課題番号:1G-2202

研究課題名:バネの隙間を利用した超高速ホウ素除去技術の開発

研究代表者名:保科 宏行(国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構)

体系的番号: JPMEERF20221G02

重点課題:【重点課題④】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用

研究実施期間:2022年度~2024年度

【研究体制】

サブテーマ1

保科宏行、瀬古典明、植木悠二、大道正明(国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構)

サブテーマ2

物部長順、内村泰造(株式会社 モノベエンジニアリング)

サブテーマ3

宮外清貴、中野正憲(倉敷繊維加工 株式会社)

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究背景】

ホウ素を過剰に摂取すると人体に悪影響を及ぼすことから、 水質汚濁防止法により、公共用水域への排水が10 mg/L以下に規制されている

課題

既存技術でホウ素を除去するには、大規模なインフラ整備と高額なランニングコストが必要
→ 効率的にホウ素を除去可能な技術が無い

現状

対応が困難な特定業種(旅館業、電気めっき業等)については、暫定基準が適用されている

既存ホウ素除去技術における課題

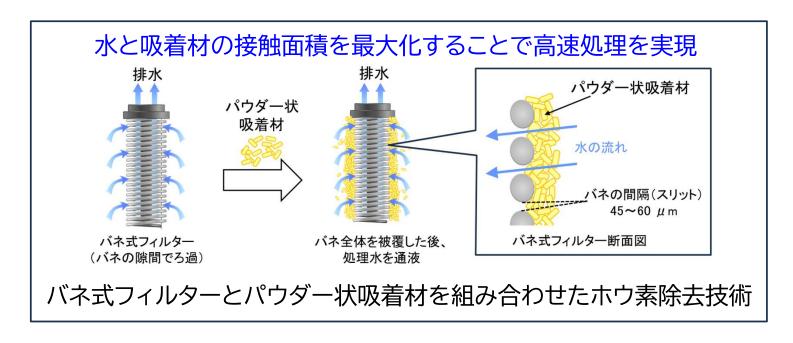
- ① 大量の産業廃棄物が発生
- ② 複数の煩雑な処理工程
- ③ 大規模な処理設備設置面積(敷地)が必要

長年にわたり、新たなホウ素除去技術の開発が求められている

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究開発目的】

① 本研究では、バネ式フィルターとパウダー状吸着材の各々の特長を相補的に組み合わせることで、超高速でホウ素を吸着除去可能な技術を開発することを目的とする。これにより、 貯水設備等の小型化が実現し、設置面積の問題改善を図ることができる。



② 本研究では、開発する一連のホウ素処理装置により、使用済吸着材や洗浄廃液等に起因する 産業廃棄物を大幅に抑制可能な、<mark>環境負荷と処理コストの低減</mark>を可能にする技術の開発を 目指す。

本研究の目的は、ホウ素の超高速処理及び廃棄物の発生抑制を同時に実現する 新しい除去技術を構築し、将来の環境保全に貢献することである

1. 研究背景、研究開発目的及び研究目標

【研究目標(全体目標)】

本研究では、パウダー状グラフト吸着材とバネ式フィルターとを効果的に融合させ、1時間あたりに吸着材体積の5,000倍の通水速度で排水中のホウ素を吸着除去可能な新しい除去処理技術を開発する。具体的には、1日あたり10トンの水を処理可能なプロトタイプの装置(幅2 m×奥行3 m)を試作して実証試験を行い、上記目標をクリア可能なホウ素除去処理システムを構築するとともに、ホウ素の排水基準値である10 mg/L以下まで吸着除去することを実現し、このときの処理コストを既存技術よりも安価な400円/トン以下を目指す。

- ▶ バネ式フィルターとパウダー状吸着材とを効果的に融合させ、1時間あたり吸着材体積の5,000倍(空間速度:SV 5,000 h⁻¹)以上の超高速ホウ素除去処理が可能な新技術を開発する。
- ▶ 1日あたり10トンの水を処理可能なホウ素処理装置を製作して実証試験を行い、誰にでも簡単に操作ができるホウ素除去処理システムを構築する。
- ➤ ホウ素濃度20 mg/Lの廃水を、排水基準値(10 mg/L)以下まで除去処理 する際の処理コストを既存技術より安価な400円/トン以下まで低減する。

2. 研究目標の進捗状況 (1)進捗状況に対する自己評価(サブテーマ1)

サブテーマ1:パウダー状グラフト吸着材の開発

【サブテーマ1の研究目標】

放射線グラフト重合技術を活用し、セルロースパウダー基材にホウ素吸着に有効なグルカミン基を吸着基として導入した吸着材を合成し、吸着材1 g あたり10 mg以上のホウ素を吸着可能な吸着材の合成条件を確立するとともに、吸着材を100回以上繰り返し使用可能な溶離条件を決定する。

【令和4年度研究計画】

吸着材合成条件を最適化し、吸着材1 g あたり10 mg以上のホウ素を吸着可能なパウダー状グラフト吸着材を開発する。

【令和5年度研究計画】

吸着したホウ素を吸着材から効率的に溶離するための条件を最適化するとともに、吸着材の繰り返し使用による吸着性能への影響を明らかにし、100回以上の再利用を実現する。

【令和6年度研究計画】

サブテーマ2で製作するホウ素処理装置を用いて、実廃水を用いたホウ素除去実 証試験をモノベエンジと共に実施する。

【自己評価】 計画通り進展している

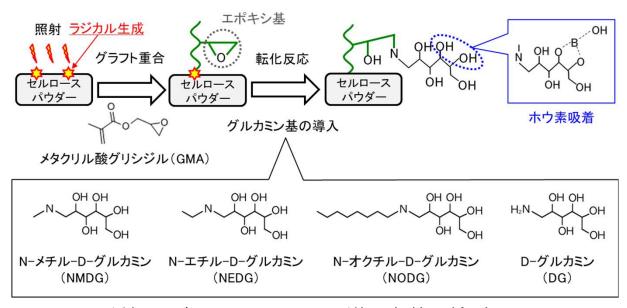
(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ1)

サブテーマ1:パウダー状グラフト吸着材の開発

【具体的な理由・根拠】① ホウ素吸着に最適な吸着基の選定に関して

ホウ素吸着に最適な吸着基を探索するため、構造の異なる4種類のグルカミン誘導体を放射線グラフト重合により導入した吸着材を用いてホウ素吸着特性を評価した結果、<u>最も吸</u>着効果の高い最適吸着基としてN-メチル-D-グルカミンンを選定した。

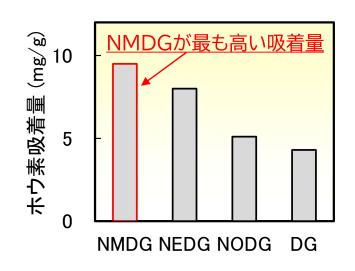
放射線グラフト重合による吸着材の合成



4種類のグルカミンについて導入条件を検討

ホウ素吸着性能評価

10 mg/Lのホウ素溶液に4種類の吸着材を浸漬して吸着性能を評価



短時間で効率的に導入が可能で、最も高いホウ素吸着量を有するNMDGを吸着基として選定

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ1)

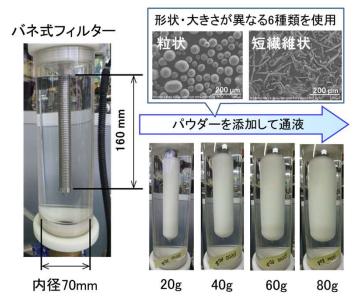
サブテーマ1:パウダー状グラフト吸着材の開発

【具体的な理由・根拠】② 最適なセルロースパウダー基材の選定に関して

形状や大きさが異なるセルロースパウダーを用いて、バネフィルターに被覆(プリコート)させて通液する際の圧力損失を評価した結果と、吸着材を合成する際の反応効率及び吸着特性の評価結果から、<u>最適なセルロースパウダー基材を選定した。</u>

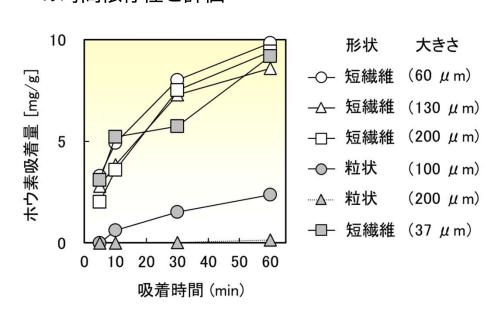
通水試験

パウダーを添加して、10 L/minで通液した際、 圧力損失が0.1 MPa以下となる基材を選定



ホウ素吸着試験

10 mg/Lのホウ素溶液に吸着材を浸漬して吸着量の時間依存性を評価



通液する際の通液不良を抑制し、吸着量が高い、短繊維状の37μmのパウダーを基材に選定

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ1)

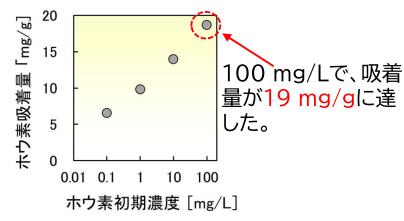
サブテーマ1:パウダー状グラフト吸着材の開発

【具体的な理由・根拠】<u>③ 吸着材1 gあたり10 mgのホウ素を吸着可能な吸着材の合成に関して</u>

ホウ素濃度依存性評価を行い、<u>吸着量は最大で吸着材1gあたり19mgだった。</u>また、吸着材の繰り返し利用の検討を行い、50回の繰り返しにおいても吸着量の低下は認められなかった。

ホウ素濃度依存性評価

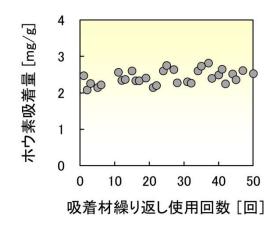
0.01 ~100 mg/Lのホウ素溶液に吸着 材を96 時間浸漬して吸着量を評価



吸着基・基材・合成条件を最適化することで目標の 10 mg/gのホウ素吸着が可能な吸着材を合成した。

繰り返し吸着試験

10 mg/Lのホウ素溶液を用いた吸着と、1 M 塩酸によるホウ素の溶離を繰り返した際のホウ素吸着量を評価



50回の繰り返し吸着において初期の吸着量を保持

【目標達成の見通し】

研究は計画どおり順調に進捗しており、吸着材耐久試験回数100回を達成できる見込みである。また、サブテーマ2と共同で実施しているホウ素処理装置を用いた評価試験においても、すでに実廃水を用いた評価に着手しており、目標を達成できる見込みである。

2. 研究目標の進捗状況 (1)進捗状況に対する自己評価(サブテーマ2)

サブテーマ2:バネ式フィルターを用いたホウ素処理装置の開発

【サブテーマ2の研究目標】

1時間あたり吸着材体積の5,000 倍以上の通液処理(SV 5,000 h⁻¹)が可能な、ホウ素処理装置を製作する。また、吸着工程と溶離工程(再生処理)を連続的に稼働可能な装置を開発する。最終的には、10トン/日の水処理が可能なプロトタイプ機を製作して実証試験を行う。

【令和4年度研究計画】

- ○最適なバネ仕様を決定し、1トン/日の水処理が可能なホウ素処理装置(試作機)を製作する。
- ○装置を用いた評価を進め、最適な吸着材添加量と通水速度を決定する。
- ○1度に10 g以上のパウダー吸着材を合成可能な薬液循環型合成装置(試作機)を製作する。

【令和5年度研究計画】

- ○1日に10トンの水処理が可能なホウ素処理装置(プロトタイプ機)を製作する。
- ○溶離液の繰り返し使用について検討を行い、最適化する。
- ○1度の反応で1 kg のパウダー状吸着材を合成可能な薬液循環型合成装置を製作する。

【令和6年度研究計画】

- ○量研と共に実廃水を用いた実証試験を行う。
- ○20 mg/Lの排水10トンを、排水基準値(10 mg/L)以下まで除去処理する際の処理コスト を400円/トン以下に低減する。

【自己評価】 計画通り進展している

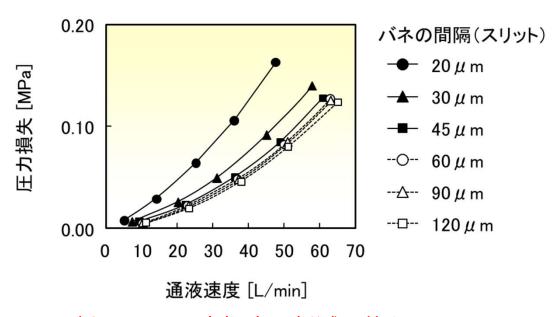
(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ2)

サブテーマ2:バネ式フィルターを用いたホウ素処理装置の開発

【具体的な理由・根拠】 ①最適なバネ仕様の決定と、ホウ素処理装置(試作機)の製作に関して 通液速度と圧力損失の相関性から、バネの長さ及び間隔を最適化したバネ式フィルターを 用いて、1トン/日の水処理が可能なホウ素処理装置(試作機)の仕様を決定し、製作した。

バネ式フィルターの仕様検討

バネ間隔が及ぼす圧力損失への影響を評価



バネ間隔は圧力損失を低減可能な 45μm以上に決定

ホウ素処理装置の製作(試作機)



1日に1トンの水処理が可能で、吸着と溶離を連続的に運転可能な装置を製作

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ2)

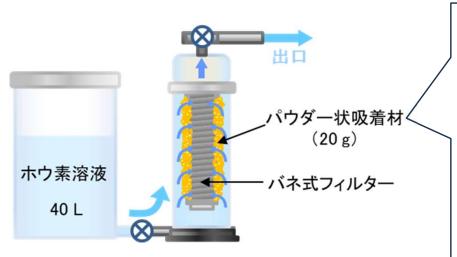
サブテーマ2:バネ式フィルターを用いたホウ素処理装置の開発

【具体的な理由・根拠 】 ② SV 5,000 h-1でのホウ素処理に関して

ホウ素処理装置を用いた吸着試験を行い、<u>1時間あたり吸着材体積の5,000倍</u> (空間速度:SV 5,000 h⁻¹)の通液速度でもホウ素を完全に除去できた。

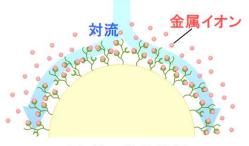
空間速度(SV:Space Velocity):1時間あたり吸着材体積の何倍量を通液するかの指標

ホウ素処理装置を用いた評価試験方法



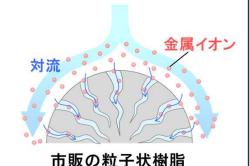
通液後の、出口のホウ素濃度を測定して 性能を評価

通液試験におけるパウダー状吸着材の特長



パウダー状吸着材 †流により効果的に金属イオ

対流により効果的に金属イオンと 吸着基が接触(<mark>吸着速度が速い</mark>)



細孔内部は拡散移動のため吸着速度が遅い

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ2)

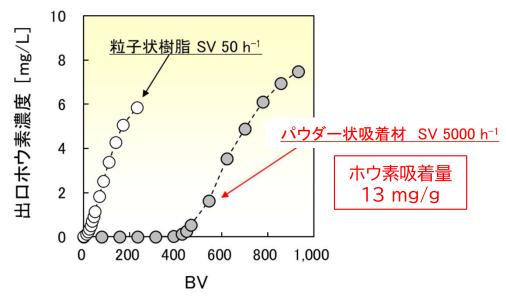
サブテーマ2:バネ式フィルターを用いたホウ素処理装置の開発

(つづき)

【具体的な理由・根拠 】 ② <u>SV 5,000 h⁻¹でのホウ素処理に関して</u> ホウ素処理装置を用いた吸着試験を行い、<u>1時間あたり吸着材体積の5,000倍</u> (SV 5,000 h⁻¹)の通液速度でもホウ素を完全に除去できた。

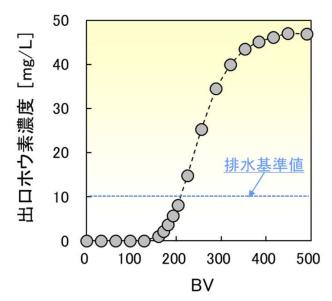
通液倍率(BV:Bed Volume):吸着材体積に対して何倍量通水したかの指標

1. 試験条件 SV 5,000 h⁻¹、ホウ素 10 mg/L



樹脂の100倍の速さでも、 ホウ素濃度を0まで低減可能

2. 試験条件 SV 2,000 h⁻¹、ホウ素 50 mg/L



吸着材体積の200倍量のホウ素溶液 (50 mg/L)を排水基準値以下まで低減

高速(SV 5,000 h⁻¹)、高容量(13 mg/g)での処理を実現

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ2)

サブテーマ2:バネ式フィルターを用いたホウ素処理装置の開発

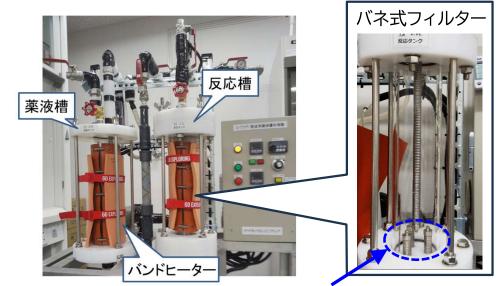
(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ2)

サブテーマ2:バネ式フィルターを用いたホウ素処理装置の開発

【具体的な理由・根拠】④ 薬液循環型合成装置の製作に関して

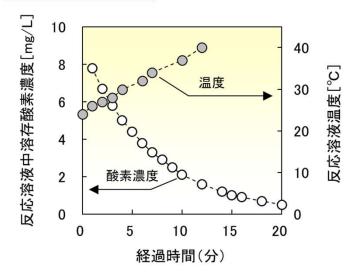
サブテーマ1における吸着材合成条件の検討結果を反映させて、1度に10 g以上のパウダー 状吸着材を合成可能な薬液循環型合成装置(試作機)を製作した。

薬液循環型合成装置の製作



かえしのバネでパウダーの 流出を抑制(回収率を向上)

合成装置の特性



20分間の窒素バブリングで溶存酸素を0.5 mg/L以下まで低減(ラジカルの失活を抑制し、グラフト重合の効率を向上)

【目標達成の見通し】

令和5年度中に製作するホウ素処理装置及び薬液循環型合成装置の仕様について検討を進めており、計画通り装置の製作を遂行できると思われる。また、実証試験に向けた装置の設置候補場所を選定し、試験を行うための承諾と秘密保持契約を締結しており、目標を達成できる見込みである。

2. 研究目標の進捗状況 (1)進捗状況に対する自己評価(サブテーマ3)

サブテーマ3:パウダー状グラフト吸着材の量産化技術の開発

【サブテーマ3の研究目標】

社会実装を進めるうえで不可欠なパウダー状吸着材の量産化条件を最適化し、1度の反応で1kg のパウダー状吸着材を、30,000円/kg以下のコストで合成できる技術を確立する。

【令和4年度研究計画】

薬液循環型合成装置を用いて、パウダー状吸着材の合成条件を検討し、最適化を図る。得られた結果をフィードバックさせて、令和5年度に製作する大型合成装置の設計に反映させる。

【令和5年度研究計画】

令和5年度に製作する合成装置を用いてパウダー状吸着材の合成条件を検討し、セルロースパウダー基材に均一に吸着基を導入可能な大量合成技術を確立する。

【令和6年度研究計画】

大量合成条件を最適化し、パウダー状吸着材の合成コスト30,000円/kg以下を目指す。また、ホウ素処理の実証試験で使用する吸着材を合成装置を用いて量産する。

【自己評価】 計画通り進展している

(2)自己評価に対する具体的な理由・根拠と目標達成の見通し(サブテーマ3)

サブテーマ3:パウダー状グラフト吸着材の量産化技術の開発

【具体的な理由・根拠】パウダー状吸着材の合成に関して

合成装置を用いたグラフト重合の検討を進め、グラフト率200%のパウダー状グラフト重合材が得られる合成条件を決定し、1度の反応で300gのパウダー状吸着材の合成に成功した。

合成装置を用いた吸着材の合成

グラフト重合条件の検討

・線量

・モノマー濃度 ・固液比

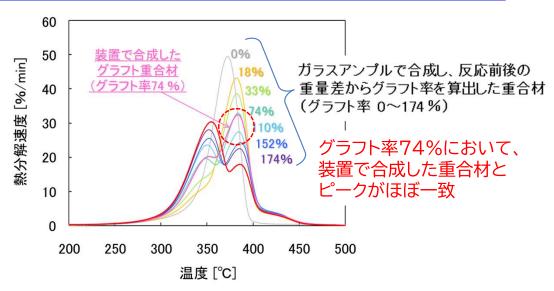
・反応温度 ・反応時間 など

50 kGy、モノマー(GMA)濃度 5%、50℃ 30分の条件でグラフト率 220%を達成

グラフト率 [%] = $(W_1 - W_0) / W_0 \times 100$ W_0 、 W_1 は反応前後の基材重量

10%NMDG、80℃、30分でグルカミン基を 導入し、300 gのパウダー状吸着材を合成

熱重量示差熱分析装置を用いたグラフト率評価法の検討



熱重量示差熱分析によるグラフト率算出法を確立

【目標達成の見通し】

これまでの検討結果から得られた成果と抽出した課題を、令和5年度に製作する装置の仕様に反映させることで、さらに高効率でパウダー状吸着材を合成できる見込みがあるだけでなく、より汎用性の高い装置の製作が可能であることから、目標を達成できると考えている。

3. 研究成果のアウトカム(環境政策への貢献)

【行政等が活用することが見込まれる成果】

本研究で開発を進めているホウ素処理技術は、粒子状のイオン交換樹脂を用いた既存のホウ素処理技術と比較して、500~1,000倍の通液速度でホウ素を除去できることから、貯水設備を含むホウ素処理に係る設備の小型化が可能となる。そのため、一例として、暫定基準が適用されている温泉旅館等の処理設備設置スペースの確保が困難な業種への設備導入が可能になる。また、本研究開発において提案するホウ素処理装置は、再生処理(ホウ素溶離)による吸着材の繰り返し利用が可能であることから廃棄物の低減に繋がる。また、溶離処理工程で発生する酸性廃水も最小限に抑えることができ、産業廃棄物量の低減に大きく貢献することができる。

【行政等がすでに活用した成果 】

特に記載すべき事項はない。

【誌上発表(査読有り)】

記載すべき事項はない。

【口頭発表(学会等):2件】

- 1) 保科宏行、瀬古典明、繊維学会秋季研究発表会(2022) 「放射線グラフト重合を活用した繊維状金属吸着材の開発」
- 2) 保科宏行、瀬古典明、植木悠二、大道正明、物部長順、内村泰造、宮外清貴、中野正憲、 第27回水環境学会年会(2023)「パウダー吸着材とバネフィルターを融合させたホウ 素除去技術の開発」

【知的財産権:1件】

1)

【国民との科学・技術対話:2件】

- 1) 量子線利活用よろず相談会(主催:ひたちなかテクノセンター、令和4年7月8日、ひたちなかテクノセンター)にてバネ式フィルターの展示とホウ素除去技術に関するパネル展示
- 2) 産業交流展2022(主催:東京都、東京商工会議所等、令和4年10月19日~21日、東京ビッグサイト、来場者3万人)にてバネ式フィルターの展示とホウ素除去技術に関するパネル展示

5. 研究の効率性

研究代表者が所属する研究室に各サブテーマの担当者を協力研究員として受け入れ、各テーマの検討時に得られた結果をタイムリーに共有できたことは、課題解決のために大きな利点となった。また、抽出した問題は、バネフィルターの開発のための共通課題として共有したことで、早期な仕様最適化が図れたと考えている。

特に、各サブテーマにおいて、

- ▶ サブテーマ1:グラフト率の評価法について、経常研究で開発を進めている分析手段の適用により煩雑な解析工程の短縮化を可能にした。
 - また、研究資金の適切な運用による新たな研究補助員の雇用は、長時間の検討を要する吸着材耐久性評価の計画的な遂行につながった。
- ▶ サブテーマ2:中小企業をフォローする千葉県産業振興センターへの情報提供等を依頼したことで、実ニーズの把握と実証試験場の斡旋紹介が可能となり、当初懸念材料であった実証試験場の早期確保が可能となった。
- ▶ サブテーマ3:グラフト重合物の製品化の実績をもとに合成時のノウハウを取り入れたことで早期な条件最適化につながった。

