}$ および $300^\circ\text{C}$ に加え、 $130^\circ\text{C}$ を中心とする3つのガウス分布に分割することができた。 $300^\circ\text{C}$ を中心とする架橋反応由来のシグナルは、BTESEとAl-BTESEで有意な差が見られないが、 $200^\circ\text{C}$ を中心とする小さな細孔由来のシグナルは、Al-BTESEの方が大きかった。Al<sup>3+</sup>とSiOHのイオン架橋 (図1-20(c)) によって小さな細孔が増加したためだと考えられる。また、 $130^\circ\text{C}$ を中心とするシグナルは、BTESE粉末には見られなかったことから、Alが骨格に取り込まれた親水的な細孔 (図1-20(b)) からの脱着水であると考えられる。Alに付随するカチオンによって親水化された細孔は、細孔径が小さくなくとも、高温まで吸着水を保持可能であったと考えられる。以上より、オルガノシリカ構造中に取り込まれた2種類のAlの存在により、高温まで吸着水の保持が可能となることが示された。Al-BTESE膜を用いた水蒸気回収では、ブロッキング効果 (細孔内に吸着した水が他分子の透過を阻害) が強く働き、水蒸気/非凝縮性ガス分離性が向上することが期待される。

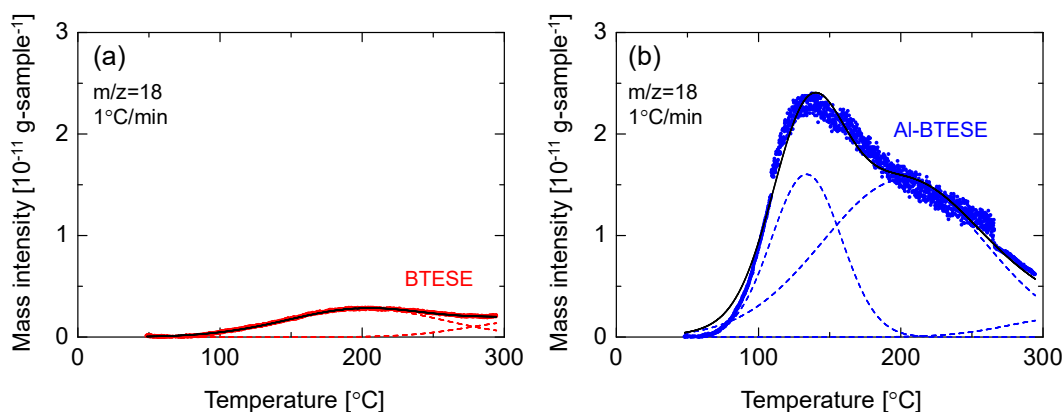


図1-21 BTESE-(a)およびAl-BTESE (Al/Si=0.1) 粉末(b)の水昇温脱離 ( $\text{H}_2\text{O}$ -TPD) 曲線。前処理条件： $50^\circ\text{C}$ 、水蒸気圧5.6 kPaの条件で吸着後、乾燥ヘリウムで5時間乾燥。

### b) Al-BTESE/i-BTESE膜の水蒸気回収性能

図1-22に、Al-BTESE/i-BTESE膜の水蒸気回収性能とAlドープ量の関係を示す。Al/Si比によらず、水蒸気の透過率が $10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)以上の高透過性を示した。Al/Si比が増加するにつれて水蒸気透過率が緩やかに減少したのに対し、水素および窒素透過率は著しく減少しており、結果として、水蒸気/水素および水蒸気/窒素透過率比は向上する傾向が得られた。なお、Al/Si=0.1から0.2にかけて水蒸気/窒素透過率比が低下したのは、図1-18に関連して述べたピンホールの影響だと思われる。Al/Si比とともに透過率比が増加する傾向は、純ガス透過特性(図1-18)と同様であり、細孔構造の緻密化によって分子ふるい性が向上したために、水蒸気選択性が向上したと考えられる。さらに詳細に分析すると、単成分ガス透過ではAl/Si=0から0.1に増加すると、ヘリウム/水素透過率比は0.73から1.1に増加し(1.5倍の増加)、水素/窒素透過率比は16から59に増加した(3.3倍の増加)。これに対し、水蒸気回収では、水蒸気/水素透過率比が3.6から30への増加(8.5倍の増加)、水蒸気/窒素透過率比が27から640への増加(24倍の増加)と増加がより顕著に現れた。Al/Si比の増加に伴い、分子ふるい効果が向上しただけでなく、親水化した膜内でブロッキング効果(細孔内で凝縮した水蒸気が非凝縮性ガスの透過を障害)が強く働くようになり、双方の効果が水蒸気選択性を向上させたと考えられる。

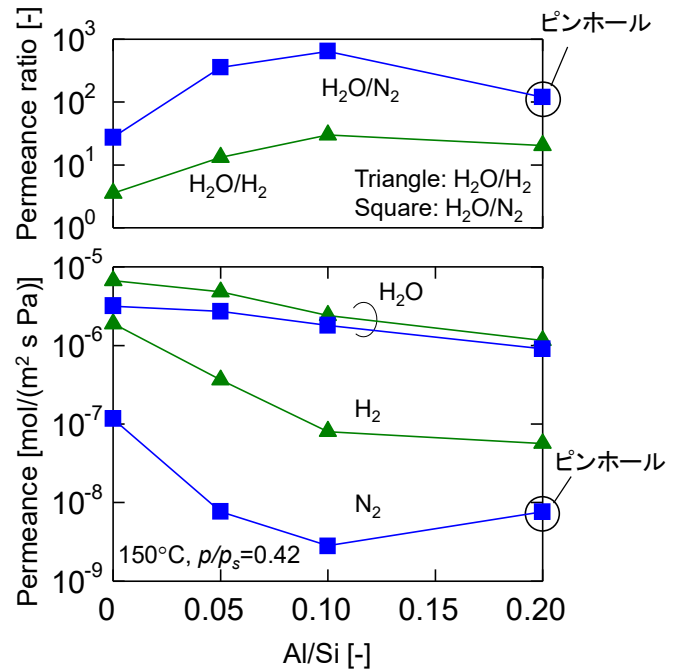


図1-22 Al-BTESE/i-BTESE膜の水蒸気回収性能(水蒸気/非凝縮性ガスの分離)とAlドープ量(Al/Si比)の関係。150°C、湿度42%

ブロッキング効果の強度を定量的に評価するため、 $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry}$ (湿り水素透過率/乾燥水素透過率)を新たな指標として設けた。ここで、 $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry} = 0$ は完全なブロッキングが起こっていること( $P_{H_2, wet} = 0$ )、 $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry} = 1$ はブロッキングが全く起こっていないこと( $P_{H_2, wet} = P_{H_2, dry}$ )を意味する。図1-23に、150°Cにおける $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry}$ (湿り水素透過率/乾燥水素透過率、ブロッキング強度の指標)と $P_{H_2, dry}/P_{N_2, dry}$ (乾燥水素透過率/乾燥窒素透過率、細孔径の指標)の関係を示す。BTESE/i-BTESEは $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry}$ が0.4~0.5程度であり、これは、水素の透過が水蒸気によって50~60%阻害されたことに相当する。Al-BTESE/i-BTESEは $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry}$ が0.1~0.2程度であり、 $P_{H_2, dry}/P_{N_2, dry}$ によらずBTESE/i-BTESEよ

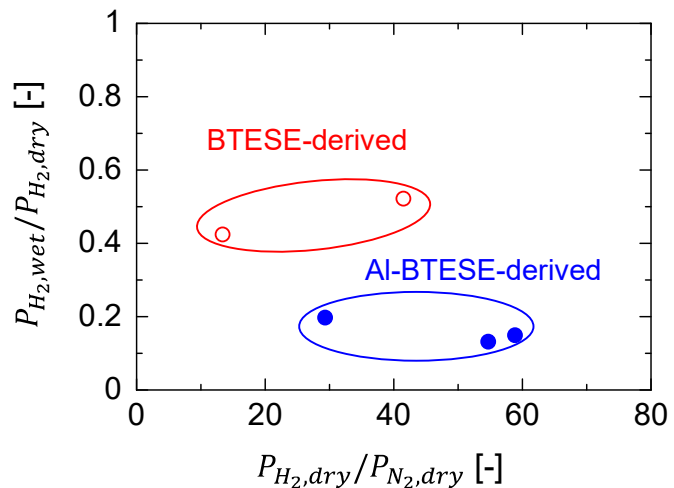


図1-23 150°Cにおける $P_{H_2, wet}/P_{H_2, dry}$ (湿り水素透過率/乾燥水素透過率)と $P_{H_2, dry}/P_{N_2, dry}$ (乾燥水素透過率/乾燥窒素透過率)の関係。(乾燥ガス測定条件:単成分、上流/下流圧=200 kPa-a/100 kPa-a、湿り水素測定条件:水蒸気組成50 mol%、上流/下流圧=400 kPa-a/100 kPa-a)

りも小さかった。水素の透過が80~90%阻害されたことに相当し、親水化された細孔内で水蒸気の凝縮が促進されたためと考えられる。以上より、水蒸気回収において、Alドープがオルガノシリカ膜のブロッキング性を向上させたことが明らかとなった。

図1-24に、150~300°Cにおける水蒸気透過率と透過率比（(a)水蒸気/水素、(b)水蒸気/窒素）の関係を示す。1つのプロットが1つの膜データに対応しており、右上に位置するほど、高い透過性かつ高い選択性を有する優れた膜であることを意味する。4-1-1で水熱安定な膜として新たに開発したBTESE/i-BTESEは、比較的高い選択性を有しながらも、既報の他材料膜の数~数十倍に相当する極めて高い透過性を示した。特に、本研究課題のメインターゲットである水蒸気/窒素分離に関しては、申請時の目標として掲げた水蒸気透過率 $>10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)かつ水蒸気/窒素選択性 $>100$ を達成した。さらに、分離層にAlをドープしたAl-BTESE/i-BTESEは、分子ふるい性とブロッキング性が向上したことで、水蒸気/水素と水蒸気/窒素の双方で、水蒸気選択性が一層向上した。

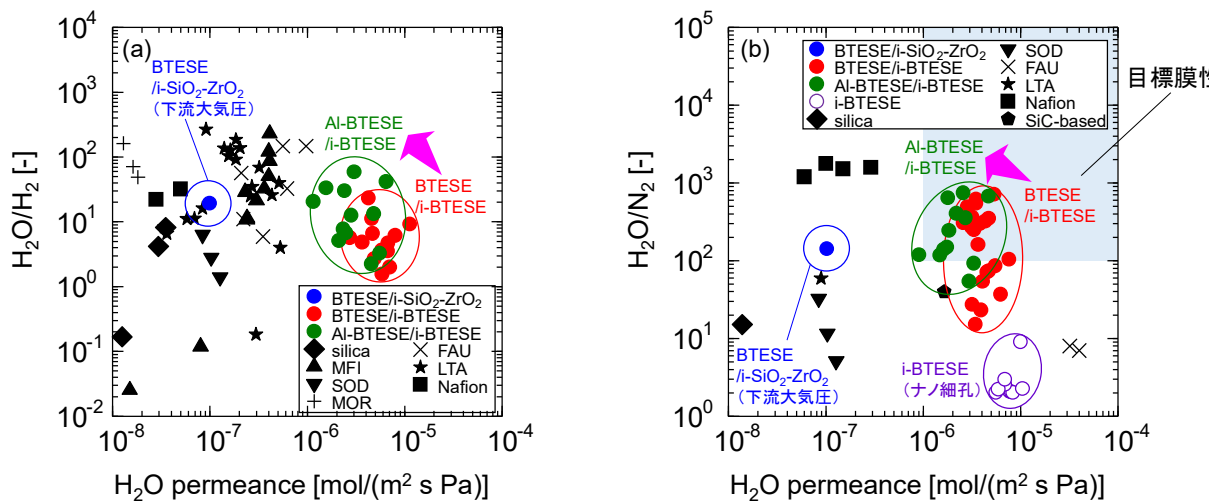


図1-24 オルガノシリカ膜と他材料膜の水蒸気回収性能の比較（150~300°C）<sup>9)</sup>。(a)水蒸気/水素分離、(b)水蒸気/窒素分離。

### c) 安価な金属ドープオルガノシリカ膜の作製

製膜コストを低減するために、高価なセラミック支持体部分を安価な高分子支持体（NTR7450（ポリスルホン多孔質支持体上にスルホン化ポリエーテルスルホン緻密層を有する）、日東電工株式会社より提供）で代替した金属ドープオルガノシリカ膜の開発を行った。図1-25は、NTR7450上にBTESEゾル、AlドープBTESEゾル、もしくは、ZrドープBTESEゾルを塗布・熱処理することで作製した膜（以下、BTESE/NTR7450、Al-BTESE/NTR7450、Zr-BTESE/NTR7450とする）の断面SEM画像である。いずれの膜に関しても、ポリスルホン多孔質層上にスルホン化ポリエーテルスルホンとBTESEゲルから成る緻密層が、100~300 nm程度の厚みで欠陥なく形成されていることが確認できる。

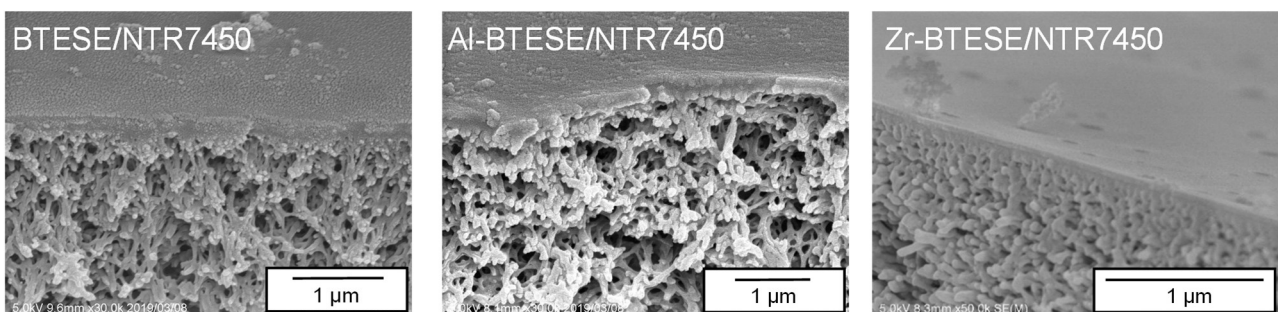


図1-25 BTESE/NTR7450、Al-BTESE/NTR7450、および Zr-BTESE/NTR7450の断面SEM像

図1-26に、水蒸気／イソプロパノール（IPA）分離における水蒸気透過率と透過率比の関係を示す。BTESE分離層を有さないNTR7450（高分子支持体のみ）の水蒸気透過率は $1.9 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気／IPA透過率比は800程度を示した。一方で、BTESE分離層を形成後のBTESE/NTR7450は、水蒸気透過率が $1.4 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気／IPA透過率比が4000程度であった。若干の透過率の低下と引き換えに透過率比が著しく向上しており、NTR7450よりも高い選択性を有するBTESE分離層の均一製膜に成功したといえる。また、Al-BTESE/NTR7450とZr-BTESE/NTR7450は水蒸気／IPA透過率比が8000程度へと一層向上した。安価かつ高性能なオルガノシリカおよび金属ドーブオルガノシリカ膜の開発に成功した。

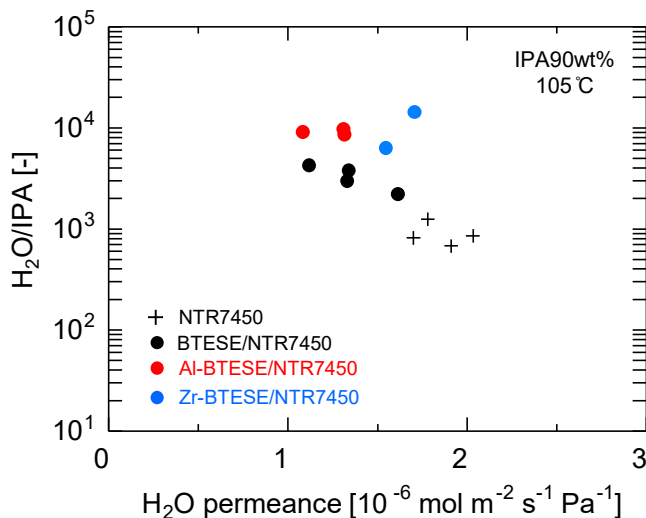


図1-26 水蒸気／イソプロパノール（IPA）分離性能の比較<sup>10)</sup>

4-2. 模擬ガスによる水蒸気回収能力と回収水の純度評価

廃棄物焼却施設からの模擬排ガス（150～200℃、水蒸気：50%、窒素：40～50%、酸素：0～10%、塩化水素：40ppm）を用いて、水蒸気回収の長期試験を行った。図1-27は、BTESE/i-BTESE膜を用いた水蒸気回収試験における水蒸気、窒素、塩化水素の透過率および透過率比の経時変化である。実験開始から35日間、150℃の酸素非共存系で運転を行ったところ、初期の23日間で水蒸気透過率は減少、水蒸気／窒素透過率比は増加し、その後、安定化した。初期の膜性能の変化は、塩化水素が酸触媒として働くことでBTESE層に残存するシラノール基の縮重合反応を促進し、膜細孔構造がやや緻密化したことによると推察される<sup>11)</sup>。35日目から112日目（77日間）にかけては、窒素の代わりに空気を混合した酸素共存系（150℃）で運転を行ったが膜性能に変化は見られず、耐酸化性が確認された。さらに、112日目から190日目にかけては、酸素共存系の200℃と異なる過酷条件で運転を行ったが膜性能が変化することはなかった。

通算190日間の水蒸気回収試験において、BTESE/i-BTESE膜の安定性が確認された。このような長期にわたる水蒸気耐性は、シリカ系の膜として世界初の報告となる。特に、23日目以降は膜性能の有意な変化が全く認められなかったこと

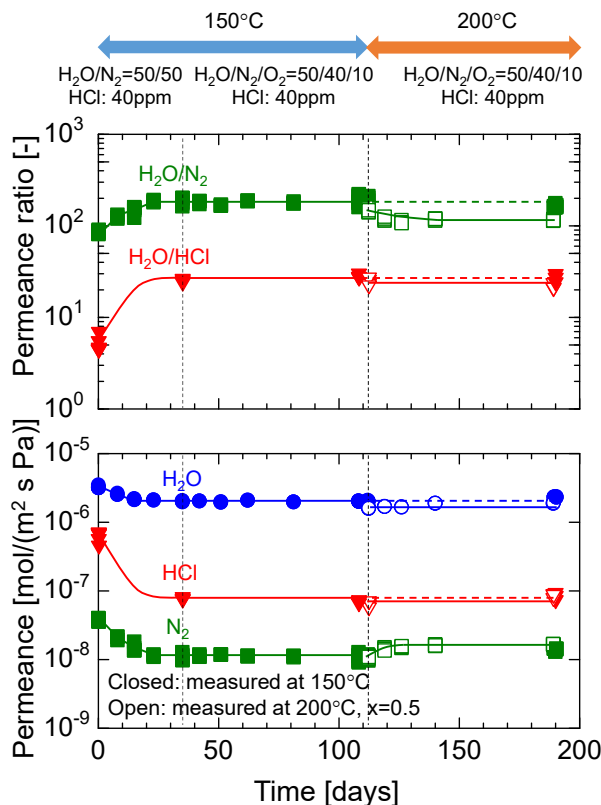


図1-27 BTESE/i-BTESE膜を用いた模擬ガスからの水蒸気回収試験における水蒸気、窒素、塩化水素の透過率および透過率比の経時変化

から、数年間の実用に耐えうることが予想される。また、安定後の150°Cにおける水蒸気回収性能は、水蒸気透過率が $2 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素透過率比が200、水蒸気/塩化水素透過率比が30であった。サブテーマ1の目標である水蒸気透過率 $1 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素透過率比100以上を充分に達成しただけでなく、塩化水素に対しても水蒸気選択性が発現することが明らかとなった。模擬ガス中の塩化水素濃度は40ppm（水蒸気と塩化水素の比率では80ppm）であったが、回収水中の塩化水素は3ppm程度にまで低減されていることを確認した。

廃棄物焼却場からの排ガス中に含まれる塩化水素濃度は、運び込まれた廃棄物の種類によって変動する。実ガスの平均的な塩化水素濃度は10-30ppm程度（表2-1）と40ppmよりも低い値ではあるが、瞬間的に塩化水素濃度が増加した場合においても、膜は性能を保つ必要がある。図1-27は水蒸気/窒素/塩化水素の三成分混合ガスからの水蒸気回収における各成分透過率の経時変化である。水蒸気と窒素の混合比は1:1で固定し、塩化水素の濃度を0-400ppmの範囲で順次変化させた。塩化水素100-400ppmの各濃度で1h以上暴露したにもかかわらず、実験の最初と最後に測定した塩化水素0ppmにおける各成分の透過率が同じ値を示しており、高濃度の塩酸に暴露されても膜構造が変化しないことが確認された。また、各成分の透過率は塩化水素濃度によらずほとんど一定であり、塩化水素の吸着などにより膜分離性能が損なわれないことも確認された。常時の10倍以上である400ppmの塩化水素濃度下でも安定した性能を発現することから、BTESE/i-BTESEは廃棄物の組成変動にも対応可能であると考えられる。

実排ガスには水蒸気、窒素、塩化水素の他にも二酸化炭素や酸素などが含まれる。こういった成分の膜透過性についても評価を行った。図1-29は、水蒸気回収（水蒸気/非凝縮性ガス $x$ の分離）における透過率および透過率比と非凝縮性ガス分子径の関係を示す。水蒸気/塩化水素分離のデータは水蒸気/窒素/塩化水素（40ppm）の三成分系で測定し、その他のデータは二成分系で測定したものである。水蒸気透過率は、混合する非凝縮性ガスの種類によらず、 $2-3 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)の高い値を示した。一方で、非凝縮性ガスの透過率は、透過分子サイズが増加するとともに減少した。この現象は図1-9に示した単成分ガス透過特性と同様であり、分子ふるい効果（分子サイズに基づく篩分け）によって、非凝縮性ガスの透過が阻害されていることが明らかとなった。結果として、非凝縮成分の分子径が大きくなるほど、透過率比は向上した。NO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>など（窒素よりも分子径の大きい）の成分が排ガス中に微量含まれていた場合で

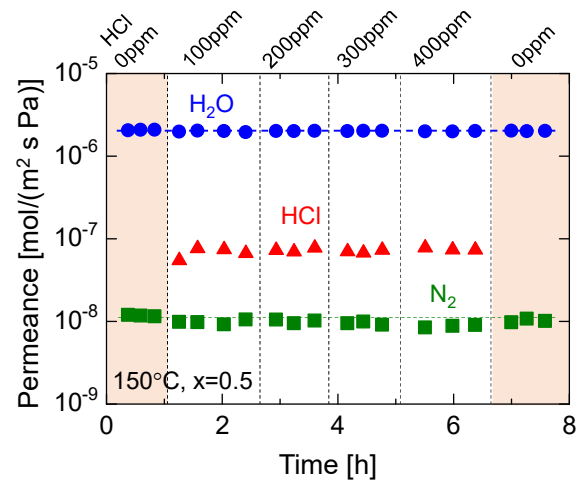


図1-28 異なる塩化水素濃度におけるBTESE/i-BTESE膜の水蒸気回収性能の経時変化（図1-27の112日目に測定）

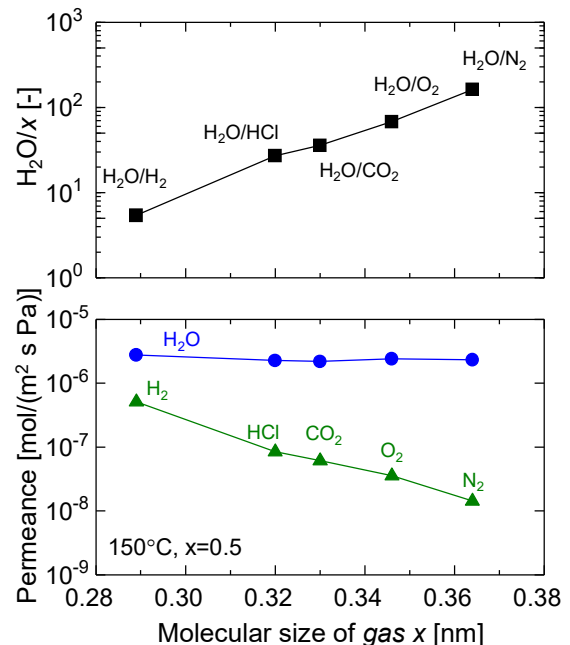


図1-29 水蒸気回収（水蒸気/非凝縮性ガス $x$ の分離）におけるBTESE/i-BTESE膜の透過率および透過率比と非凝縮性ガス分子径の関係（図1-25の191日目に測定）



も、BTESE/i-BTESE膜は分子ふるい効果に基づき、200（＝水蒸気／窒素の選択性）以上の選択性で、これら微量成分の除去が可能であると考えられる。また、測定成分の中で、水蒸気が最も高透過な成分であった。水の分子径：0.2955 nm<sup>12)</sup>が、水素分子径：0.289 nm<sup>13)</sup>よりも大きいことを考慮すると、水素よりも水蒸気が5倍高い透過率を示すことは特異的であると言える。水は凝縮性成分であるため、細孔内で形成した吸着層内を濃度勾配によって拡散する表面拡散現象<sup>14)</sup>によって、特異的な高透過性を示していると考えられる。

図1-30に、水蒸気回収における水蒸気、水素および窒素透過率の温度依存性を示す。実験は水蒸気／水素または水蒸気／窒素の二成分混合系で行い、水蒸気モル分率は0.5とした。150-300℃のいずれの温度においても、水蒸気の透過率は他分子より高く、BTESE/i-BTESE膜は水蒸気選択透過性を示した。水素および窒素透過率は温度とともに低下する活性化拡散の傾向を示した。これら分子が膜を透過するためにエネルギー障壁を超える必要があることを示しており、窒素や水素の透過が細孔壁によって阻害されていることが示唆される。一方で、水蒸気透過率は低温ほど増加し、これは、低温ほど吸着が促進されるために透過率が上昇する表面拡散に特有の傾向である。図1-30の温度依存性はアレニウスプロットとして温度依存性を示したが、その傾きが活性化エネルギーに相当し、当該プロセスのエネルギー障壁を表す。各成分の透過率および透過率比は150-300℃にかけて直線的に変化した。各成分の透過機構が温度によらず同一であること、すなわち、膜構造が300℃においても変化しなかったと考えられる。以上より、分子篩性を示すサブナノ細孔を、水分子は表面拡散的に輸送されるために高い透過率を示すこと、BTESE/i-BTESE膜が300℃以下の水熱雰囲気中で安定であることが明らかとなった。

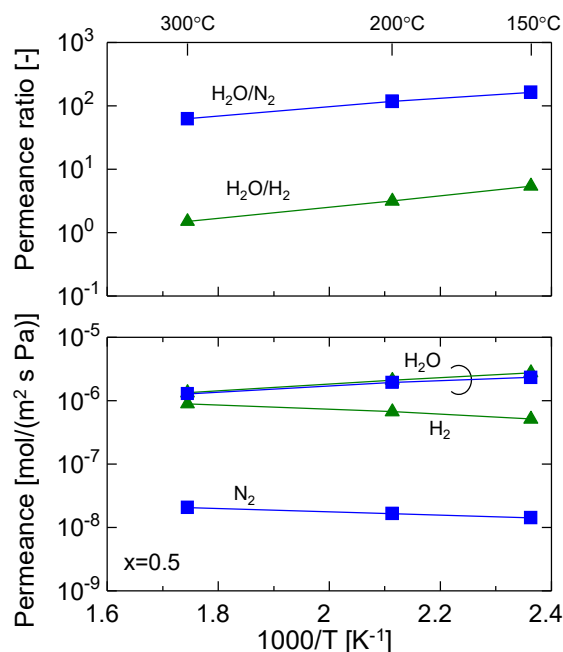


図1-30 水蒸気回収における水蒸気、水素および窒素透過率の温度依存性

## 5. 研究目標の達成状況

サブテーマ1では、以下を研究目標として掲げた。

「高温高湿条件（150℃、水蒸気分圧50-100kPa）で1ヵ月以上の膜安定性を有し、高い水蒸気選択透過性（ $1 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気選択率（H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>）>100）を有するオルガノシリカ膜を開発する。さらに、塩化水素については、開発膜によって濃度低減可能なこと、ラボレベルでの長期曝露試験（1か月以上）を行い実プラント相当の酸性ガス存在下における膜安定性を明らかとする。」

整理すると、以下の性能を満たすオルガノシリカ膜の開発が研究目標である。

- ・高温高湿条件（150℃、水蒸気分圧50-100kPa）で1ヵ月以上の膜安定性を有すること。
- ・高い水蒸気選択透過性（ $1 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気／窒素選択率>100）を有すること。
- ・実プラント相当の酸性ガス（塩化水素）存在下において1ヶ月以上安定であること。
- ・塩化水素の濃度低減が可能であること。

本研究では、水熱安定性に優れたオルガノシリカ膜であるBTESE/i-BTESE膜の新規開発に成功し、模擬排ガスからの水蒸気回収の長期試験に使用した。試験は150℃、水蒸気分圧50 kPaの条件で112日間行っ

た後に、200℃、水蒸気分圧50kPaの条件で78日間（通算、6ヶ月以上）行い、BTESE/i-BTESE膜が安定であることを明らかとした。特に、23日目以降は膜性能の劣化が全く見られなかったことから、BTESE/i-BTESE膜は数年間は使用可能だと推測される。目標として掲げた1ヶ月の6倍に相当する期間（うち78日間は目標：150℃を超える200℃での運転）の安定性を確認しており、高温高湿条件での膜安定性に関する達成度は目標以上である。

また、長期試験において安定であったBTESE/i-BTESE膜の水蒸気選択透過性は、水蒸気透過率： $2 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気/窒素選択率：200であった。水蒸気透過率、選択率ともに目標値の2倍を達成した。さらに、金属イオンを分離層にドーピングすることで、細孔構造と親水性を同時に制御する手法を見出した。特に、アルミニウムイオンをドーピングしたA1-BTESE/i-BTESE膜は水蒸気選択性が向上し、水蒸気透過率： $1.8 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)、水蒸気選択率（H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>）：640を達成した。以上より、膜の水蒸気選択透過性についても、十分に目標を達成したといえる。

前述の水蒸気回収の長期試験（6ヶ月以上）において、濃度40ppmの塩化水素を含む模擬排ガスを常時供給しており、BTESE/i-BTESE膜の酸性ガスに対する安定性を明らかとした。目標として、酸性ガス条件で1ヶ月以上の安定性を掲げていたが、安定性を示す期間において十分に達成している。また、実排ガス中に含まれる塩化水素濃度は通常40ppm以下であるが、10倍以上である400ppmの高濃度塩化水素が含まれた場合でも、BTESE/i-BTESE膜の水蒸気回収性能に影響を及ぼさないことを明らかとした。

塩化水素の濃度低減に関して、BTESE/i-BTESE膜の水蒸気/塩化水素選択率は30であり、塩化水素に対しても水蒸気を選択的に透過することを明らかとした。回収水中の塩化水素を排ガス中の10分の1以下に低減可能であったため、塩化水素の濃度低減に関する目標も達成している。さらに、本研究では、BTESE/i-BTESE膜が塩化水素と窒素のみならず、二酸化炭素や酸素、水素の濃度低減が可能であることを明らかとした。

以上より、サブテーマ1の研究目標は、十分に達成されたといえる。

## 6. 引用文献

- 1) X. Yu, L. Meng, T. Niimi, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method, *J. Membr. Sci.* 511 (2016) 219-227.
- 2) N. Moriyama, K. Haraya, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Evaluation of experimentally obtained permeance based on module simulation: How should permeance be evaluated?, *AIChE J.* 66 (2020) e16250.
- 3) N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Improved performance of organosilica membranes for steam recovery at moderate-to-high temperatures via the use of a hydrothermally stable intermediate layer, *J. Membr. Sci.* 620 (2021) 118895.
- 4) N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Steam recovery via nanoporous and subnanoporous organosilica membranes: The effects of pore structure and operating conditions, *Sep. Purif. Technol.* 275 (2021) 119191.
- 5) S. Zhao, S. Yan, D.K. Wang, Y. Wei, H. Qi, T. Wu, P.H.M. Feron, Simultaneous heat and water recovery from flue gas by membrane condensation: Experimental investigation, *Appl. Therm. Eng.* 113 (2017) 843-850.
- 6) J. R. Houston, J. L. Herberg, R. S. Maxwell and S. A. Carroll, *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 (2008) 3326-3337.
- 7) M. Müller, G. Harvey and R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.* 34 (2000) 281-290.
- 8) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 60-64.
- 9) N. Moriyama, M. Ike, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Network tailoring of organosilica membranes via aluminum doping to improve the humid-gas separation performance, *RSC adv.* 12 (2022) 5834-5846.

- 10) T. Terao, H. Nagasawa, M. Kanezashi, H. Yanagishita, T. Tsuru, Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures, *Sep. Purif. Technol.* 278 (2021) 119561.
- 11) A.P. Dral, E.R.H. van Eck, L. Winnubst, J.E. ten Elshof, Micropore structure stabilization in organosilica membranes by gaseous catalyst post-treatment, *J. Membr. Sci.*, 548 (2018) 157-164.
- 12) M. E. van Leeuwen, *Fluid Phase Equilib.*, 99(1994) 1–18.
- 13) D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York (1974).
- 14) E. Hayakawa, S. Himeno, Synthesis of all-silica ZSM-58 zeolite membranes for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixtures. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 291 (2020) 109695.

## II-2 実ガスを用いた実証試験による評価

株式会社プランテック

エンジニアリング本部 特許・開発室

武山 彰宏

エンジニアリング本部 設計

北川 勝 <研究協力者>

エンジニアリング本部 計画設計

山床 太一 <研究協力者>

### [要旨]

サブテーマ1で開発したオルガノシリカ膜の膜性能を用いて、水蒸気回収膜モジュールのサイズ選定を行い、実焼却施設におけるろ過式集塵器後段に設置する水蒸気回収分離膜ユニットおよび熱交換器や吸引ブロワーなどの付帯設備のシステム設計を行った。設計した膜モジュールは多管式形で膜面積0.26m<sup>2</sup>であり、ガス処理量は1-10m<sup>3</sup>/hに対応でき、実プラントのほぼ1/1000スケールに対応する。現在稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物燃焼施設のバイパスラインに繋ぎ込むことで、オルガノシリカ膜を組み込んだ水蒸気回収システムを実装した。水蒸気回収システムは、自動運転と連続計測が可能だけでなく、遠隔モニタリングおよび制御が可能な仕様とした。2021年5月より設置を開始し、7月および12月の2期にわたって水蒸気回収実験を行った。稼働中の廃棄物燃焼施設において水蒸気回収プロセスの設置と運転に世界で初めて成功した。さらに、設備コスト、運転エネルギーコスト、水使用コスト、CO<sub>2</sub>削減量など経済性および環境面からのシステム評価を行った。白煙防止を設置する場合と比較すると、payback期間は3年程度と極めて短く、水蒸気回収プロセスの優位性が明らかである。一方で、白煙防止のない場合はpayback期間は長くなる。水コストの高い地域、たとえばシンガポールでは、本プロセスが魅力的なプロセスとなり、海外展開への可能性も想定される。

### 1. 研究開発目的

本サブテーマでは、サブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装し、実証試験を行う。実験結果を踏まえ、運転条件の検討、想定される他の水回収プロセスとの比較を行なう。CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの実用化に向けての評価を行うことを目的とする。

### 2. 研究目標

サブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装する。3か月以上のベンチ試験を行ない、運転条件の検討を行い、膜分離ユニットによる水回収率50%を得る条件を明確にする。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスとの比較を行なう。CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。本提案プロセス展開の可能性の調査を行う。

### 3. 研究開発内容

サブテーマ2では、サブテーマ1で開発した膜性能および実証試験施設の排ガス性状測定値に基づき、水回収装置および付帯設備の設計を行った。2020年度の設計に基づき、水蒸気回収膜装置および付帯機器を現在稼働中の処理量30t/日規模の廃棄物燃焼施設に実装する。水蒸気回収プロセスが実使用環境において作動するかを検証するために、稼働焼却炉の排ガスの一部を引き抜き水蒸気回収システムに導入し、ベンチ試験を行った。廃棄物焼却施設は3か月の連続運転が求められてお

り、本システムに対しても実導入の際には 3 か月連続運転が求められるため、ベンチスケールでは 3 か月連続運転達成のための試験を行うこととした。具体的には2020 年の設計に基づいた測定を行い、期間としては延べ3 か月以上の運転で耐久性と機能の維持を評価する。2021 年度のサブテーマ 1 と連携しながら、膜最適化、およびモジュール最適化（運転条件）を行う。実証運転に基づき、設備コスト、運転エネルギーコスト、水使用コスト、CO<sub>2</sub> 削減量の算出精度を上げる。その運転に基づき、想定される各種水回収プロセスと本プロセスとの比較を行う。具体的には、排ガスから水を回収するプロセスは現存しないが、考えられるプロセスとしては排ガスを熱交換器により露点以下に冷却して回収するプロセスと、水を過剰に吹いて露点以下とし回収するプロセスの二つがあり、本プロセスとの比較を行う。CO<sub>2</sub> 削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。さらに、国内稼働中の廃棄物燃焼設備における焼却処理量、冷却水注入の有無などを調査し、本提案プロセスの導入可能性の検討を行う。

研究開発項目は、以下にまとめられる。

- ①廃棄物焼却プロセスの現状調査と環境配慮型プロセスの提案
- ②実証試験装置の設計と設置
- ③プロセスシミュレーションと経済性評価

4. 結果及び考察

4-1. 廃棄物焼却プロセスの現状調査と環境配慮型プロセスの提案

サブテーマ2では、実ガスを用いた実証試験による評価を行うことを目的とし、まず、廃棄物焼却プロセスの現状を調査とともに、本研究開発する環境配慮型システムのプロセスの提案を行った。

日本では一般廃棄物の80%程度が焼却処理されている。廃棄物に含まれる水分と可燃分中の水素は燃焼後に水蒸気として煙突から排出される。燃焼排ガスはダイオキシン類の再合成を防ぐため、ガス冷却設備によって速やかに200℃以下まで冷却する必要がある。大型の焼却施設では燃焼排ガスの熱回収がボイラ設備によって行われるが、ボイラ設備が付帯されていない焼却炉では、冷却のために、質量ベースで廃棄物量の約2倍の水が噴霧されている。ボイラ設備を有する炉でも、後段に300 t / 日の処理能力で100 t / 日程度の水を噴霧して減温する場合がある。噴霧された水は、水蒸気として焼却に伴い発生する水蒸気と共に煙突から排出される。噴霧水として井水や工業用水・上水が用いられているが、これを排ガス中の水蒸気を回収して得られる水で代替することを考え、図0-9に示すような、水蒸気分離膜を用い、排ガスから水蒸気を回収するシステムを提案した。

図2-1は、日本における廃棄物処理施設について、その処理能力と施設数をまとめたものである。それぞれの廃棄物処理量ごとに、高温ボイラーや熱交換器により排ガスの持つ熱エネルギー回収を行う余熱利用の有無についても、図中に示されている。たとえば、処理量30トン未満の処理施設は日本に205施設あり、そのうち166施設は余熱利用を行っておらず、水噴霧により排ガス冷却を行っていることになる。一方、大規模施設である300t/日～600t/日の処理施設は131あり、125施設は熱回収

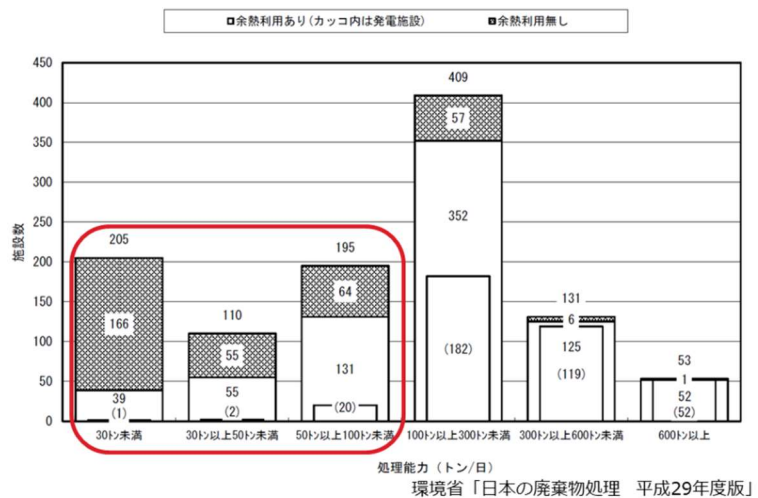


図2-1 廃棄物焼却処理プラントの余熱利用の有無とその施設数

を行っており、119施設は発電施設すなわちボイラ設備を設置している。おおむね100t/日未満の施設では発電施設は少なく、ほとんどが水噴霧によるガス冷却設備であることがわかる。そこでサブテーマ2での実証試験は30t/日の施設にて行うこととし、また経済性評価なども30t/日の施設を対象とした。

図2-2には、処理能力 30 t/日の焼却施設でのプロセスフローおよび物質収支もあわせ示している。焼却炉からは、廃棄物自体に含まれる水蒸気が15t/日、廃棄物に含まれる水素の空気燃焼で生成する水分が 9 t/日で排出される。急冷のために74 t/日の冷却水が噴霧され、ろ過式集塵器では排ガスは200℃以下に冷却され 98 t/日で水蒸気がフローしていることになる。現状のプロセスではこの98 t/日がそのまま煙突より排出されるが、煙突で冷却され飽和温度に達し、煙突から白煙として排出されるケースが多い。この白煙の生成を避けるために、煙突の直前で加熱空気を混合するケースもある。本提案では、ガス冷却室に注入する冷却水74 t/日を水蒸気分離膜で回収するプロセス例となっており、水回収率75%で水噴霧に用いる水を全量賄える。蒸気透過には潜熱供給の必要がないため、膜モジュール入り口温度は変化せず、膜で水蒸気を除去された排ガスは150℃のまま水蒸気回収装置から排出される。また、水蒸気分離膜ユニットで水蒸気が選択的に回収されたため、膜非透過での露点は53℃に低下していることから、白煙防止にも大きく寄与できる。

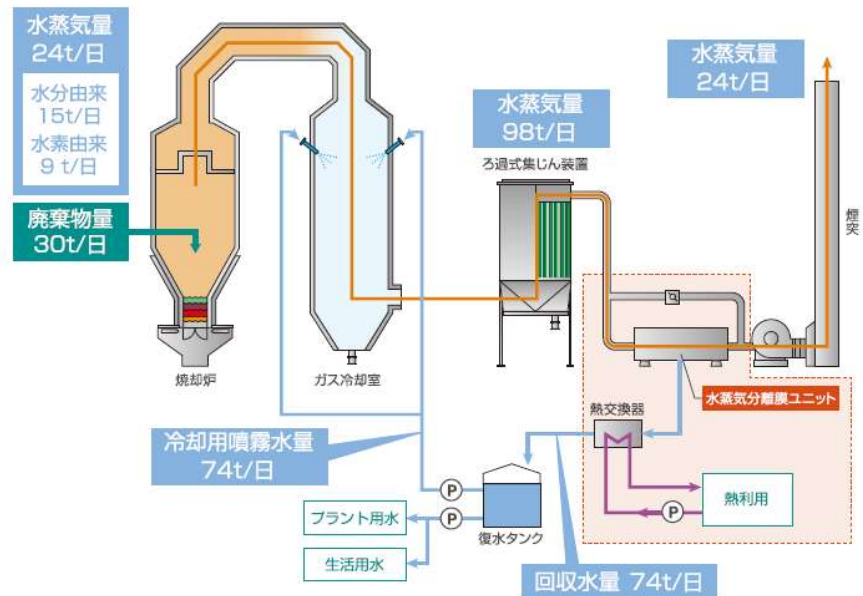
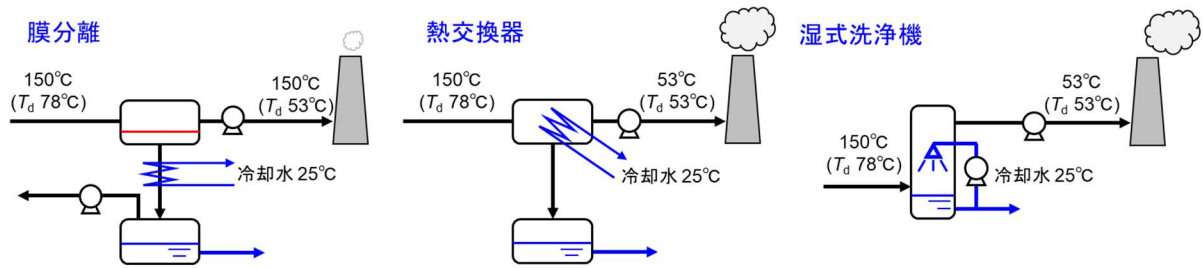


図2-2 本研究開発で提案する廃棄物焼却システムにおける水蒸気回収プロセスと物質収支の例

本プロセスは全く新規な提案であり、廃棄物燃焼排ガス中の水分を回収している処理施設は存在していない。今回提案する膜利用プロセスと他の水回収プロセスの比較を図2-3に示す。他プロセスとして、ろ過式集塵器の直後に熱交換器を設置し、排ガスを全量冷却するシステムが考えられる。水蒸気透過膜を利用した新プロセスでは、ほぼ100%水蒸気のみを冷却するため、冷却エンタルピーが少なくすむこと、100%水蒸気のため伝熱阻害要因となる非凝縮性ガスが存在しないために伝熱係数が大きいことからエネルギー的に優位性が高い。さらに、他の水回収プロセスとして、ろ過式集塵器の直後に湿式洗浄機を設置することも可能であるが、熱交換器と同様に排ガスを全量冷却するシステムとなる。熱交換器型では、水蒸気回収膜ではほぼ100%水蒸気のみを冷却するため、冷却エンタルピーが少なくすむことから、エネルギー的に優位性が高い。さらに、膜分離を行った水のため、水質も良好であること、白煙防止にも有効であることから、本プロセスに本質的に優位性があると考えられる。



	水蒸気回収なし	水蒸気回収あり		
		膜分離	熱交換器	湿式洗浄機
排ガス中の水回収	×	○	○	○
排熱の回収	×	○	○	○
水回収時の冷却エネルギー		○ 少ない 膜を透過した水のみ	×	×
回収水質		○ 良好 水を選択的に分離	×	×
装置体積		○ 小さい 1 m <sup>3</sup>	×	○ 小さい 2m <sup>3</sup>
白煙発生	×	○ 白煙無し	×	×

図2-3 水蒸気分離膜を用いた水回収プロセスと他のプロセスとの比較

4-2. 実証試験装置の設計と設置

4-2-1 試験施設の概要

図2-4に、オルガノシリカ膜を用いた水蒸気回収ベンチ試験器を設置した、稼働中の廃棄物焼却施設のフロー図を示す。実証試験には30t/日の処理能力である焼却炉を用い、ガス冷却設備は水噴霧である。施設内のろ過式集じん装置出口には別研究用のバイパスラインが設置されており、本研究の排ガスはこのバイパスラインから導入している。水蒸気回収装置はろ過式集塵装置と吸引ブロワーの間に設置した。これは水蒸気が膜透過することでブロワー吸引ガス量が低減するため、ブロワー動力が低減するからである。

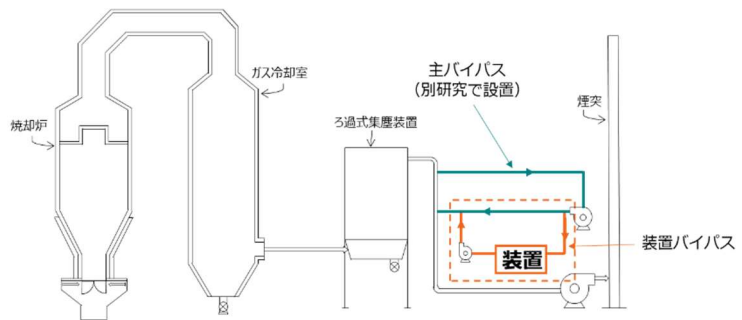


図2-4 実証試験装置のフロー図

表2-1 ろ過式集じん装置出口の排ガス

項目	単位	保証値	測定結果		
			2019年2月 (1回目)	2019年2月 (2回目)	2021年1月
排ガス量	m <sup>3</sup> (N)/h	-	14700	13100	11900
排ガス温度	°C	-	170	169	166
排ガス水分	%	-	39.6	38.1	39.0
二酸化炭素	%	-	10.8	8.5	8.0
酸素	%	-	9.0	11.4	11.5
ばいじん量	g/m <sup>3</sup> (N)	0.04 以下	<0.001	<0.001	<0.001
硫酸化物	ppm	100	1	<1	11
窒素酸化物	ppm	150	130	130	100
塩化水素	ppm	100	25	14	30
一酸化炭素	ppm	30	8	6	4

表2-1には、ろ過式集じん装置出口の排ガス性状を測定した結果を示す。3回の測定において、排ガス温度は160-170°C程度、排ガス水分は40%程度であった。過剰空気で燃焼させるため、同伴ガスは酸素10%程度含まれており、燃焼生成物である二酸化炭素10%程度含まれて

いた。また、ばいじん量や各種有害成分は、施設での保証値を下回っている。今回の膜分離水蒸気回収プロセスにおいて着目したのは酸性ガスであり、特に塩化水素に注目した。塩化水素は廃棄物中の塩素含有物質が燃焼する工程で生成すると考えられ、測定日に応じて若干の変動がみられるが、おおむね10-30ppmであった。

4-2-2 水蒸気分離試験装置

サブテーマ1で開発した膜性能から水蒸気回収膜モジュールのサイズ選定を行い、実焼却施設におけるろ過式集塵器後段に水蒸気回収装置および熱交換器や吸引ブロワーなどの付帯設備のシステム設計を行った。図2-5には、設計した膜モジュールの外観を示す。膜モジュールは外径90Φ、長さ510mmと比較的コンパクトではあるが、管状膜単管（外径12Φ、長さ40cm、有効長32cm）を22本設置可能であり、膜面積は最大0.26m<sup>2</sup>となる。後述するシミュレーションによると、ガス処理量は1-10m<sup>3</sup>/hに対応できるような設計となっており、実プラントのほぼ1/1000スケールに対応する。

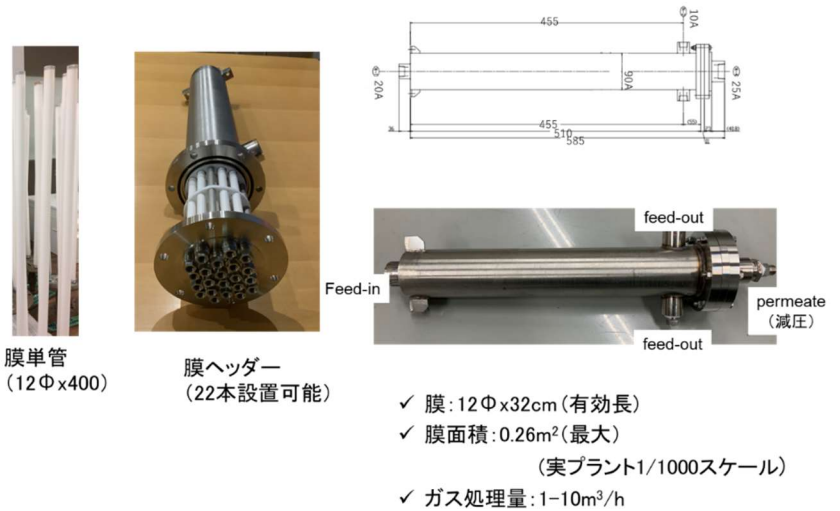


図2-5 稼働中のプラントに実装した膜モジュール部

図2-6は実証試験装置のシステムフロー図を、図2-7には実際に現場に設置したベンチ試験装置の写真を示す。バイパス煙道メイン管の枝管よりブロワーで吸引し、膜モジュールに供給し、非透過ガスは再びメイン管に戻す形式としている。排気ガスの温度は170℃程度であり、通常であれば水蒸気が配管

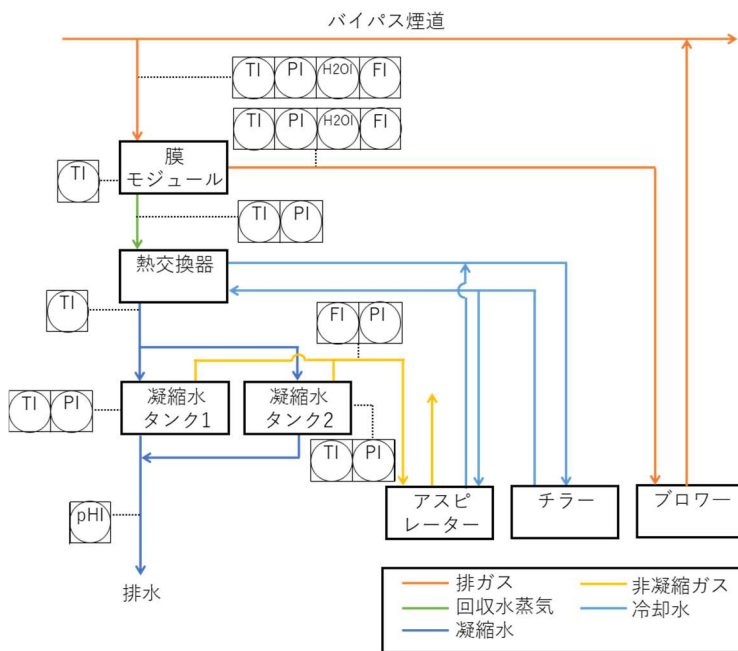


図2-6 水蒸気回収システム図



図2-7 実証試験の写真



中で凝縮する恐れはないが、バイパスメイン管より膜モジュールへの導入配管および膜モジュールは保温あるいは加熱する仕様とした。膜透過側はチラー付きアスピレーターで連続的に減圧しており、膜透過した蒸気成分は熱交換器で凝縮させ、2個の凝縮水タンクで計量することで連続的に運転を可能とした。膜モジュールの入口・出口にて、温度・圧力・湿度・流量を測定、膜透過側についても温度・圧力を測定し、膜性能を算出した。

#### 4-2-3 実証試験結果

水蒸気回収システムは、自動運転と連続計測が可能だけでなく、遠隔モニタリングおよび制御が可能な仕様とした。図2-8にはそのモニタリング画面を示すように、リアルタイムで圧力、温度、流量を確認できる。2021年5月より、コロナ禍のなか入構制限の解除期間を確認しながら実証試験装置の機材を搬入し、水蒸気回収装置の設置を開始した。廃棄物焼却施設に世界に先駆けて、この種の実験装置を設置したことになるため、数週間程度の調整が必要であった。当初の目標では3か月の運転であったが、コロナ禍のため廃棄物燃焼施設への入構が制限されたため、物理的にも連続運転は不可能であった。コロナ禍の間隙となる、7月および12月の2期にわたって水蒸気回収実験を行った。図2-9には起動時におけるモニタリング画面と各所温度の経時変化の一例を示す。装置内各温度、水分濃度および圧力は初期の変動の後には、長時間にわたって定常状態で運転可能であった。

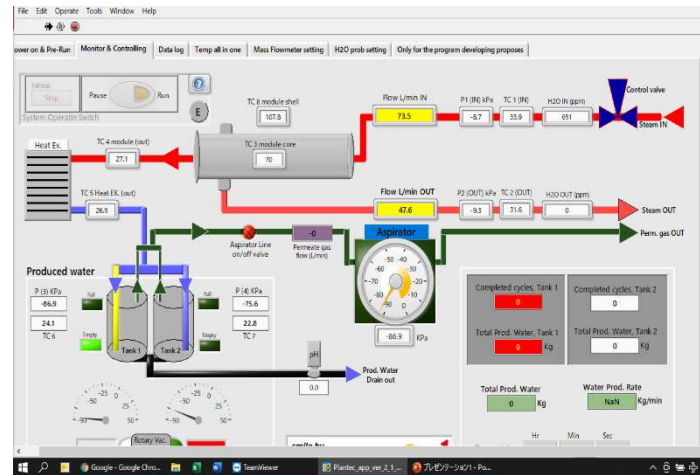


図2-8 実証試験装置のモニタリング画面

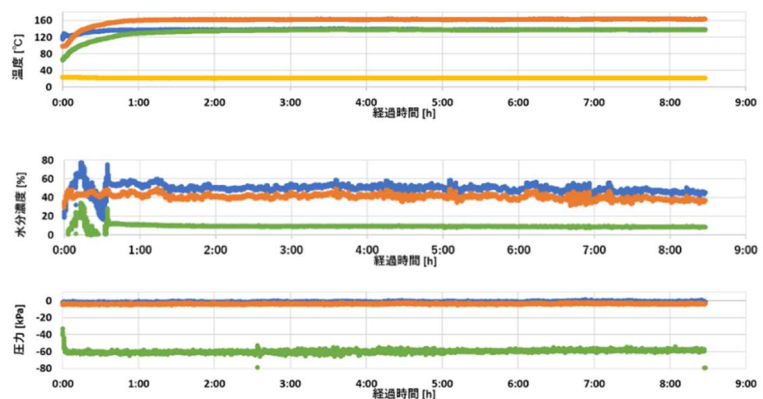


図2-9 起動時における温度（上）、水分濃度（中）、圧力（下）の経時変化

水蒸気回収試験のまとめを表2-2に、オルガノシリカ膜の透過性能の経時変化を図2-10に示す。使用膜はBTESE/i-BTESEであり、水蒸気回収システムへの供給排ガス流量は1.7-2.9 m<sup>3</sup>/hで運転し、水回収率は20~30%となった。BTESE/i-BTESE膜の水蒸気透過率は、実証試験においても経時的に極めて安定であり、1x10<sup>-6</sup> mol/(m<sup>2</sup> s Pa)程度以上の値を示した。水蒸気/空気透過率が20倍程度とラボでの値と比べると低い値を示した。ラボでの膜面積と比べて、

表2-2 実証試験のまとめ（上：BTESE/i-BTESE膜、下：BTESE/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜）

		7月1日	7月2日
流量※	[m <sup>3</sup> (N)/h]	1.7	2.8
水回収率	[%]	34.4	21.6
水透過率	[mol/(m <sup>2</sup> s Pa)]	1.71E-06 ~ 2.37E-06	1.49E-06 ~ 1.97E-06
H <sub>2</sub> O/Air	[-]	15.7 ~ 22.4	13.7 ~ 19.5

		12月3日	12月4日	12月5日	12月6日
流量	[m <sup>3</sup> (N)/h]	5.0	5.0	4.6	4.6
水回収率※	[%]	27.5	21.4	12.7	9.4
水透過率	[mol/(m <sup>2</sup> s Pa)]	3.27E-06 ~ 5.53E-06	2.70E-06 ~ 3.46E-06	1.15E-06 ~ 1.33E-06	8.15E-07
H <sub>2</sub> O/Air	[-]	77.3 ~ 176	99.0 ~ 140	34.9 ~ 49.4	34.0
膜モジュール内温度	[°C]	84	85	118	123

50倍以上のスケールアップとなったため、製膜プロセスで不具合が生じた可能性がある。

7月に行った試験後、配管やモジュール内に汚れが存在したため、12月における水蒸気回収試験では装置手前に目開き 2  $\mu\text{m}$ のステンレスフィルターを設置した。試験のまとめを表2-2に7月の結果と合わせ示す。使用膜はBTESE/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>であり、水蒸気回収システムへの供給排ガス流量は4.6-5.0 m<sup>3</sup>/hで運転し、水回収率は9.4~27.5%となった。BTESE/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜の水透過率は $1 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)程度以上であり、水蒸気/空気透過率も100倍程度となる時間帯もあり、プロセス目標であった透過率比100以上を達成した。

オルガノシリカ膜の透過特性に注目して、その経時変化をまとめたものを図2-10に示す。水蒸気透過率は、12月に行ったBTESE/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜の水透過率の時間変化が大きかったが、水蒸気/空気透過率が高い値を示した。コロナ禍のため、廃棄物燃焼施設への入構が制限されたため3か月の運転は不可能となったが、世界で初めて、稼働中の廃棄物燃焼施設において水蒸気回収プロセスに成功したことは、高く評価されるべきであると考えられる。

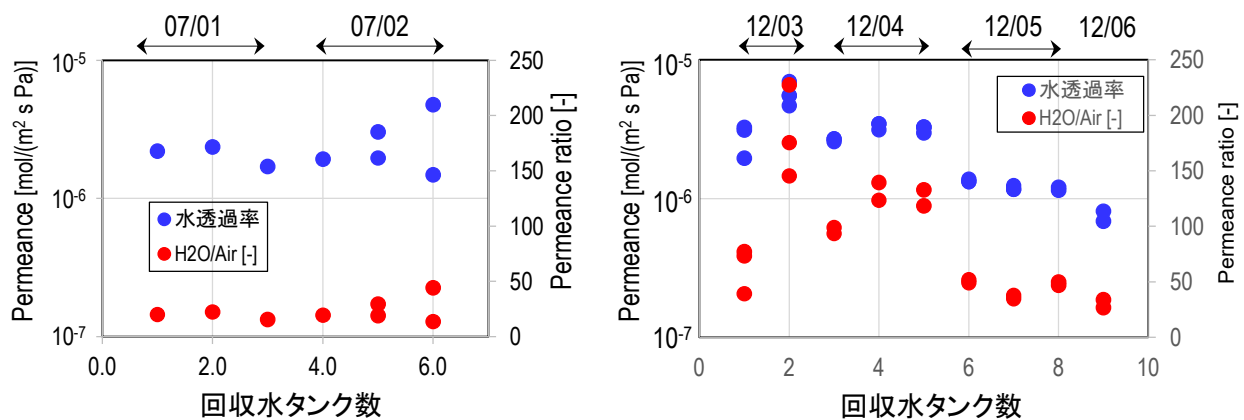


図2-10 実証試験における水蒸気透過率および透過率にの経時変化実証試験  
(左：BTESE/i-BTESE膜、右：BTESE/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>膜)

表2-3は7月2日の実証試験で採取した回収水の測定結果である。基準値は日本冷凍空調工業会標準規格冷凍空調機器用冷却水水質基準を示している。ほぼ主な項目は基準値をクリアしているが、pHが4.9と基準より低く、酸性となっている。これはラボ試験とは異なり、水蒸気選択性が低かったため、排ガス中の酸性ガスであるHClやSO<sub>x</sub>が膜を透過し回収水に溶解したためと考えられる。さらに鉄と銅も基準値を上回っているが、これは装置の初期利用における非定常での測定

表2-3 実証試験における透過水質の結果 (7月2日採取)

項目	単位	回収水 分析結果	基準値 一過式・一過水	合否
pH [24°C]	pH	4.9	6.8~8.0	否
電気伝導率	mS/m	7.0	40以下	合
塩化物イオン	mg/L	13	50以下	合
硫酸イオン	mg/L	2.2	50以下	合
酸消費量 [pH4.8]	mgCaCO <sub>3</sub> /L	1	50以下	合
全硬度	mgCaCO <sub>3</sub> /L	3.3	70以下	合
カルシウム硬度	mgCaCO <sub>3</sub> /L	1.6	50以下	合
イオン状シリカ	mg/L	0.62	30以下	合
鉄	mg/L	1.1	1.0以下	否
銅	mg/L	10	1.0以下	否
硫化物イオン	mg/L	<0.1	検出されない事	合
アンモニウムイオン	mg/L	0.32	1.0以下	合
残留塩素	mg/L	0.20	0.3以下	合
遊離炭酸	mgCO <sub>2</sub> /L	14	4.0以下	否
硝酸イオン	mg/L	<0.1	-	-
亜硝酸イオン	mg/L	<0.1	-	-

である点、あるいは透過水のpHが低い場合装置配管や熱交換器から溶出した可能性がある。

#### 4-3. プロセスシミュレーションと経済性評価

##### 4-3-1 実証試験結果に基づく膜評価

膜モジュールを設計するには、膜供給側および透過側における流動条件（流量、圧力、温度、組成）と膜条件（膜面積、成分透過率、選択性）の関係を定量的に理解する必要がある。図2-11は、用いた膜透過シミュレーションモデルの概略を示す。膜供給および透過側において管型プラグフロー、並流流れを仮定し、モジュール内は等温系、供給側・膜透過側ともに圧力損失は無視とした。

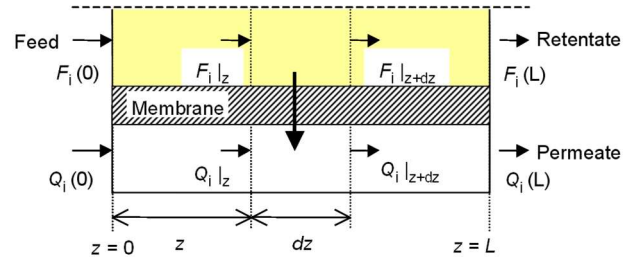


図2-11 膜モジュールシミュレーションモデルの概略（等温等圧、プラグフローモデル）

供給側および透過側における成分*i*のモル流量 $F_i$ および $Q_i$ の膜軸方向における物質収支は、次式で表される。

$$\text{供給側（膜上流）：} \quad \frac{dF_i}{dz} = -sP_i(x_i p_h - y_i p_l)$$

$$\text{透過側（膜下流）：} \quad \frac{dQ_i}{dz} = sP_i(x_i p_h - y_i p_l)$$

ここで、 $P_i$ は気体透過率、 $p_h$ 、 $p_l$ 、 $x_i$ 、 $y_i$ はそれぞれ膜供給側、透過側の全圧、および、成分*i*のモル分率を表す。 $s$ は膜単位長さあたりの膜面積である。なお、並流と向流では透過基礎式は同一であり、境界条件が異なるだけである。膜モジュールの流動形式には、向流、並流およびクロスフローが想定され、一般にモジュール性能は向流>クロスフロー>並流とされている。今回設計した膜モジュールの流動形式が並流型であったこと、計算の容易さ、さらに安全サイドの計算に相当することから、今回は並流型でのシミュレーションを採用した。

今回の水蒸気回収プロセスは気相で起こるため、浸透気化法とは異なり相変化を伴わないため、膜透過における潜熱の供給を考慮する必要はない。しかしながら、気体あるいは蒸気が多孔膜を透過するプロセスは断熱的に起こると推定され、圧力と温度の関係は次式で表されるJoule-Thomson効果による透過側での温度低下について検討しておく必要がある。

$$\Delta T \cong \mu_{j-T} \Delta P$$

ここで $\mu_{j-T}$ はジュール=トムソン係数と呼ばれ、ジュール=トムソン効果を測る指標となる。今回の水蒸気回収プロセスは、供給側全圧100kPa、水蒸気圧40kPa、透過側圧力が10kPa程度であり、透過ガス種はほぼ水蒸気のみであることからことから、水蒸気の $\mu_{j-T}$ は、 $\mu_{j-T} = 8.09 \times 10^{-6} [\text{K Pa}^{-1}]$ であり、 $\Delta T \cong \mu_{j-T} \Delta P = -0.245 [\text{K}]$ 程度と見積もられ、膜近傍における温度低下は考慮する必要がないことが確認された。

図2-12には、膜モジュールシミュレーション条件および結果の一例を示す。表2-1に示すように実測に基づく30t/日焼却炉排ガス組成は多成分系であるが、サブグループ1でのオルガノシリカ膜の各種気体成分の透過性評価から、共存する窒素や二酸化炭素の透過性は極めて小さく、透過成分はほぼ水蒸気であることが明らかである。そこで計算の簡略化のために、排ガス組成を水蒸気/窒素の2成分系とし、全圧を約100kPaとした。膜透過側は水蒸気凝縮器で水蒸気を回収し、さらに真空ポンプで非凝縮性

ガスが減圧・排出されるが、水蒸気分圧は冷却水での飽和蒸気圧までは減圧可能となる。透過側圧力の全圧を7.4kPaと仮定すると、透過側の水蒸気分圧は7.1kPa、窒素は0.3kPaと求まった。水蒸気分圧7.1kPaは39.5℃での飽和蒸気圧に相当し、ほぼ凝縮タンク温度と同温であった。モジュール入口水蒸気流量の75%が膜透過し、熱交換器で凝縮し、40℃貯水槽から43.1 mol/sで排出される。気相に存在する水蒸気は吸引ポンプで非凝縮性成分の窒素とともに真空・圧縮ポンプより排出される。熱交換器では、水蒸気の有するエンタルピー回収を行うとともに、膜透過の駆動力を与えることにも相当する。従って、膜透過に与えるべき機械的・必要エネルギーは、真空・圧縮ポンプでの圧縮動力のみとなる。回収率を固定した場合、固定された入口ガス流量に対して、必要膜面積、圧縮動力、さらに膜非透過ガス流量が求まる。これらの値を用いることで、本システムのコスト計算に用いることができる（詳細は、4-3-2で後述する）。

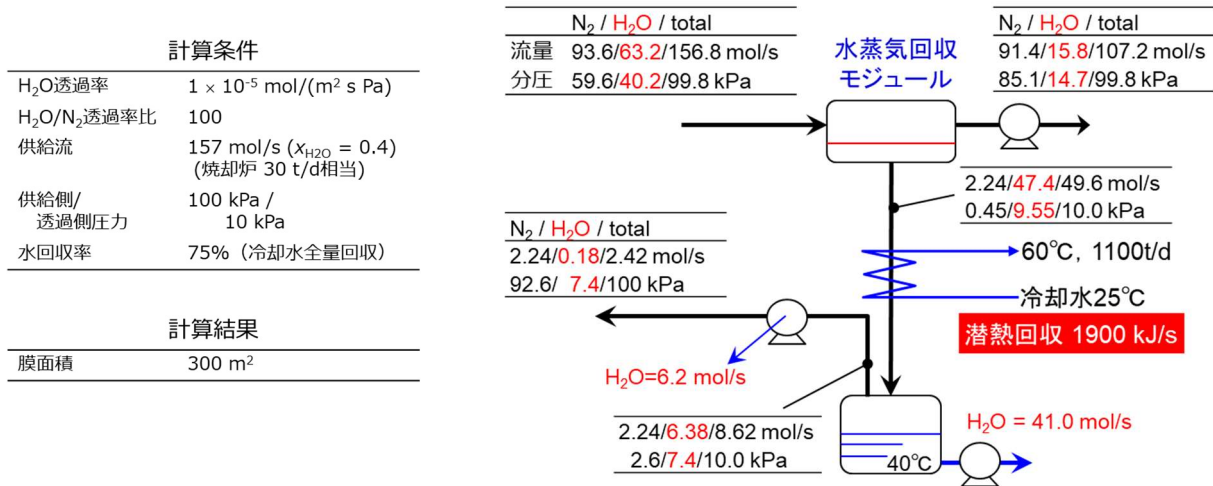


図2-12 膜モジュールシミュレーション条件と結果の一例

図2-12では水回収率を固定し、必要な膜面積を求める計算の一例を示した。図2-13は、膜透性能と排ガス性状および流量を固定した場合における、膜透過二次側圧力と水回収率の関係を示す。水蒸気と窒素が膜透過するが、透過側のほぼ100%は水蒸気からなる。その水蒸気分圧は凝縮水温度で制御可能であることから、全圧を制御できることになる。図から示されるように、凝縮温度が低いほど透過側全圧も低くなり、水回収率が高いことがわかる。図2-2に示したように、本システムは75%回収率で新たな水を補給することなく自律的に運転可能である。一方で、図2-13は、同一の膜面積で、つまり同一の膜水回収システムにおいて、凝縮水温度のみを低下させるだけで、水回収率を増加させることが可能になることを示している。近年、地球温暖化に起因すると考えられる豪雨が增加しており、これに伴う土砂災害の激甚化・形態の変化が懸念されている。たとえば、線状降水帯による大雨が多発し、土砂災害など自然災害が多発している。地震などの自然災害に加え、今後

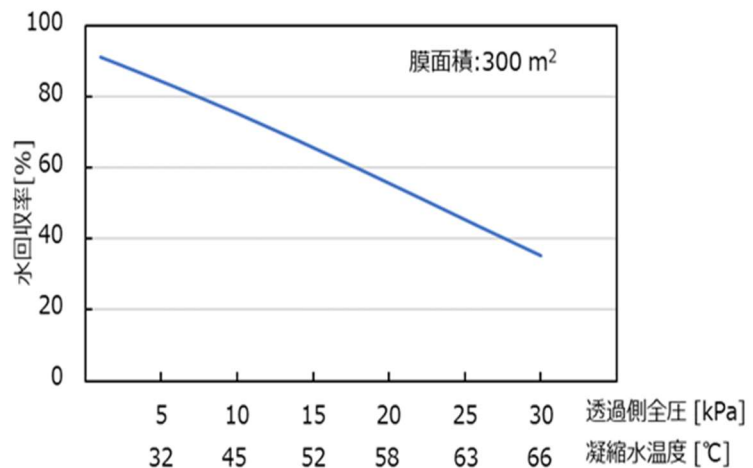


図2-13 水回収率と膜透過側圧力の関係

は地球温化現象に起因する自然災害に対しても我が国は十分な対策をとるべきであり、廃棄物処理施設を復旧活動展開の基礎となる施設防災拠点として、さらに強化化する必要がある。災害時に電気インフラ復旧は比較的早い、飲用水の確保に苦しむケースがある。例えば、熊本地震の場合は、まさに水の確保に手間取った。廃棄物焼却排気ガスに水蒸気回収プロセスを組み込むことで、水インフラが復旧していなくとも、廃棄物処理施設を稼働できるだけでなく、排気ガスから（もともとは廃棄物に含まれる水分から）飲料水を確保できることを示しており、本システムの自然災害時での大きな役割を果たすことができると考えられる。

#### 4-3-2 経済性の評価

本システムの経済性評価を表2-4に示す。増加分として膜モジュール費とポンプや熱交換用冷却水のためのクーリングタワー等付帯設備費をイニシャルコスト、付帯設備所要動力のランニングコストが挙げられる。膜モジュール費は 300,000 円/m<sup>2</sup>を単価とし、必要膜面積300m<sup>2</sup>のため9,000万円とした。付帯設備費は必要な設備の市販価格等を参考に算出し、2400万円とした。付帯設備所要動力は付帯設備の使用電力を足し合わせた16kWとし、実証試験施設地域の電気料金を単価に、年間稼働日数を300日として年間コストを185万円と算出した。削減分はランニングコストのみであり、水回収による用水削減量として74t/日、実証試験施設地域の工業用水価格を単価に、年間稼働日数を300日として年間コストを130万円と算出した。その他の削減分として、水蒸気回収によって排ガス流量が減り、その分排ガスを誘引する誘引送風機の動力が削減される。送風機の出力と流量の関係から削減分の流量による電力削減分を求めたところ7kWであり、実証試験施設地域の電気料金を単価に、年間稼働日数を300日として年間コストを80万円と算出した。また、回収した水蒸気を熱交換器により復水するが、冷却水戻水の一部を60℃の温水として外部供給した場合の削減コストを算出した。供給する冷却水戻水の流量を200t/日とし、25℃の水を60℃までA重油を使用したボイラにて上昇させたと仮定した場合に必要なA重油のコストを算出したところ、水1tあたりおよそ280円であった。この単価に200t/日と年間稼働日数を300日として年間コストを1,700万円と算出した。さらに、白煙防止対策が必要な地域において、加熱した空気送り込む方式と仮定し、常温の空気を140℃まで上げるためのエネルギーおよび空気を送り込むための送風機の動力を足し合わせ250kWとし、実証試験施設地域の電気料金を単価に、年間稼働日数を300日として年間コストを2880万円と算出した。以上の条件により

表2-4 水蒸気回収システムの経済評価

	増加分		削減分			
	<b>イニシャルコスト</b>		<b>ランニングコスト</b>			
Payback期間を求めたところ、	膜モジュール費	300 m <sup>2</sup> (¥300,000/m <sup>2</sup> )	9,000万円	水回収による 用水コスト削減	74 t/d (¥58/t)	130万円/y
白煙防止対策が必要な地域において3年、必要	付帯設備費 (減圧ポンプ、 クーリングタワー 等)		2,400万円	送風機動力削減	7 kW (¥16/kWh)	80万円/y
ない地域では7	<b>ランニングコスト</b>			回収熱外部供給 冷却水戻水の一部 (60℃, 200 t/d) を外部供給	200 t/d (¥280/t)	1,700万円/y
年となり、実用	付帯設備所要動力	16 kW (¥16/kWh)	185万円/y	白煙防止対策コスト 削減 (送風機動力、 空気加熱熱量)	250 kW (¥16/kWh)	2,880万円/y
化における経済						
性は十分にある						
といえる。						

また、工水の価格は国内でも地域により大きな差があり、海外に目を向けると日本より高価格の地域が存在する。そこで、工水コストと水蒸気回収システムのPayback期間の関係を図2-14示す。白煙防止対策ありとの比較ではPayback期間に変化はないが、白煙防止対策なしの場合では国内で最も工水の安い地域と最も高い地域の間でPayback期間として1年程度の差がある。さらに図中に示す通りシンガポー

ルの工水ではPayback期間が国内の最も工水の安い地域と比べPayback期間が2年程度短くなることを確認できた。

廃棄物焼却施設の余熱の利用として、温水の外部供給は古くから行われている。一方で、温水供給の場合、施設付近に供給先がなければいけないという制約が存在する。表に示した通り、コスト増加分の最も大きな割合を占めるのは膜コストであるため、膜コストの低減により温水供給がない場合でもPayback期間の短縮が可能である。図2-15に膜コストとPayback期間の関係性を示す。白煙防止対策・温水供給がない場合でも膜コストを2万円/m<sup>3</sup>に抑えることができればPayback期間を10年とすることが可能である。

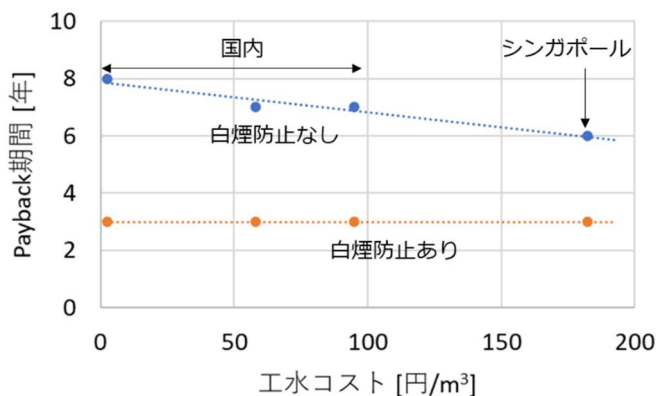


図2-14 payback期間と工水コストの関係

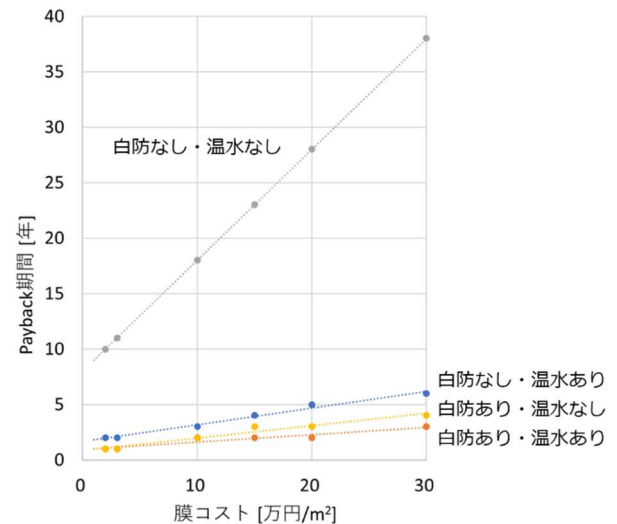


図2-15 payback期間と膜コストの関係

#### 4-3-3 CO<sub>2</sub>評価削減の評価

本プロセスのCO<sub>2</sub>削減効果について処理能力30t/日、水蒸気回収率75%での結果を表に示す。算出項目として上水・工水、電力、温水供給の3項目とした。上水・工水の算出方法はプラント補給水を1日あたり74t削減できることから、年間稼働日数を300日として、上水製造時のCO<sub>2</sub>排出係数0.468kg-CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>から年間削減量を10.4t-CO<sub>2</sub>と算出した。電力の算出は本プロセスの設置によって使用電力が増加するものと、削減されるものについて行った。増加分は付帯設備の出力、削減分は誘因送風機の出力および白煙防止対策出力である（詳細は表2-5参照）。各出力を足し合わせ、年間稼働日数を300日として、実証試験施設地域の電力CO<sub>2</sub>排出係数0.518 kg-CO<sub>2</sub>/kWhから年間削減量を算出した。白煙防止対策なしの場合は年間26.3t-CO<sub>2</sub>の増加となるが、白煙防止対策ありとの比較では年間704.5t-CO<sub>2</sub>の削減となる。温水供給については表2-4で説明した通り冷却水戻水の一部を60℃の温水として外部供給した場合で算出した。供給する冷却水戻水の流量を200t/日とし、25℃の水を60℃までA重油を使用したボイラにて上昇させたと仮定した場合に必要なA重油を算出し、A重油のCO<sub>2</sub>排出係数2.71kg-CO<sub>2</sub>/kgから年間削減量を525t-CO<sub>2</sub>と算出した。以上3項目のCO<sub>2</sub>削減量を足し合わせると、白煙防止対策なしの場合は509.1 t-CO<sub>2</sub>/年、白煙防止対策ありの場合で1,239.9 t-CO<sub>2</sub>/年のCO<sub>2</sub>削減効果がある。同規模の施設は全国に100施設程度あるため、全施設に導入すれば年間50,000～125,000t程度のCO<sub>2</sub>削減となる。

表2-5 CO<sub>2</sub>削減の計算のまとめ

算出項目	上水・工水	電力		温水供給
算出方法	プラント補給水削減 注入水量： 74 t/日→0 t/日	・付設設備の出力 +16 kW ・誘引送風機の出力 -7 kW ・白煙防止対策出力 -250 kW		重油ボイラで昇温する のに必要なA重油量 20→60°C 200 t/日
CO <sub>2</sub> 排出係数	0.468 [kg-CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	0.406 [kg-CO <sub>2</sub> /kWh]		2.71 [kg-CO <sub>2</sub> /kg]
CO <sub>2</sub> 削減量	10.4 [t-CO <sub>2</sub> /年]	白煙防止なし	白煙防止あり	525 [t-CO <sub>2</sub> /年]
		-26.3 [t-CO <sub>2</sub> /年]	704.5 [t-CO <sub>2</sub> /年]	

## 5. 研究目標の達成状況

サブテーマ2では、以下を研究目標として掲げた。

「サブテーマ1で開発したシリカ膜性能に基づき、水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装する。3か月以上のベンチ試験を行ない、運転条件の検討を行い、膜分離ユニットによる水回収率50%を得る条件を明確にする。さらに、その運転に基づき、想定される他の水回収プロセスとの比較を行なう。CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行い、提案プロセスの優位性を明確にする。本提案プロセス展開の可能性の調査を行う。」

整理すると、以下が研究目標である。

- ①水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装すること。
- ②3か月以上のベンチ試験を行なうこと。
- ③膜分離ユニットによる水回収率50%を得る条件を明確にすること。
- ④想定される他の水回収プロセスとの比較を行なうこと。
- ⑤CO<sub>2</sub>削減量および水削減量を実プラント規模においてシミュレーションを行うこと。
- ⑥本提案プロセス展開の可能性の調査を行うこと。

①について本研究は水回収プロセスを設計し、稼働中の廃棄物焼却システムに実装していることから、目標を達成している。

②についてはコロナ禍の影響で実証試験施設への入構が制限されたため、7月と12月の2期、稼働日数として6日間の運転にとどまり、目標の3か月以上を達成できなかった。

③について、6日間の実証試験による水蒸気透過率の平均が $2.3 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa)となり、30t/日の施設における水回収率50%を得る条件は「膜面積550m<sup>2</sup>、凝縮水温度40°C」であった。凝縮水温度を下げるにより膜面積を小さくすることは可能であるが、復水用の冷却水温度を常温より下げる必要があり現実的ではない。以上により目標を達成した。

④については他の水回収プロセスとして、ろ過式集塵器の直後に熱交換器または湿式洗浄機を設置し、排ガスを全量冷却するシステムとの比較を行った。水蒸気回収膜ではほぼ100%水蒸気のみを冷却するため、冷却エンタルピーが少なくすむことから、エネルギー的に優位性が高い。さらに、膜分離を行った水のため、水質も良好であること、白煙防止にも有効であることから、本プロセスは有効であることがわかり、目標を達成した。

⑤について、処理能力30t/日、水蒸気回収率75%においてCO<sub>2</sub>削減量は白煙防止対策なしの場合は501.8 t-CO<sub>2</sub>/年、白煙防止対策ありの場合で1,434.2 t-CO<sub>2</sub>/年のCO<sub>2</sub>削減効果があり、74t/日の水削減

量が見込まれる。以上により目標は達成した。

⑥について、本プロセス展開の可能性は、「少なくとも100以上の対象施設があること」「Payback期間が3～7年と展開可能な年数であること」から展開可能と判断する。以上により目標は達成した。

以上より、サブテーマ2の研究目標は、コロナ禍により一部未達があったものの世界で初めて稼働中の廃棄物燃焼施設において水蒸気回収プロセスに成功したことは、高く評価されるべきあると考える。

## 6. 引用文献

特に記載すべき事項はない。



### Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

#### (1) 誌上発表

##### <査読付き論文>

###### 【サブテーマ1】

1. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Improved performance of organosilica membranes for steam recovery at moderate-to-high temperatures via the use of a hydrothermally stable intermediate layer, *J. Membr. Sci.* 620 (2021) 118895. (IF: 8.742)
2. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Steam recovery via nanoporous and subnanoporous organosilica membranes: The effects of pore structure and operating conditions, *Sep. Purif. Technol.* 275 (2021) 119191. (IF: 7.312)
3. T. Terao, H. Nagasawa, M. Kanezashi, H. Yanagishita, T. Tsuru, Controlled organosilica networks via metal doping for improved dehydration membranes with layered hybrid structures, *Sep. Purif. Technol.* 278 (2021) 119561. (IF: 7.312)
4. N. Moriyama, M. Ike, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Network tailoring of organosilica membranes via aluminum doping to improve the humid-gas separation performance, *RSC adv.* 12 (2022) 5834-5846. (IF: 3.361)

###### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

##### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

##### <その他誌上発表（査読なし）>

###### 【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

###### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

#### (2) 口頭発表（学会等）

###### 【サブテーマ1】

1. 森山教洋, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 中高温における水蒸気回収のためのオルガノシリカ膜の開発, 化学工学会第51回秋季大会, 岩手, 2020年9月
2. 寺尾隆志, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, Layered-hybrid 金属ドーブオルガノシリカ膜を用いたアルコール水溶液脱水, 化学工学会第51回秋季大会, 岩手, 2020年9月
3. N. Moriyama, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, Steam recovery from humid gas via organosilica membranes at moderate-to-high temperature, 12th International Congress on Membrane and Membrane Processes, ロンドン (イギリス), 2020年12月
4. 森山教洋, 池美里, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 中高温における水蒸気/非凝縮性ガス分離のためのオルガノシリカ膜の構造設計, 化学工学会関西大会 2021, オンライン, 2021年12月

###### 【サブテーマ2】

1. 武山彰宏, 山床太一, 都留稔了, 長澤寛規, 水蒸気透過膜を用いた新規な環境配慮型廃棄物処理システムの開発, 第31回廃棄物資源循環学会 研究発表会, オンライン, 2020年9月

2. 武山彰宏, 北川勝, 山床太一, 森山教洋, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 廃棄物焼却排ガスからの水回収技術の開発, 令和3年度廃棄物資源循環学会関東支部 研究発表会, オンライン, 2022年2月

### (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

#### 【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない

#### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない

### (4) マスコミ等への公表・報道等>

#### 【サブテーマ1】

1. 広島FM放送「大窪シゲキの9ジラジ」(2021年8月16日, 水蒸気回収膜の開発に関して10分間程度紹介)
2. Natureダイジェスト, vol. 18, No. 2 (doi : 10.1038/ndigest.2021.210214) に, 水蒸気回収膜のコンセプトが掲載された。

#### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない

### (5) 本研究費の研究成果による受賞

1. オーディエンス賞, 未来博士3分間コンペティション2020
2. Natureダイジェスト動画賞, 未来博士3分間コンペティション2020
3. 中外テクノス動画賞, 未来博士3分間コンペティション2020
4. 学生優秀研究発表賞, 化学工学会関西大会2021

## IV. 英文Abstract

## Development of Novel Environmentally-Friendly Waste Incinerator System Using Steam Recovery Membranes

Principal Investigator: Toshinori TSURU

Institution: Hiroshima University

1-4-1 Kagami-yama, Higashi-Hiroshima 739-8527, JAPAN

Tel: +81-82-42-7714 / Fax: +81-82-424-5494

E-mail: [tsuru@hiroshima-u.ac.jp](mailto:tsuru@hiroshima-u.ac.jp)

Cooperated by: PLANTEC Inc.

[Abstract]

Key Words: Steam recovery, organosilica membrane, waste Incinerator

In Japan, about 80% of general waste is incinerated. General waste contains approximately 50% moisture, which is discharged from the chimney as exhaust gas from incineration, and in furnaces that are not equipped with a boiler to reduce the temperature below 200°C, about twice as much water is sprayed on the waste to reduce the temperature from about 850°C at the outlet of the incinerator to below 200°C.

This study proposes a waste incineration treatment system that recovers and reuses water vapor contained in combustion exhaust gas (process temperature: 150-170°C) using bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) - derived organosilica membranes. The system enables "water production from flue gas," which not only saves and creates water at waste incineration facilities by reusing and recycling water, but also enables effective utilization of energy by recovering the latent heat of condensation of the water vapor.

A new organosilica membrane with excellent hydrothermal stability, BTESE/i-BTESE membrane, which consist of organosilica subnaoporous layer coated on nanoporous organosilica layer, was successfully developed and used for long-term tests of water vapor recovery from simulated exhaust gas. The BTESE/i-BTESE membrane was tested at 150°C under 50 kPa water vapor partial pressure with 40 ppm of HCl for 112 days, and then at 200°C and 50 kPa water vapor partial pressure for 78 days (total of more than 6 months), and it was found that the BTESE/i-BTESE membrane was stable with maintaining high steam permeance of  $2 \times 10^{-6}$  mol/(m<sup>2</sup> s Pa) with high N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O selectivity over 200, which are beyond the target values.

A water recovery process was designed based on the silica membrane performance developed in sub-theme 1. A membrane separation unit was fabricated and implemented in a plant currently in operation, and bench tests were conducted. In addition, we will compare the proposed process with other possible water recovery processes, evaluate its economic feasibility, and simulate CO<sub>2</sub> and water reductions in an actual plant scale to clarify the superiority of the proposed process.