

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06546

研究課題名(和文)天然由来粒子を用いた資源循環型濾過によるフミン酸の高度分離法の開発

研究課題名(英文)Development of highly separation method of humic acid y resource recycling filtration using naturally derived particles

研究代表者

中倉 英雄 (Nakakura, Hideo)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：10116733

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：炭酸カルシウム粒子からイオン解離したカルシウムイオン添加法によるフミン酸溶液のセラミックス膜濾過は、デッドエンドとクロスフローの両濾過において、フミン酸の高度分離の観点からその有効性が示された。フミン酸を用いて、超音波で攪拌しながら凍結濃縮分離実験を行った結果、未照射では濃縮分離出来ない条件においても綺麗な氷が得られて、本操作は有効であること、そして周波数が低い方が効率が良いことが判明した。フミン酸の粉末活性炭への吸着はFreundlich型に近い挙動を示した。フミン酸にカルシウムイオンを添加した場合、フミン酸の粉末活性炭への吸着量は、カルシウムイオンが存在しない時と比較して5倍程度増加した。

研究成果の概要(英文)：Ceramic membrane filtration of humic acid solution by calcium ion addition method ion-dissociated from calcium carbonate particles was shown to be effective in both dead-end filtration and cross-flow filtration from the view point of highly separation of humic acid. As a result of conducting a freeze concentrated separation experiment with humic acid while agitating with ultrasonic wave, it was found that clean operation was effective even under the condition that it could not concentrate and separate under non irradiation, and that the lower frequency can make the better efficiency of this experiment. Adsorption of humic acid on the powdered activated carbon showed behavior near Freundlich type. In the case of adding calcium ion to humic acid, the amount of humic acid adsorbed on the powdered activated carbon increased about 5 times as compared with the absence of calcium ion.

研究分野：工学

キーワード：フミン酸 炭酸カルシウム粒子 濾過分離 カルシウムイオン 超音波照射 浄水処理 クロスフロー濾過

## 1. 研究開始当初の背景

水道水の原水となる表流水中には、フミン酸やフルボ酸などの溶解性有機物(DOM)が存在する。この溶解性有機物(DOM)が浄水処理過程で塩素と反応することによって、人体に有害なトリハロメタンを生成することが大きな社会問題となっている。このDOMの除去には、通常ポリ塩化アルミニウム(PAC)が用いられている。しかし、近年人間の眼や皮膚への有害性、魚介類など生態毒性や廃棄上の問題が指摘されており、より安全な代替物質への転換が切望される。

我々は最近において、炭酸カルシウム粒子からイオン解離したカルシウムイオンが、フミン酸との錯体を形成することによりフミン酸の凝集・不安定化を促進することを実験により確認している。

これらの背景下において、フミン酸の膜濾過特性、吸着特性、イオン作用による影響やクロスフロー限外濾過特性に及ぼすプロセス操作条件の影響、超音波照射によるフミン質の酸化分解に関しては、定量的研究がほとんど行われていないのが実状である。

## 2. 研究の目的

資源循環型水処理法を目指した新規浄水処理プロセス例として、我々は、竹炭や活性炭濾過ケーキ層が、いわゆる二次ダイナミック膜として、溶解性フミン質の捕捉分離に有効なことをこれまでに明らかにしている。本研究では、さらなる新提案として、天然由来物質の一つである、炭酸カルシウム粒子を応用した濾過分離操作とそれに続く超音波照射技術を組み合わせた資源循環型濾過システムの開発について調査し、フミン酸溶質の超高度分離法の確立を目指した新規浄水処理システムを体系づけることを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究で新規に提案した炭酸カルシウム粒子ボディーフィード濾過・プリコート濾過

併用方式に基づいて、溶解性フミン酸溶液の定圧濾過実験を行い、フミン酸の捕捉性能を調査する。とくに、炭酸カルシウム粒子からイオン解離したカルシウムイオンによるフミン酸の凝集作用を定量化する。次に、セラミック膜面上に形成した濾過ケーキ層を二次ダイナミック膜として、フミン酸溶液のクロスフロー限外濾過実験を行い、膜濾過特性に及ぼすプロセス操作条件の影響を明らかにする。さらに、フミン酸溶質の超高度分離を目的として、超音波照射による液中フミン質の酸化分解実験を行い、フミン質の除去率に及ぼす周波数依存性について検討・考察する。

## 4. 研究成果

(1) 炭酸カルシウム粒子を用いて、ボディーフィード濾過(BF)方式により、フミン酸溶液のデッドエンド定圧限外濾過実験を行った。炭酸カルシウム粒子添加濃度 $C_{Ca}$ の増加とともにフミン酸阻止率 $R$ 値は、順次増大した。ここで、 $R = (1 - s_f/s_0)$ 、 $s_f$ および $s_0$ は、濾液および原液中のフミン酸質量分率を表す。特に $C_{Ca}$ が6000ppmの場合、 $R$ 値が0.95以上と極めて高いフミン酸阻止率が得られた。これは、炭酸カルシウムからイオン解離した $Ca^{2+}$ イオンがフミン酸との錯体形成による、フミン酸の凝集・不安定化に起因すると考えられる。次に、BF方式によって形成した濾過ケーキ層に、新たにフミン酸溶液を定圧透過実験した(プリコート濾過(PF))。BF方式に比べて $R$ 値はやや劣るものの、 $R = 0.6$ 程度の比較的高い値が得られた。炭酸カルシウム粒子の資源循環型再利用の可能性が示された。

高性能分散機を用いて、炭酸カルシウムからイオン解離したカルシウムイオン添加法によりフミン酸溶液のクロスフロー膜濾過実験を行った。膜細孔径が $0.1\mu m$ のN1セラミック膜(非対称性構造)を使用して、濾過圧力 150kPa、クロスフロー速度  $0.024m/s$  の条件下において、フミン酸阻止率  $R$  は、カ

ルシウムイオン添加濃度  $C_{ca}$  の増加とともに順次増大した。とくに、 $C_{ca}$  値が 6000ppm の場合、 $R$  値が最大 0.97 と極めて高い値が得られた。これは、粒度分布測定結果との比較から、カルシウムイオンとフミン酸溶質中のカルボキシル基との錯体形成によるフミン酸の凝集化に起因することが明らかとなった。

(2) 天然水中の溶存有機物の大半を占める腐食物質の 1 つのフミン酸を用いて、超音波のキャピテーション作用から生じる衝撃波で攪拌しながら凍結濃縮分離実験を行った。未照射の場合濃縮分離出来ない条件でも周波数 20、200 kHz 共に超音波を照射すると綺麗な氷が得られて、本操作は有効であることが分かった。また、濃縮分離効率は 20 kHz > 200 kHz であり、周波数が低い方が効率が良くなった。これは、振動数が高くなると音の半周期に行われる気泡の膨張収縮の幅が小さくなり、キャピテーション作用が起こり難くなるためと考えられる。さらに、フミン酸を用いて、超音波で攪拌しながら凍結濃縮分離実験を行った。その結果、未照射では濃縮分離出来ない条件においても綺麗な氷が得られて、本操作は有効であること、そして周波数が低い方が効率が良いことが判明した。

(3) フミン酸の粉末活性炭への吸着量の測定は、以下に従った。所定濃度に調製したフミン酸水溶液に活性炭を加え 25 で 32 時間振盪させた。混合液中から活性炭粒子を分離し、濾液濃度を分光光度計により測定し、フミン酸の吸着量を算出した。フミン酸の活性炭への吸着は Freundlich 型に近い挙動を示した。フミン酸にカルシウムイオンを添加した場合、フミン酸の活性炭への吸着量はカルシウムイオンが存在しない場合と比較して 5 倍程度増加した。これは、フミン酸がカルシウムイオンと錯体を形成することに起因すると考えられる。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

川崎 健二、松田 昂大、超音波照射を利用した凍結濃縮分離に及ぼす周波数の影響、濾過分離シンポジウム'15、査読有、2015、pp.64-68

[学会発表](計 9 件)

渡辺 智亮、中倉 英雄、小淵 茂寿、川崎 健二、カルシウムイオン添加法を応用した円筒型セラミックス膜によるフミン酸溶液の膜濾過特性、化学工学会第 49 回秋季大会、2017、BG116

三上 洪作、川崎 健二、中倉 英雄、溶存酸素濃度が超音波照射を利用した凍結濃縮分離効率に及ぼす影響、第 19 回化学工学会学生発表会、2017、J18

時任 達朗、中倉 英雄、小淵 茂寿、川崎 健二、円筒型セラミックス膜によるカルシウムイオン添加法を応用したフミン酸溶液の膜濾過特性、化学工学第 82 年会、2017、PD350

渡辺 智亮、中倉 英雄、貝出 絢、佐伯 隆、カルシウムイオン添加法を応用したフミン酸溶液のセラミックス濾過特性、化学工学会第 48 回秋季大会、2016、B121 化学工学

時任 達朗、渡辺 智亮、柳 了介、中倉 英雄、炭酸カルシウム粒子を応用したフミン酸溶液のクロスフローセラミックス膜濾過特性、化学工学会第 81 年会、2016、ZAA324、

佐藤 拓馬、渡辺 智亮、中倉 英雄、小淵 茂寿、川崎 健二、炭酸カルシウム粒子からイオン解離したカルシウムイオンを応用したフミン酸溶液のセラミックス膜濾過、化学工学会第 81 年会、2016、ZAA320、

那須 勇汰、川崎 健二、中倉 英雄、超音波照射を用いた凍結濃縮分離 - 溶存酸素濃度の影響 -、化学工学会第 81 年会、2016、ZAA316、

時任 達朗、小淵 茂寿、中倉 英雄、高性能分散機を用いた炭酸カルシウム粒子攪拌法によるフミン酸溶液のクロスフローセラミックス膜濾過、化学工学中国四国支部大会、2015、C12、

時任 達朗、中野 達也、中倉 英雄、  
炭酸カルシウム粒子を応用したフミン  
酸溶液のクロスフローセラミックス膜  
濾過、第 52 回化学関連支部合同九州大  
会、2015、CE-1-0003、

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中倉 英雄 (NAKAKURA, Hideo)  
山口大学・大学院創成科学研究科・教授  
研究者番号：10116733

### (2) 研究分担者

小淵 茂寿 (KOBUCHI Sigesato)  
山口大学・大学院創成科学研究科・准教授  
研究者番号：30225560

川崎 健二 (KAWASAKI Kenji)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：30152945

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

### (4) 研究協力者

( )