

セラミック膜を用いた新規汚水処理法 (油水分離および重金属除去)の開発

新潟大学 工学部工学科
化学システム工学プログラム
准教授 狩野 直樹

2024年9月24日

はじめに

近年、世界的に油田・ガス田で発生する汚染水は、4千万 m³/日以上に達すると言われており、このような**油田随伴水が排水処理施設に流入すると、設備の閉塞や悪臭の発生、処理水質の低下の要因となる等の社会問題が発生している¹⁾**。

最近では、アメリカ合衆国を中心にスチームを利用したオイルシェル、オイルサンドから油を採掘する方法が開発され、それに伴う廃水が発生するが、その量は年々増加して社会問題を引き起こしている。国内でも洗車ステーションやガソリンスタンド等から発生する廃水において同様の問題がある。

このような廃水には、油分や塩分、種々の有機物・無機物、有害な重金属等が含まれている。すなわち、**油分と水分を適切に分離しながら重金属を除去する技術が求められる。**

1) 長澤, 膜(MEMBRANE), 45(1), 35-40 (2020)

汚水・排水に含まれる重金属の処理方法として、イオン交換、膜処理法をはじめ、活性炭等の吸着剤を用いて、重金属を吸着して除去する手法がある。重金属を吸着除去しうるが、吸着剤による油水分離に係る着目はない。

(Sharma et al., 2017; Pal et al., 2017; Keshtkar et al., 2013)。

一方、水と油が混合している廃水进行处理する際、油水分離膜に関しては、例えば、アルミナ粉末を高濃度で分散させたポリスルホンを相分離法で膜化し、焼成して得た細孔を有するアルミナマイクロシート膜が提案されている。油分によるファウリング抑制等の課題があるうえ、重金属の除去に係る着目はない。

(長澤, 膜(MEMBRANE), 45(1), 35-40 (2020), Ahmadun et al., Journal of Hazardous Material, 170 (2009) 530-551)。

金属含有の水と油が混合している廃水を有効的に処理する実用的な方法はない。

有効な1つの方法として、セラミック膜の利用が考えられる。

従来の一般的なセラミック膜：

(チタン TiO_2 , アルミナ (Al_2O_3), シリカ (SiO_2), ジルコニア (ZrO_2))

製造コストが高く、広範な利用が難しい

本研究における開発目標

- 低コストセラミック膜の作製と最適化
- 重金属除去および油水分離性能の評価
- 実際の汚染水に対する除去効率の検証

実験方法：セラミック膜の創製

カオリン (65-95%), ドロマイト (0-30%) および
メチルセルロース(5%)

各原料の重量測定

試料の混合(30 秒)

成形: ディスク (水蒸気; 成形圧力300 kgf/cm²)
立方体 (40% 水分)

乾燥 (110°C, 24h)

焼成 (950-1250°C, 1-5h)

機械的強度と透過フラックスの測定

セラミック膜の選別

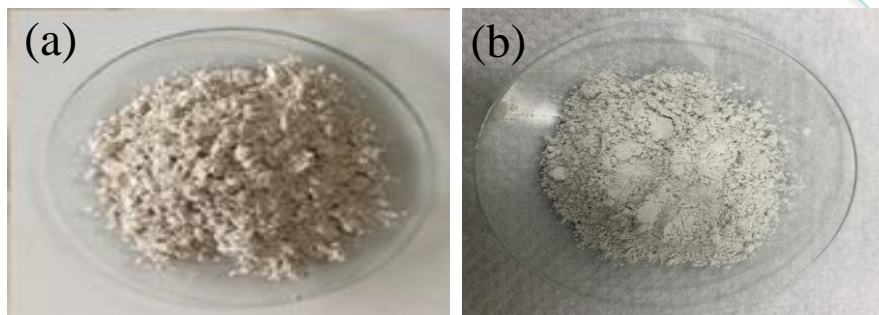


Fig. 1 Kaolin(a) and dolomite(b) from Kusaba Chemical Co., Inc. (Gifu, Japan) and (Ueda, Japan), respectively.

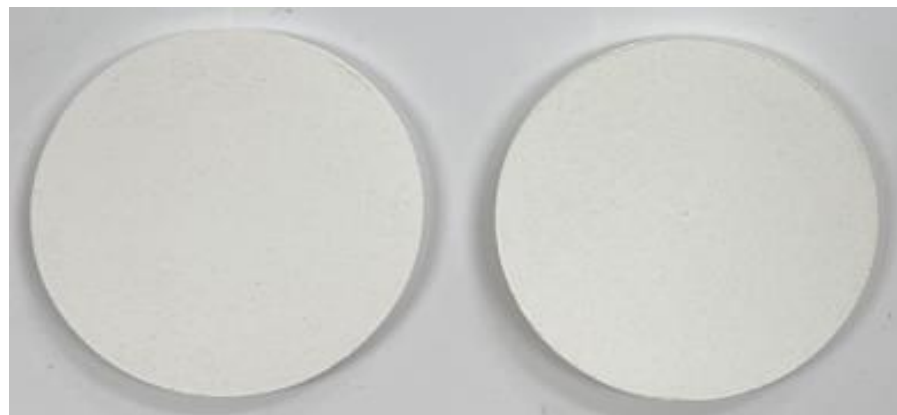


Fig. 2 Disk shaped ceramic membranes (CMs)

実験装置:

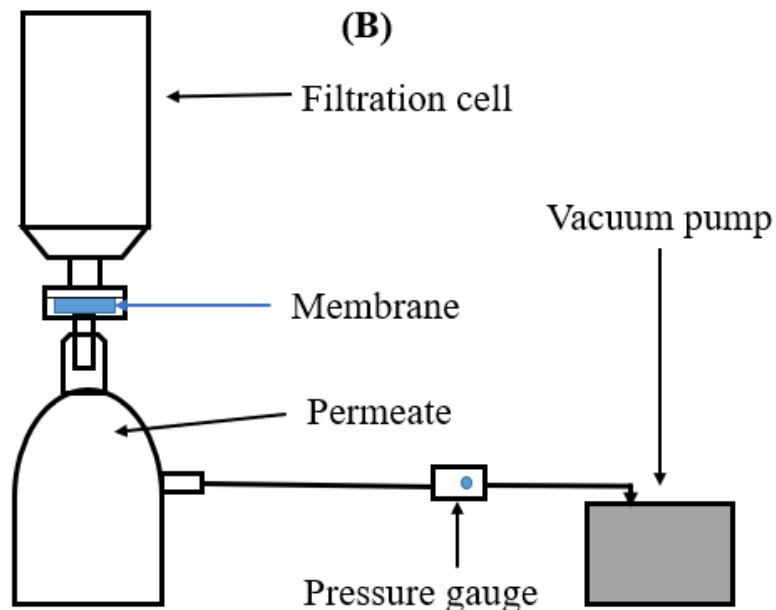
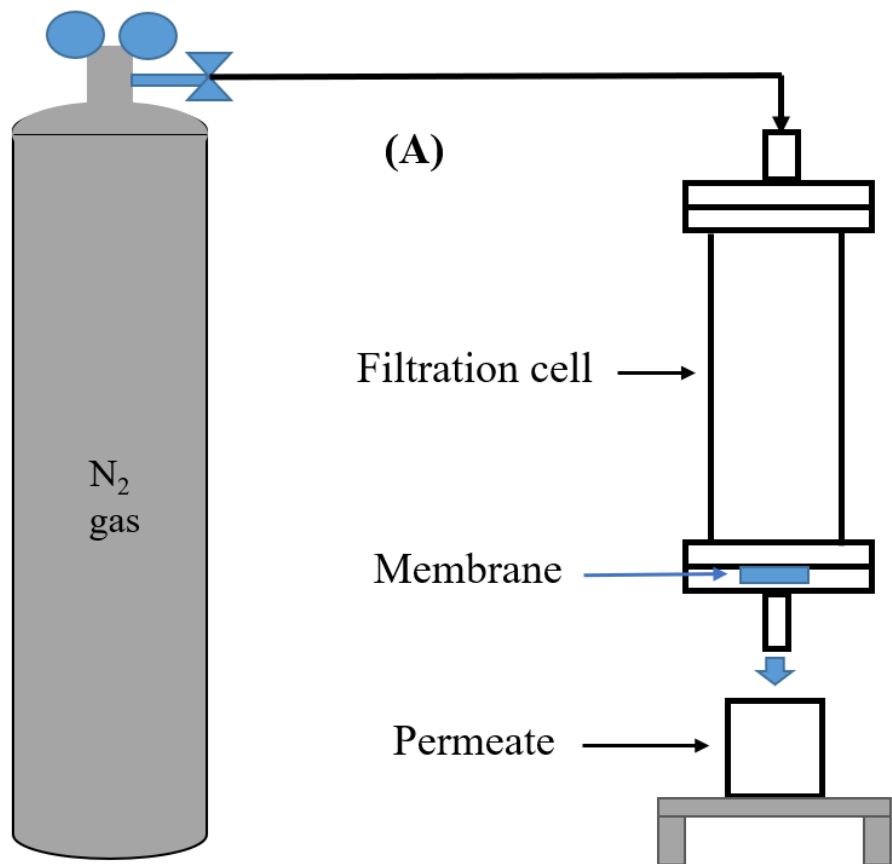


Fig. 3 Schematic diagram of the dead-end cells ((A), (B))

膜の性能評価

- ・ 水の透過流束の測定 ステンレス製の減圧濾過用フィルターホルダー (Advantec KSF-47)に、厚み3mmの無機材料層をセットし、測定対象液を0.015MPa 減圧で通過させる。
- ・ 膜の機械的強度の測定 卓上形精密万能試験機(Shimadzu AGS-X)を用いて、圧着する時に試料が破壊する力を求める。

セラミック膜の特性評価: XRF, SEM-EDS, XRD, TG-DTA

実験結果: 原料 (カオリン, ドロマイト)の特性評価 XRF, SEM

Table 1 Elemental analysis of the kaolin and dolomite

Elements	Wt.%	
	Kaolin	Dolomite
Si	54.12	2.78
Al	38.92	0.66
Ca	0.27	74.05
K	3.94	0.41
Mg	2.28	21.09
Fe	0.47	0.61
Mn	-	0.33
Other	-	0.07

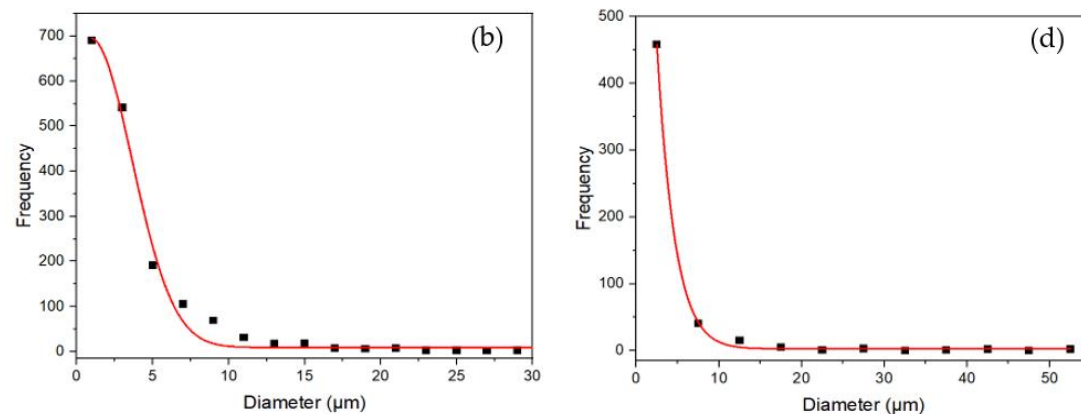
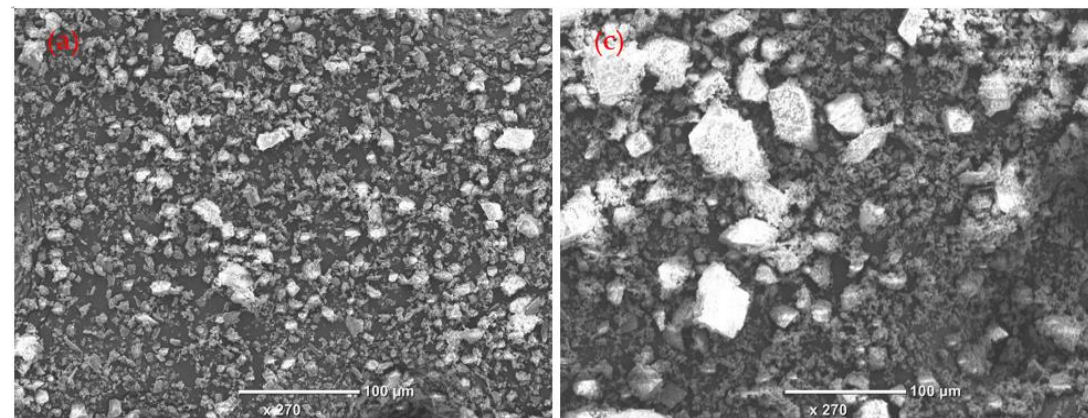


Fig. 4 Morphologies and particle size distribution of the kaolin (a, b) and dolomite (c, d).

- **カオリンの主要成分:**
Al, Si (kaolinite-type minerals).
- **ドロマイトの主要成分:**
Ca, Mg (dolomite minerals, **炭酸塩**)

- **粒子サイズ:** 大部分が15 μm以下(カオリン, ドロマイト両方).

実験結果 (特性評価) : XRD 分析

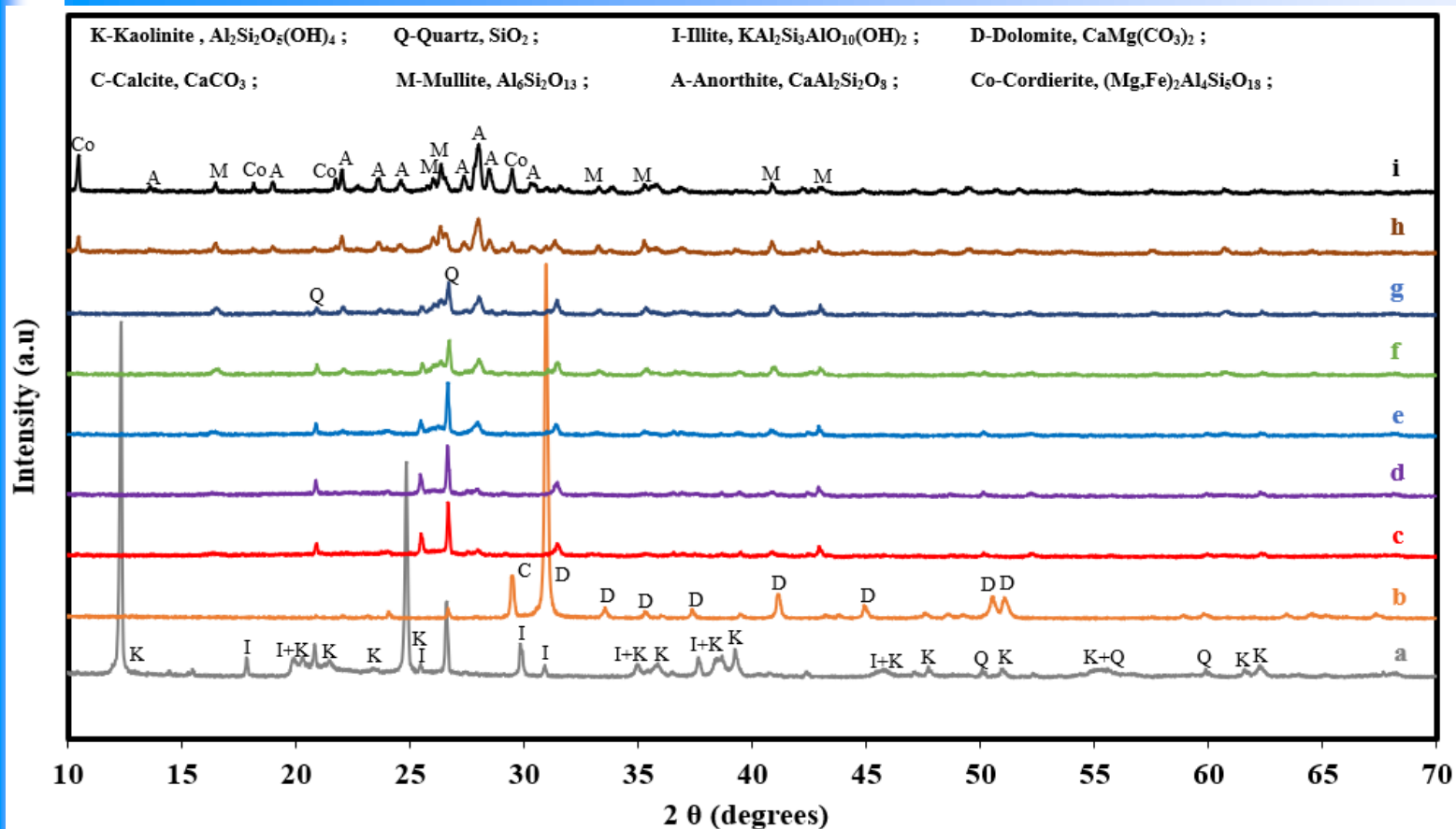
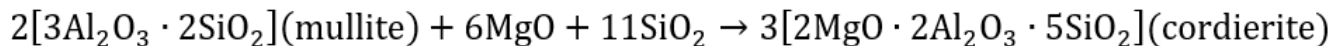
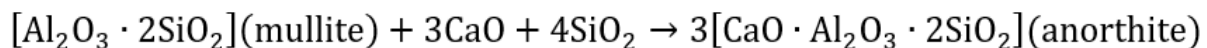


Fig. 5 XRD patterns kaolin (a), dolomite (b) and **K75D20 membranes** sintered at 950°C (c), 1000°C (d), 1050°C (e), 1100°C (f), 1150°C (g), 1200°C (h), and 1250°C (i) for 4h.



- 焼成前の原料 (a), (b)
カオリナイト, 石英, イライト, ドロマイト, カルサイト
- 焼成後の混合試料 (c)-(i)
1150°C以下の焼成: ムライト, 石英が支配的, アノーサイト(一部)
1200°C or 1250°Cの焼成: コーディエライト, アノーサイトが支配的

**K75D20 : カオリン 75%,
ドロマイト 20%,
(メチルセルロース 5%)**

Samadi, A. et al.,
Resources, Conservation and Recycling 2022,
185, doi:10.1016/j.resconrec.2022.106497.

実験結果 (特性評価): TG-DTA 分析

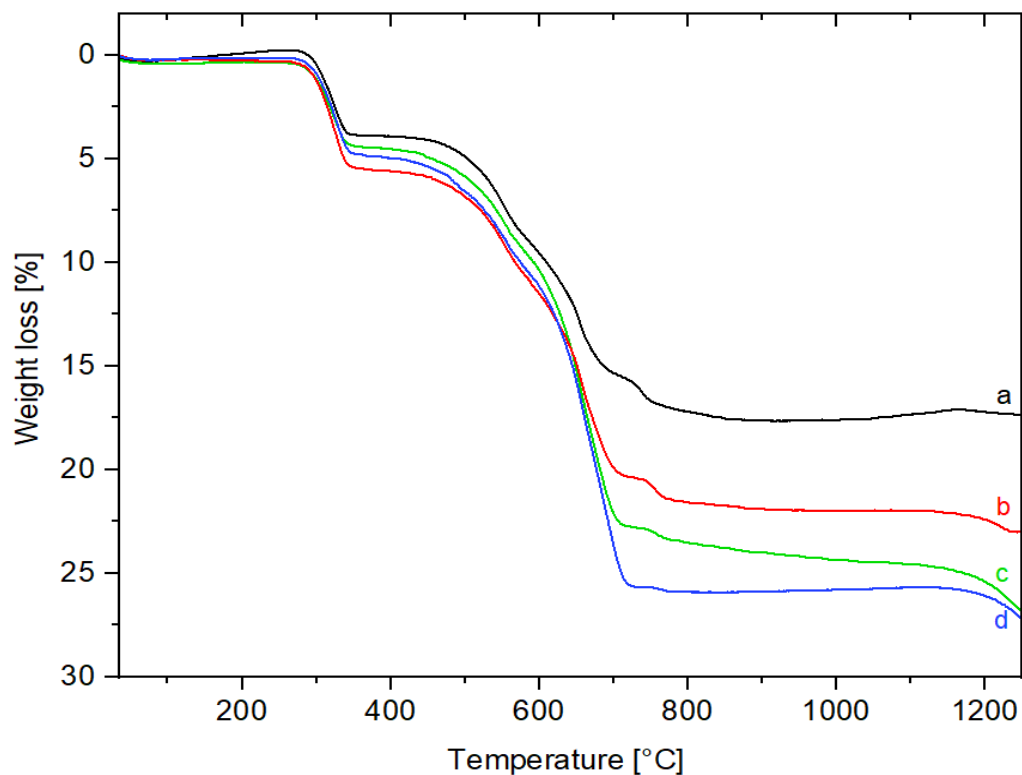


Fig. 6 TG curves for the different compositions (mixed powders), (a:K95D0, b:K85D10, c:K75D20 and d:K65D30).

300 - 400°C: メチルセルロースの燃焼 (発熱ピーク: 326.5°C)

500 - 800°C: カオリンからメタカオリンへの変換, ドロマイトの分解 (吸熱ピーク: 555.2°C, 655.0°C)

1150 - 1250°C: コーディエライト, アノーサイトの生成

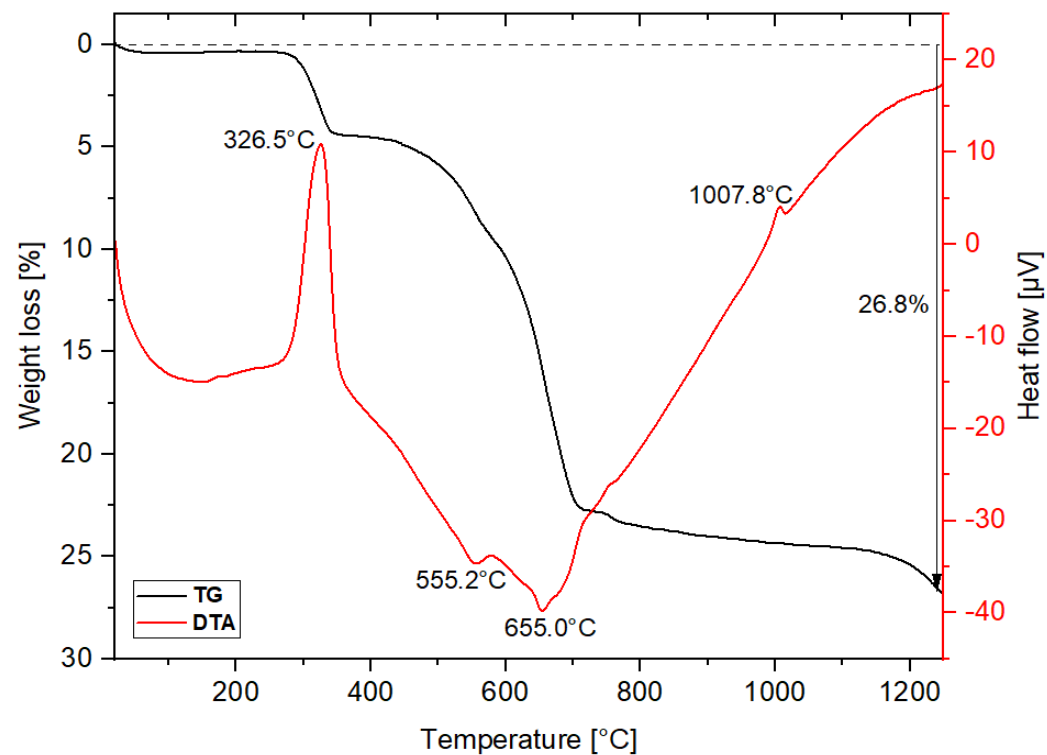
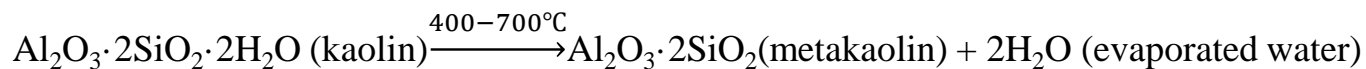


Fig. 7 TG and DTA curves for mixed powder (K75D20).



実験結果 (特性評価) : SEM-EDS 分析

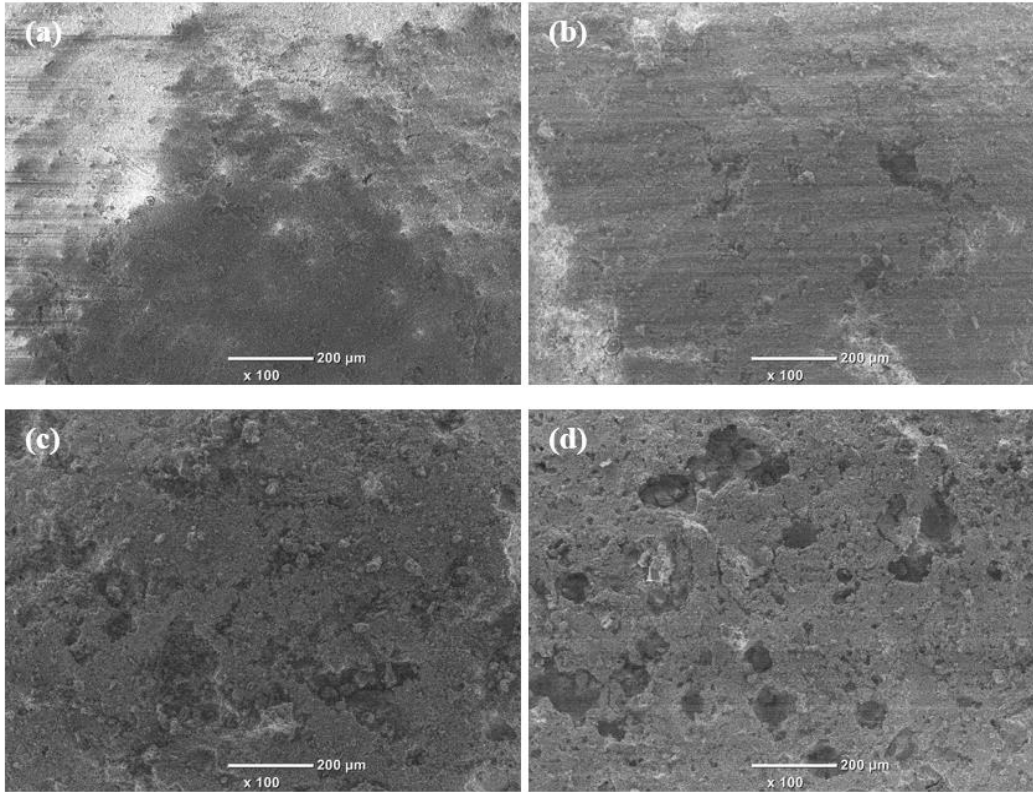


Fig. 8 Morphologies of **K75D20** membranes after sintered at 1100°C (a), 1150°C (b), 1200°C (c), and 1250°C (d) for 4h (100× magnifications).

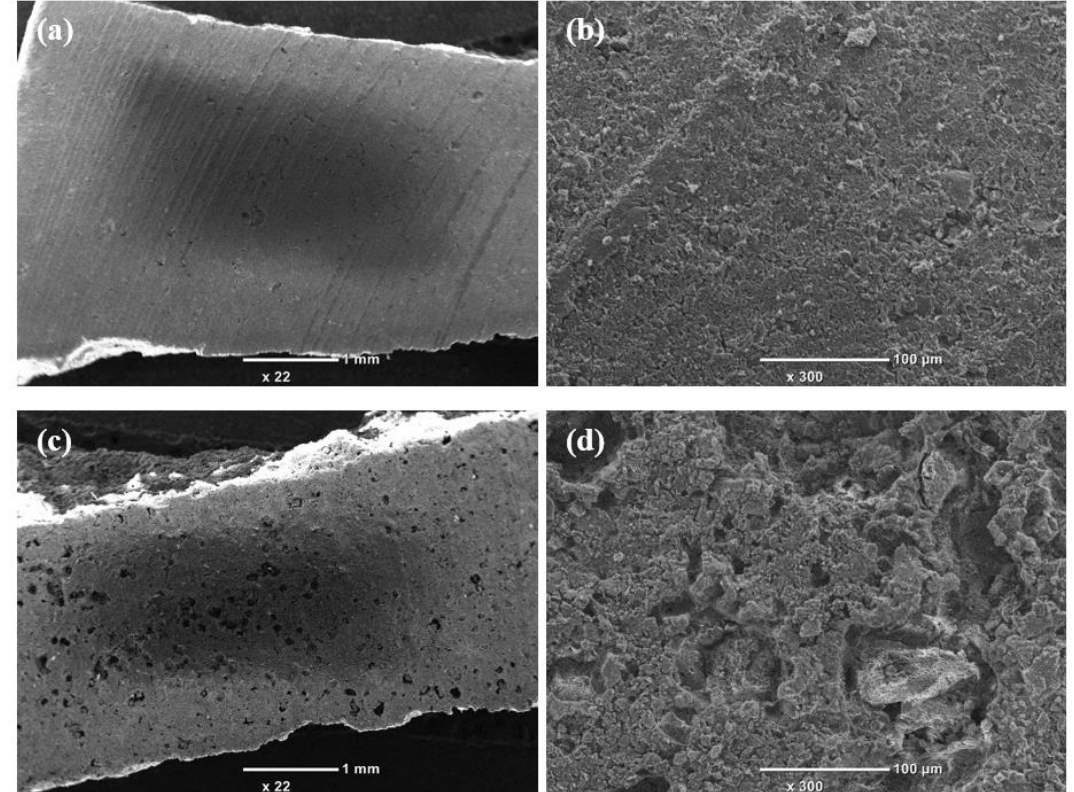


Fig. 9 Morphologies of **K95D0** (a and b) and **K75D20** (c and d) membranes after sintered at 1250°C for 4h (22 and 500× magnifications, respectively).

カオリンとドロマイトとを含む分離フィルタ(K75D20)では、液透過に寄与する空孔が多数見られるが、ドロマイトを含まず、カオリンと結着剤のみからなる分離フィルタ(K95D0)では、ほとんど空孔が認められない。

→ カオリンに対し、ドロマイトを含むことで、**分離フィルタの液透過性に寄与する空孔の形成性が良好となり、得られる分離フィルタの透水性が期待できる**ことがわかる。

実験結果（水の透過流束と機械的強度）

ドロマイト含有率および焼結時間との関係

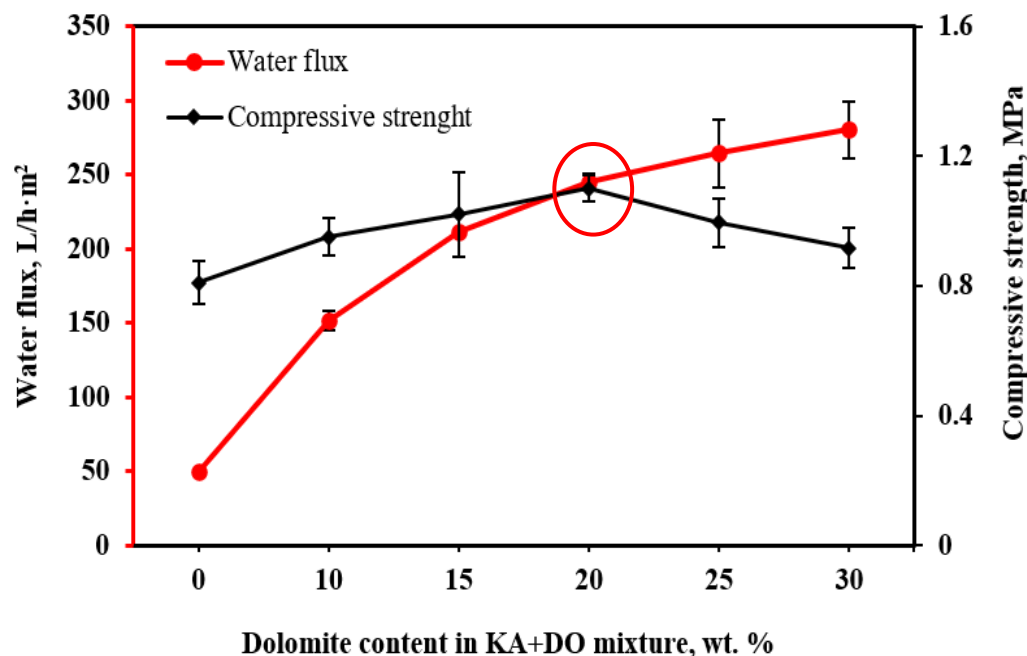


Fig. 10 The effect of the dolomite addition on the water flux and compressive strength of ceramic membranes (sintering temperature, 1000°C; sintering time, 1h).

・水の透過流束 (L/h·m²)

$J = V / A t$ 単位時間あたりに無機材料層を透過する水の量を測定する

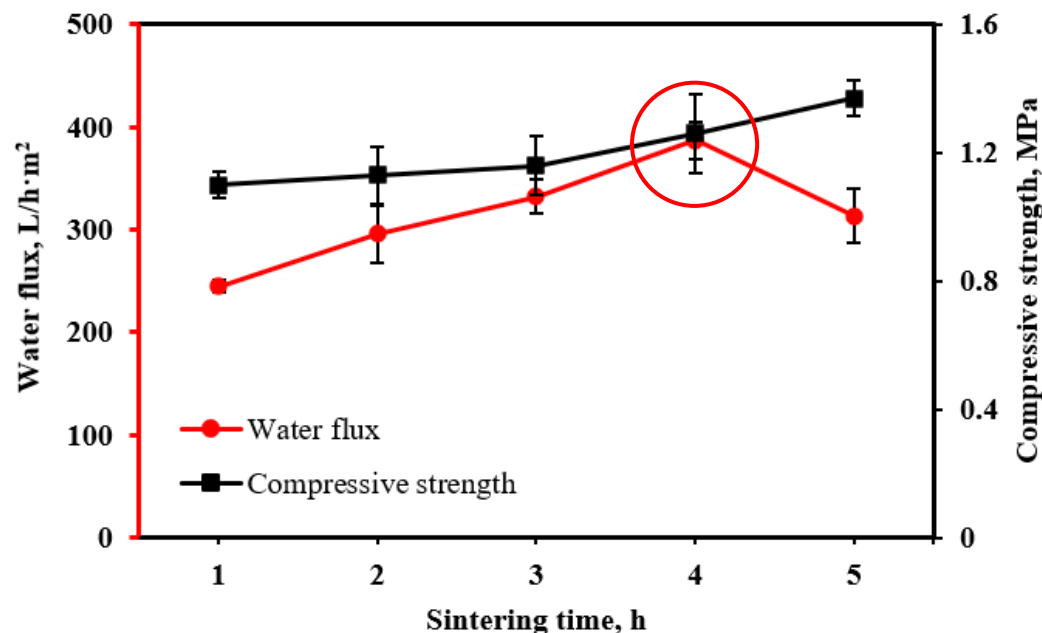


Fig. 11 The influence of the sintering time on the water flux and compressive strength of K75D20 membranes (sintering temperature, 1000°C).

・機械的強度 (MPa)

$R = F / S$ 圧着する時に試料が破壊する力を求め、その力を試料の断面積で除することにより求める

実験結果（水の透過流束，機械的強度，細孔径，水吸収率）

焼結時間との関係

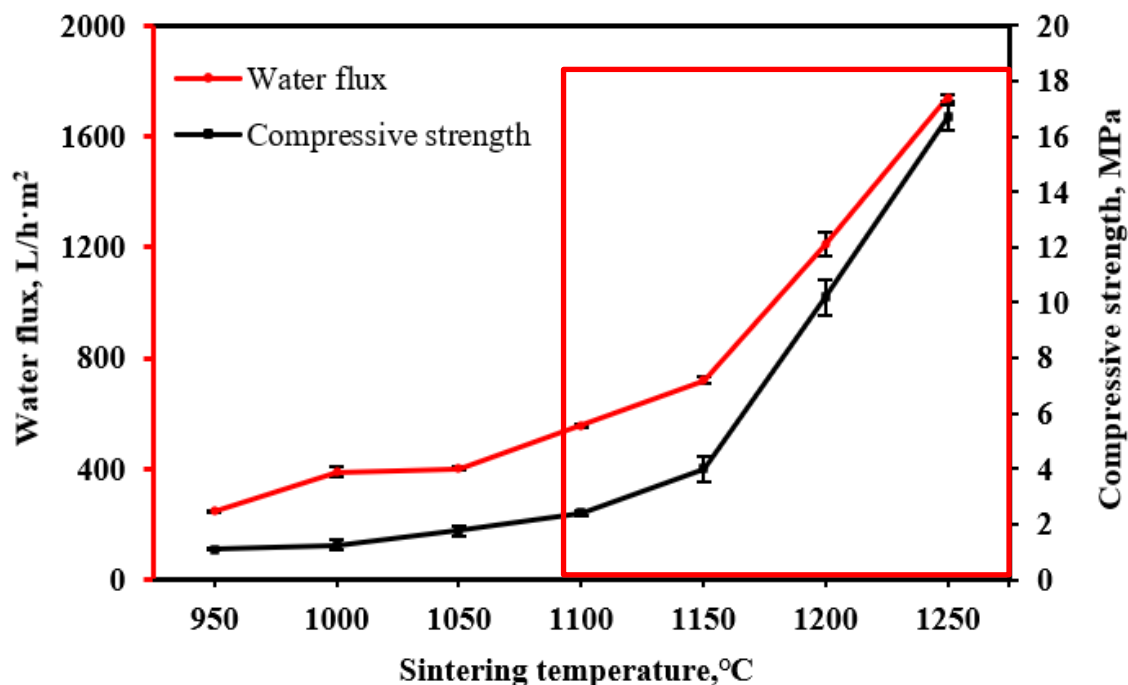


Fig. 12 The influence of the sintering temperature on the water flux and compressive strength of **K75D20 membranes** (sintering time, 4h).

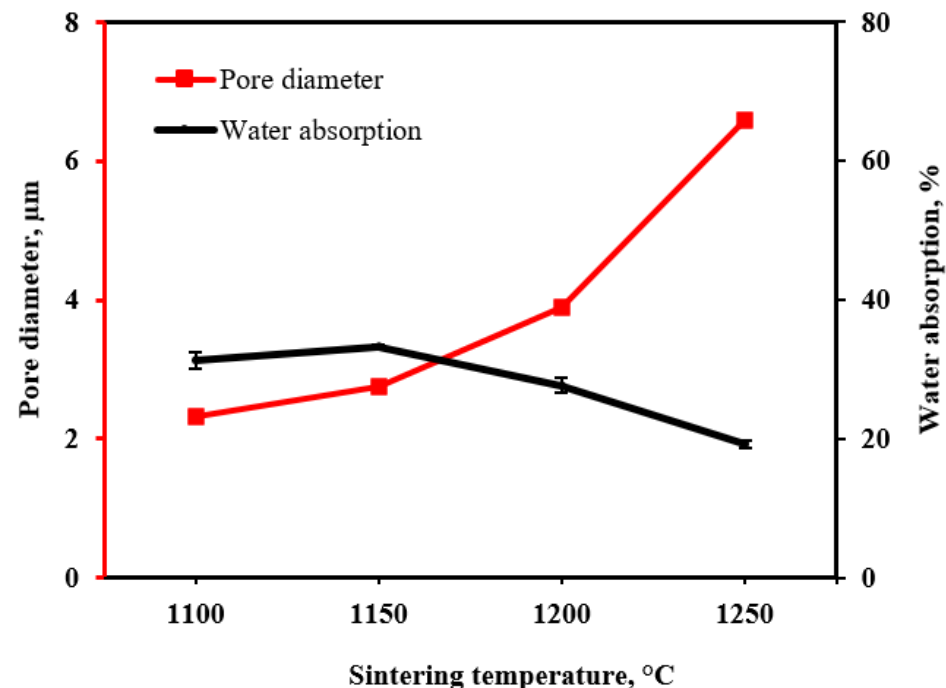


Fig. 13 The mean pore diameters and water absorption on the **K75D20 membranes** sintered at different temperatures for 4h.

実験結果

重金属の除去効率および透過流束

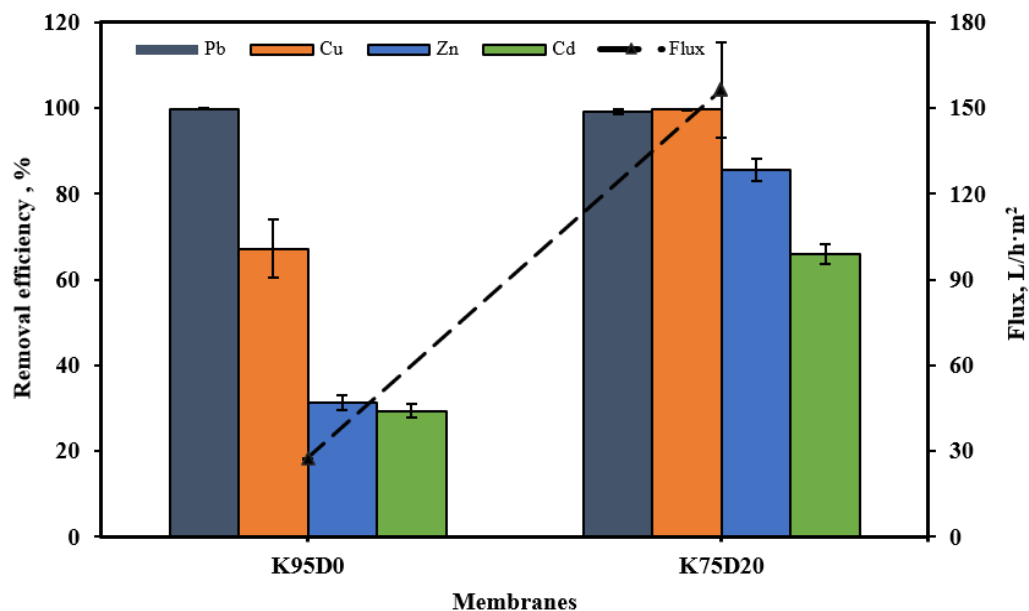


Fig. 14 Complex heavy metal removal rate and flux of the **K95D0** and **K75D20 membranes** sintered at 1100°C for 4h (applied pressure, 0.015MPa; pH 5; feed concentration of complex metals, 10 ppm).

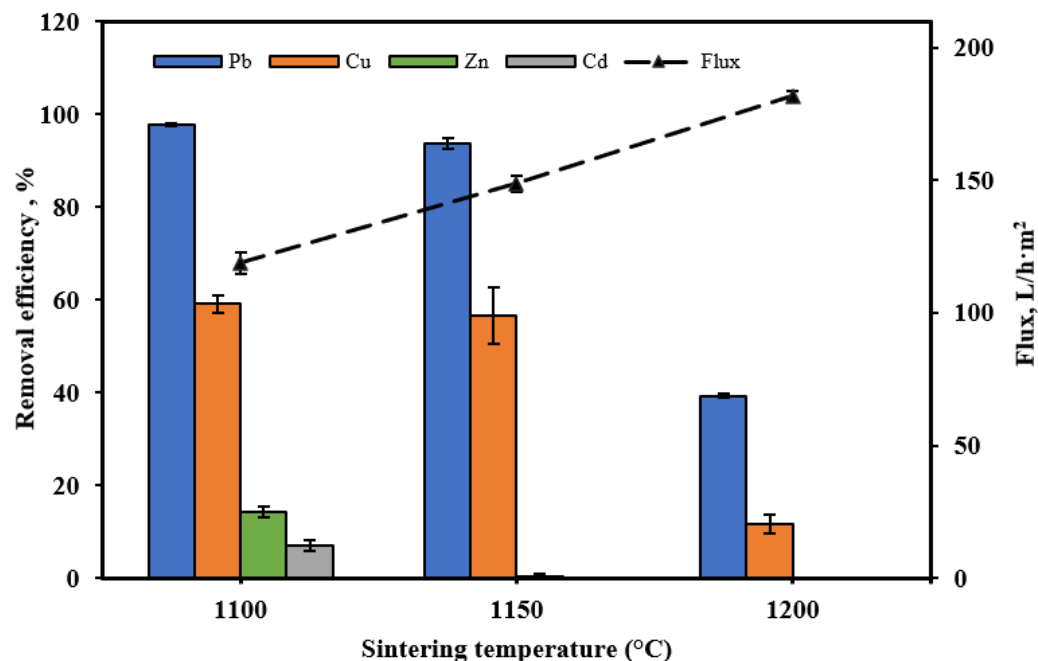


Fig. 15 Complex heavy metal removal rate and flux of the **K75D20 membranes** sintered at different temperatures for 4h (applied pressure, 0.015MPa; pH 5, feed concentration of complex metals, 50 ppm).

ドロマイトを含むこと (**K75D20**) で、作製した分離膜の**金属除去効率**および**透過流束**の増大が見られた。

K75D20は細孔が多数見られ、**K95D0**より比表面積や液体侵入圧力は小さく、重金属含有水の膜への拾集に効果的

実験結果

重金属の除去効率と流束

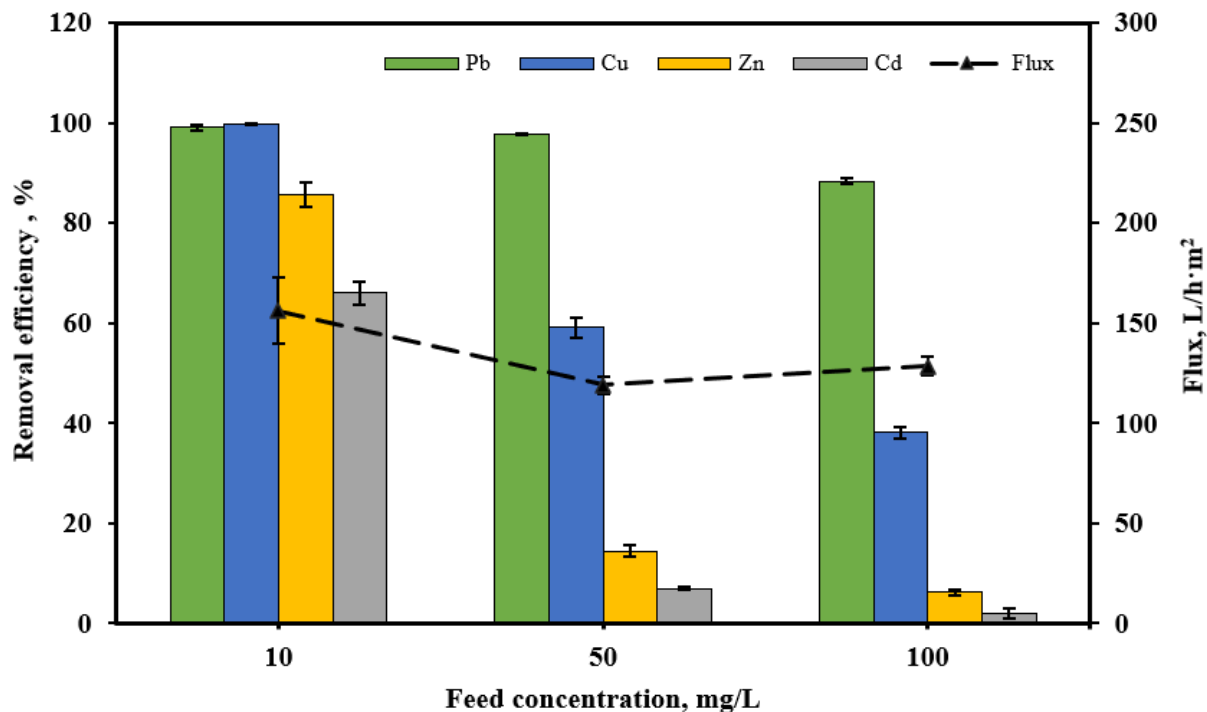


Fig. 16 The influence of the initial concentration on the flux and removal efficiency of the K75D20 membrane sintered at 1100°C for 4h (applied pressure, 0.015MPa; pH 5).

セラミック膜のSEM-EDS 重金属の除去前

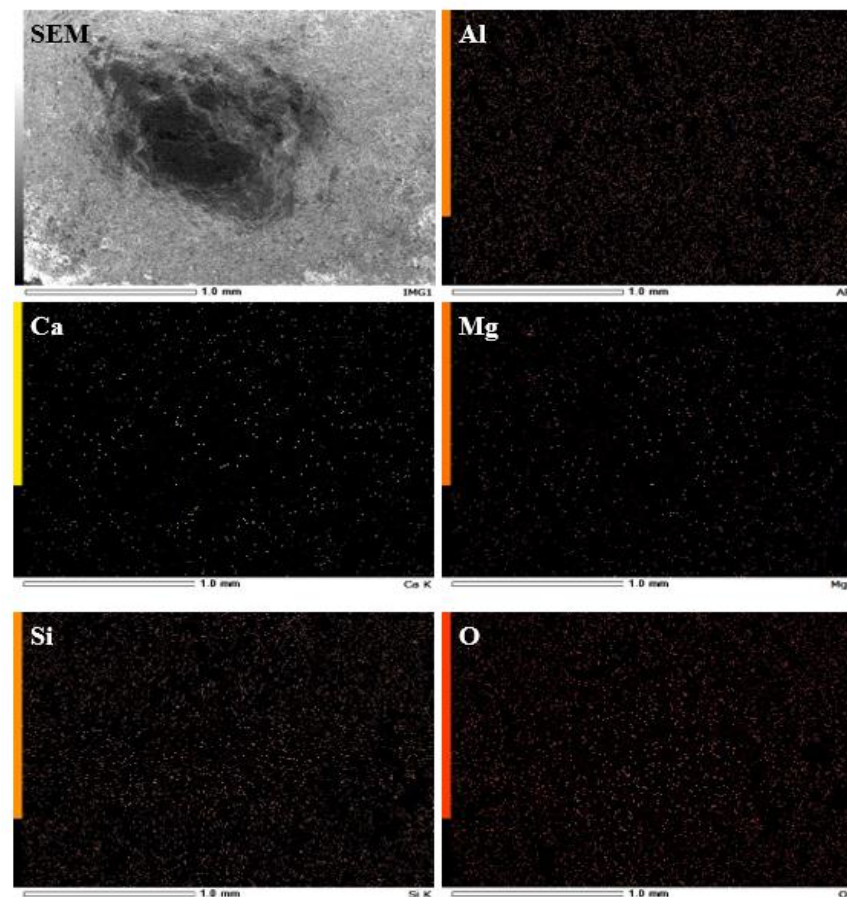


Fig. 17 Morphology and mapping images of K75D20 membrane (1100°C, 4h) before removal of complex heavy metals.

実験結果

セラミック膜のSEM-EDS

重金属の除去後

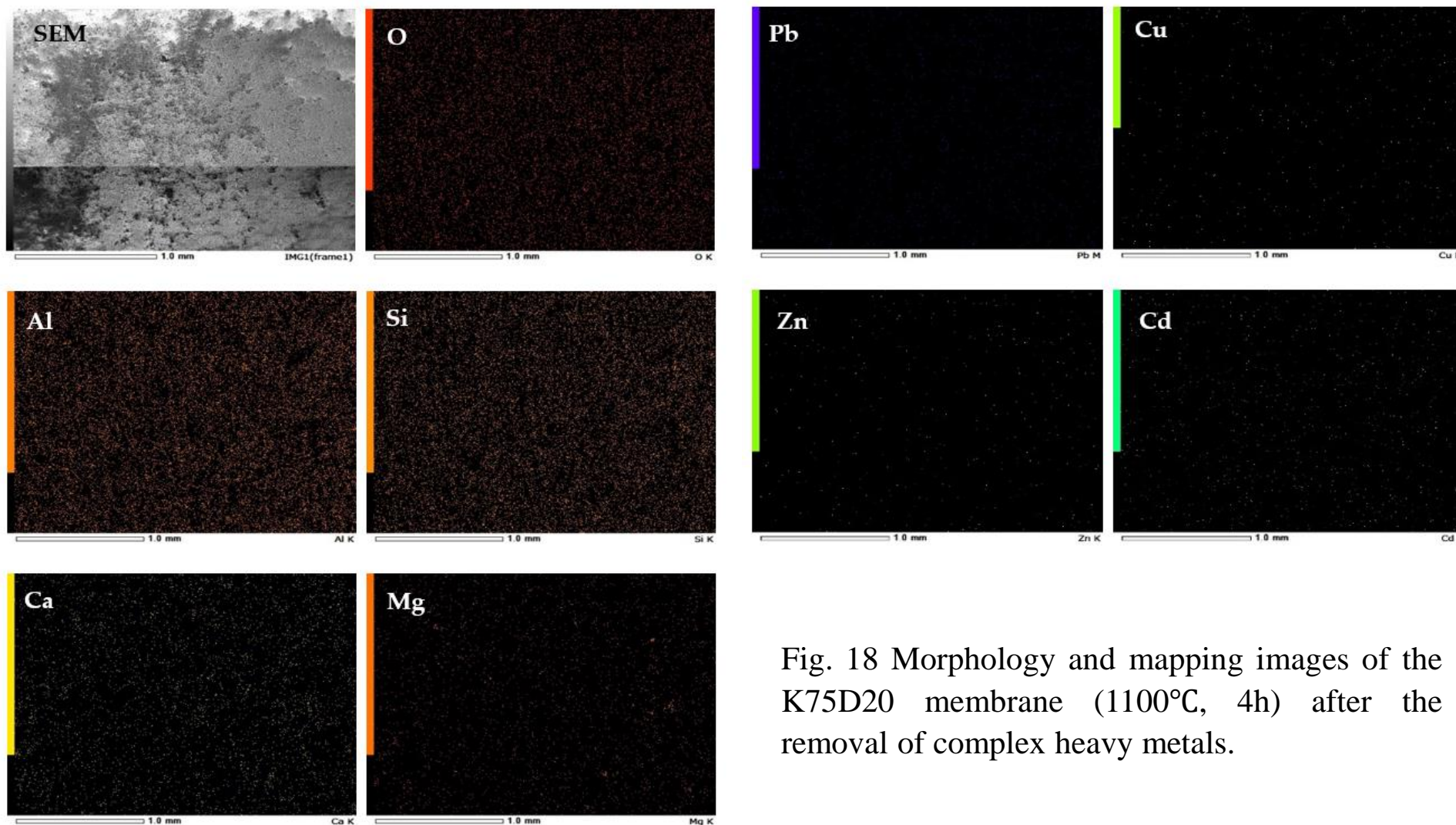


Fig. 18 Morphology and mapping images of the K75D20 membrane (1100°C, 4h) after the removal of complex heavy metals.

金属元素：膜表面に一応に分布している。

実験結果

XPS 分析

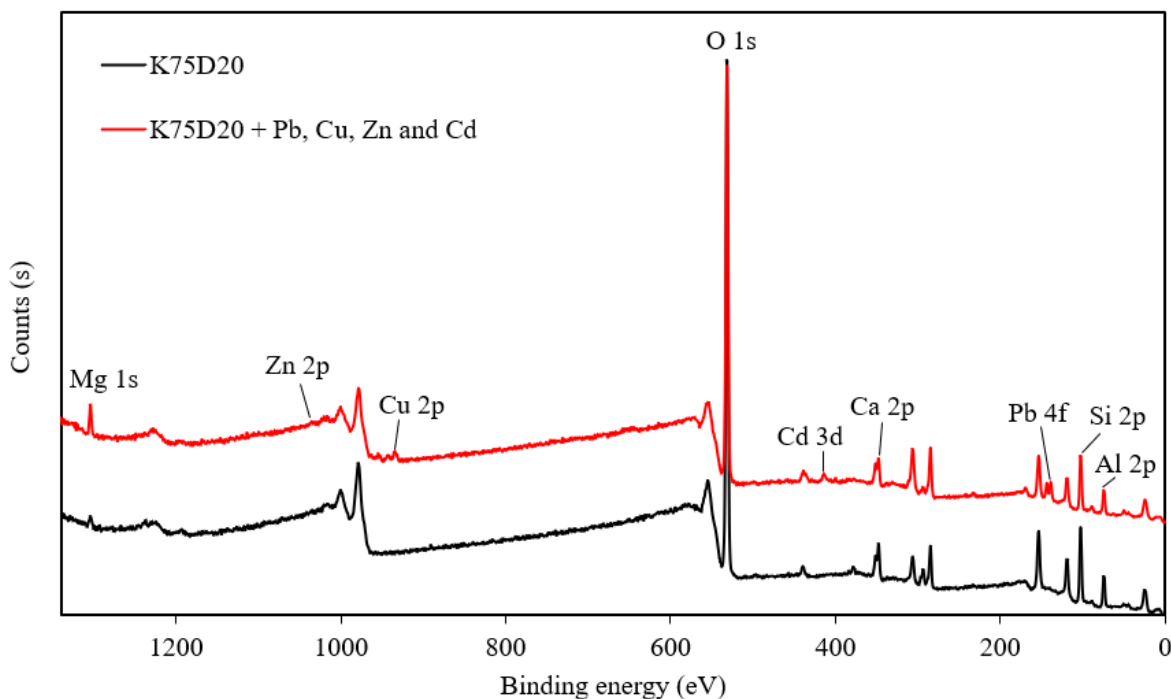


Fig. 19 XPS patterns of the **K75D20 membranes** (1100°C, 4h) before and after the removal of complex heavy metals.

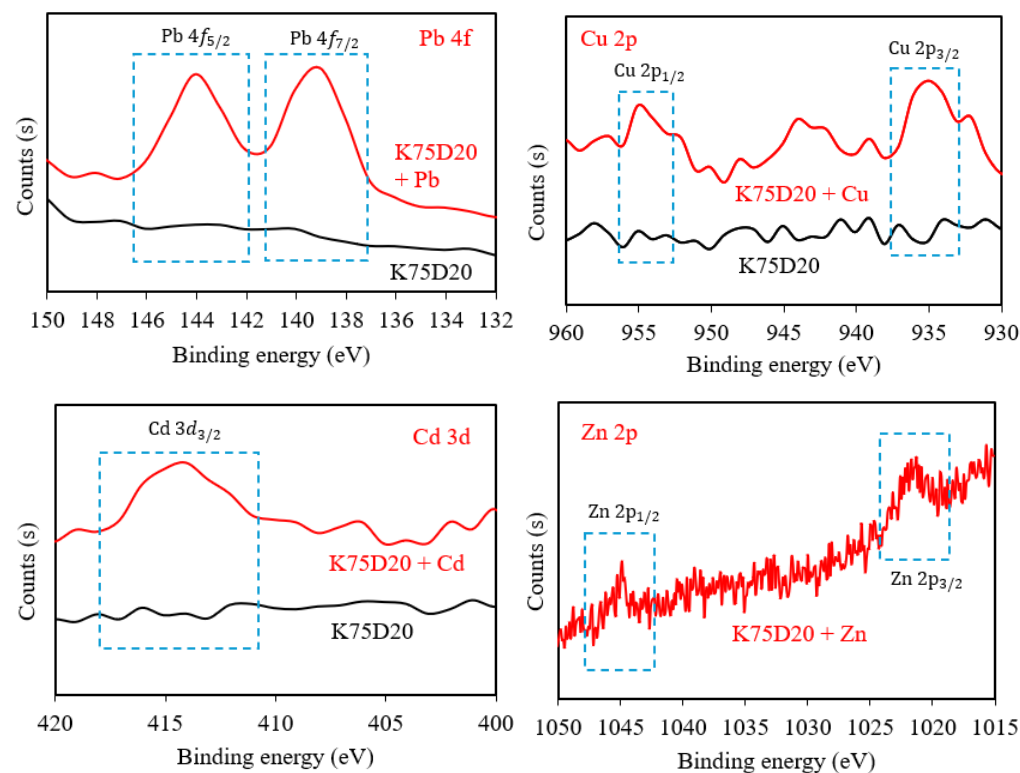
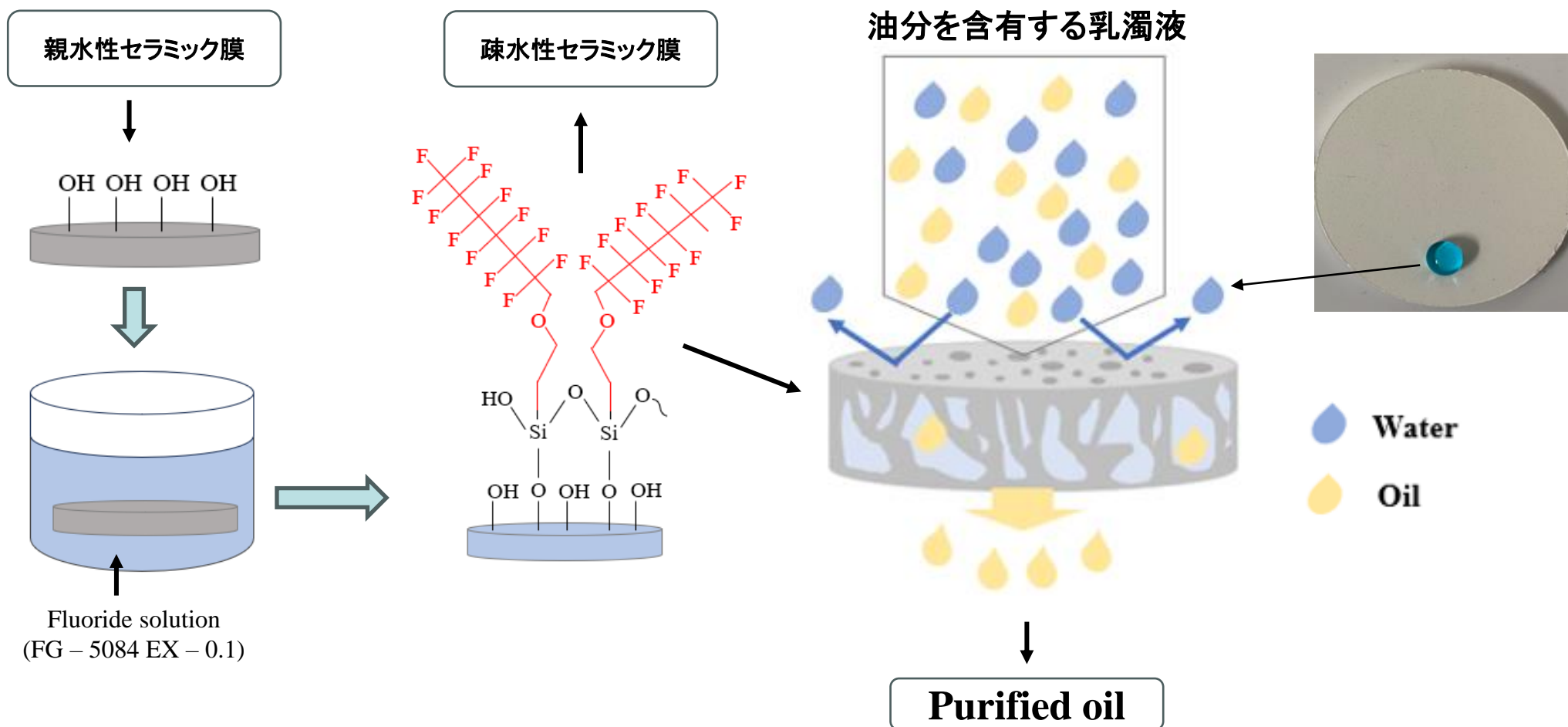


Fig. 20 High-resolution XPS spectra of Pb 4f, Cu 2p, Cd 3d and Zn 2p on the **K75D20 membranes** (1100°C, 4h) before and after the removal of complex heavy metals.

金属元素が**K75D20膜**へ吸着していることが確認された。

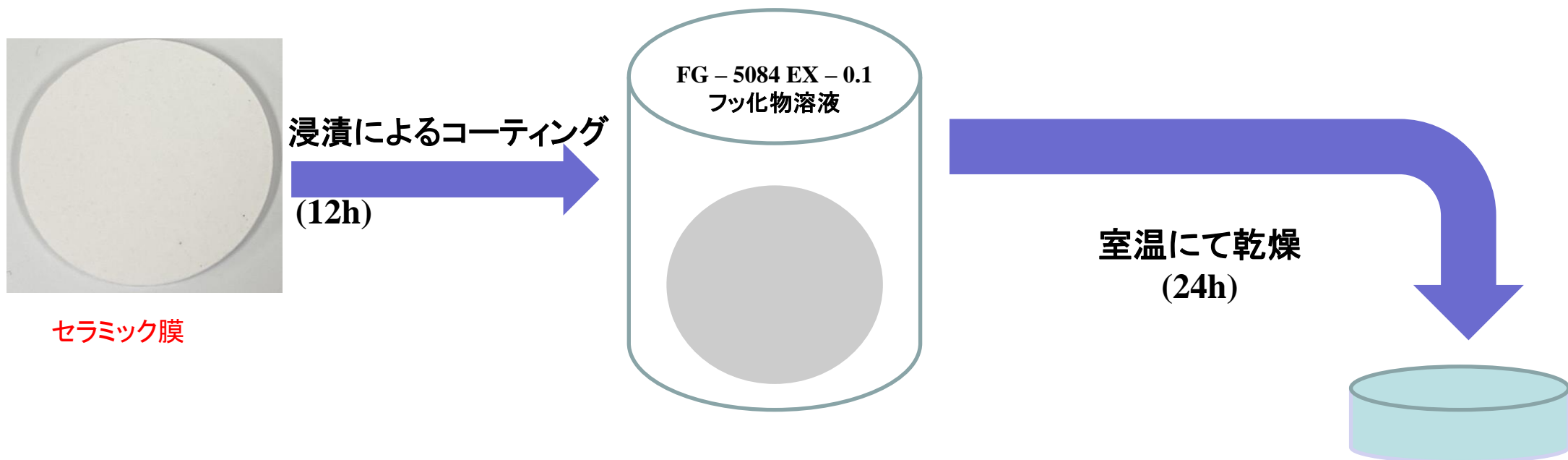
油水分離の概念



Maciejewski, H et al., *RSC Adv.* 2014, 4, 52668-52675, doi:10.1039/c4ra07392d.

Fig. 21 Concept of oil/water separation using fluoride modified membranes

実験方法： セラミック膜（撥水層の添加）の創製（フッ素化合物の浸漬）



油水分離実験

実験条件

膜面積	$0.855 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
温度	室温
圧力	0.03 MPa
供給液 (ケロシン/水)	1:1 with 0.05g SDS

実験結果：接触角

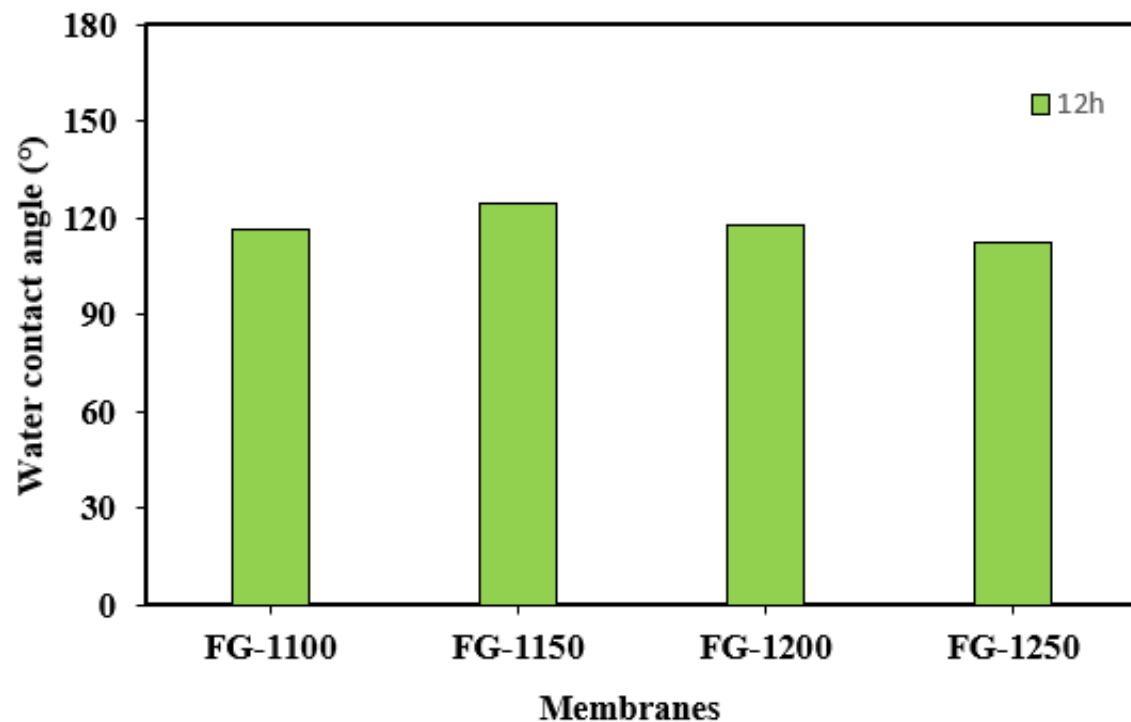


Fig. 22 Water contact angles of the ceramic membranes sintered at different temperatures modified with fluoride (dipping time: 12h in FG -5084 EX- 0.1 fluoride solution).



Fig. 23 Photographic image of water droplet on F-modified (a, c) and unmodified (b) membrane.

実験結果：油水分離

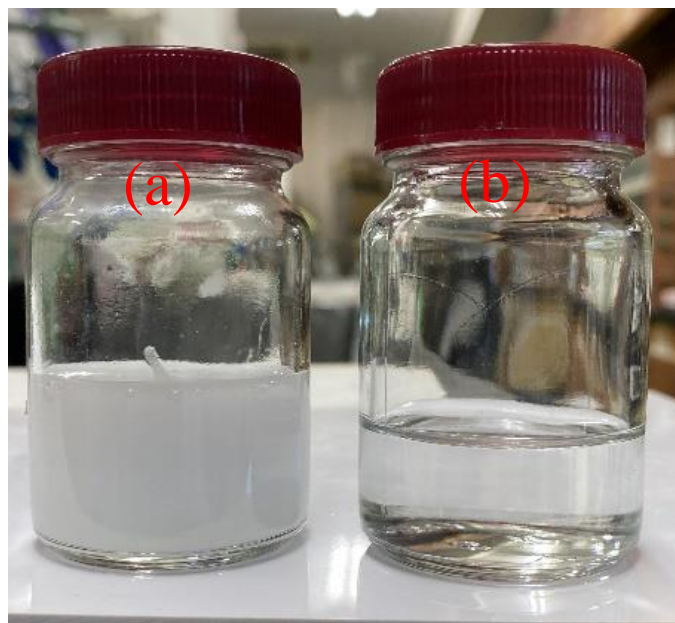


Fig. 24 Photograph of surfactant stabilized oil/water emulsion (a) and membrane purified oil (b).

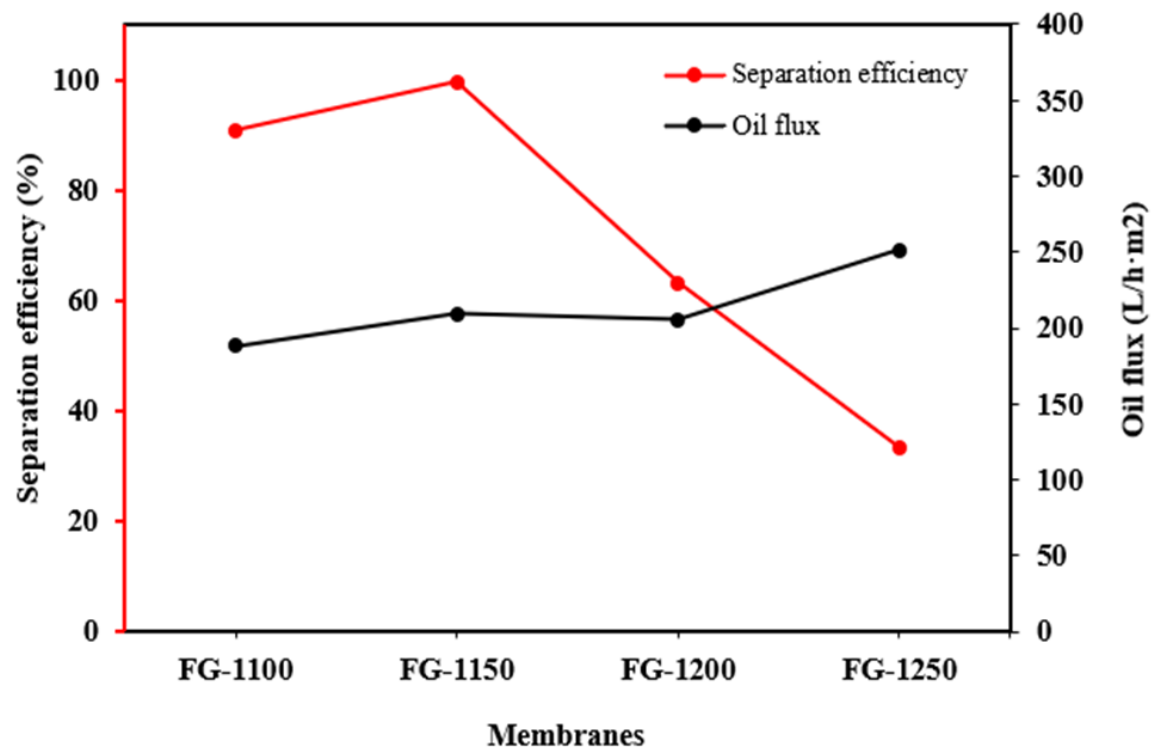


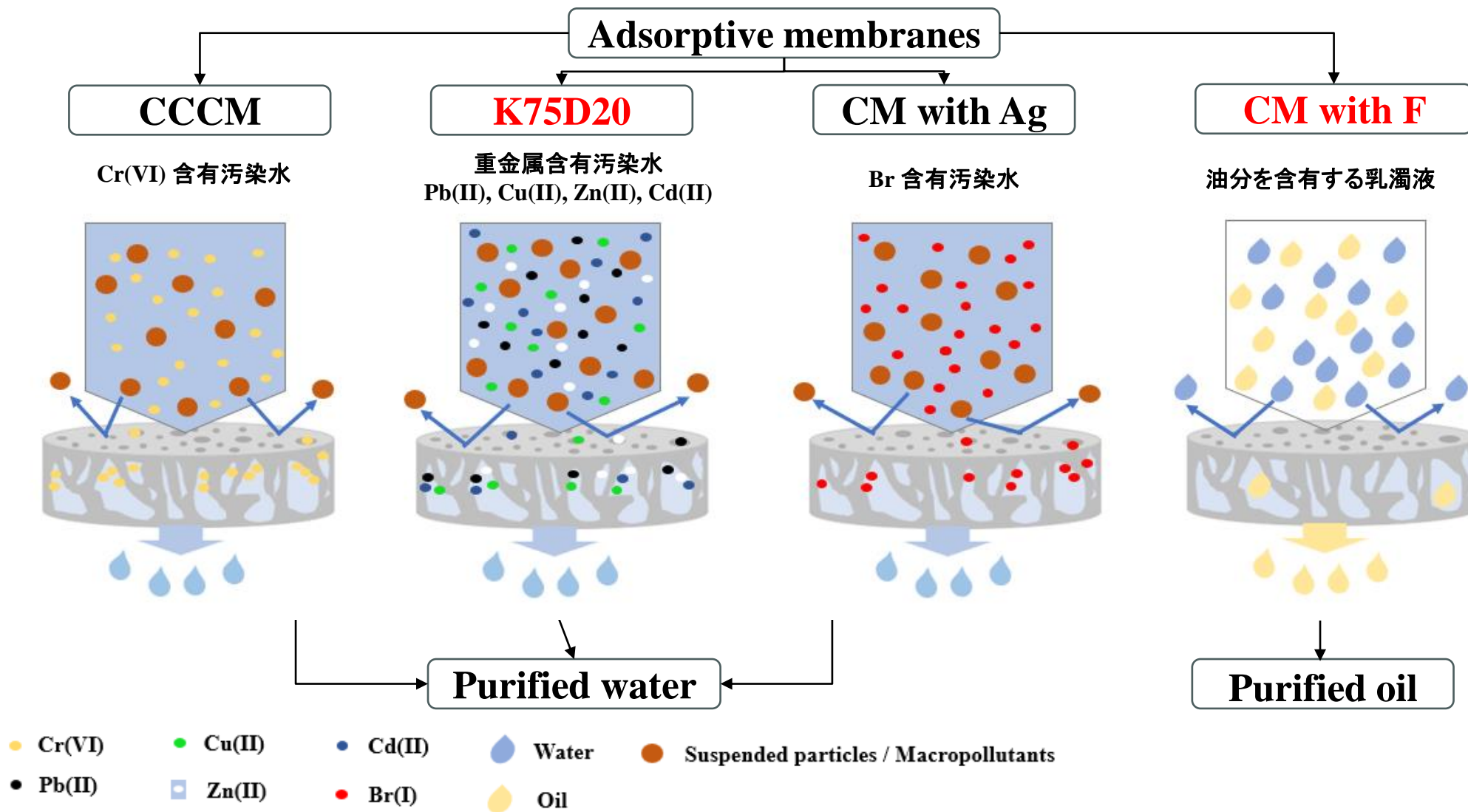
Fig. 25 Separation efficiency and oil flux of the ceramic membranes sintered at different temperatures modified with fluoride (applied pressure, 0.03 MPa).

油分を含有するエマルジョン状態の被処理液を透過させ、分離フィルタ透過前後の油分の量から、油水分離性能を評価した。なお被処理液に含まれる油分は、灯油(Kerosine)を用いた。

測定用の被処理液と0.2質量%のアニオン界面活性剤を入れて1時間攪拌し、エマルジョン化した状態の液を用いた。

また被処理液の流束の測定を行った。

膜による汚染物質の除去の概要



従来技術とその問題点

汚水・排水に含まれる重金属の処理方法として、イオン交換、膜処理法をはじめ、活性炭等の吸着剤を用いて、重金属を吸着して除去する手法がある。

一方、水と油が混合している廃水を処理する際、油水分離膜に関しては、例えば、アルミナ粉末を高濃度で分散させたポリスルホンを相分離法で膜化し、焼成して得た細孔を有するアルミナマイクロシート膜が提案されている。ところが、上記アルミナマイクロシート膜は、長期間使用した場合の油分によるファウリング抑制等の課題があるうえ、重金属の除去に係る着目はない。すなわち、金属含有の水と油が混合している廃水を有効的に処理する実用的な方法はない。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 本研究で提案している新規セラミック膜は安価で環境に優しい手法により、「重金属を含んだオイル含有混合水から、油と水を分離しながら、さらに廃水に含まれる重金属を除去できる」点に優位性がある。
- 安価な材料であるカオリン (65-95%)とドロマイト (0-30%)(および結着剤のメチルセルロース 5%)をベースに作製していて、活性炭等の吸着剤よりも安価といえる。

想定される用途

- 油田随伴水やガソリンスタンド等から発生する廃水に適用できるなど、新たな分離技術の開発に向けての応用展開になりうる。
- 浄水器メーカーへの応用が期待される。浄水器と組み合わせることで、浄水した後の水から重金属、F, Br, As等を除去できるので、浄水器の付加価値を上げることができる。

実用化に向けた課題

- 現在，当方で作製した金属の混合溶液や油分（ケロシン）を含有する乳濁液について分離が可能なところまで開発済み。しかし，実試料への適用の点が未解決である。
- 今後，実試料について実験データを取得し，本研究で作製したセラミック膜に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて，除去効率や分離効率ならびにその精度を向上できるように技術を確立する必要あり。

企業への期待

- 排水処理（膜技術を利用した水処理）の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、浄水器の企業、水処理分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は、重金属やBr等を除去できるので、浄水器の付加価値を上げることができる。安価で環境に優しい手法により、重金属を含む水と油の混合廃水から、油と水を分離しながら廃水に含まれる重金属を除去できると考えられるので、実試料を用いたスケールアップ実験により、企業に貢献できると考えている。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 分離フィルタ、及び分離フィルタの製造方法
- 出願番号 : 特願2024-009042
(出願日2024年1月24日)
- 出願人 : 新潟大学, 工学院大学
- 発明者 : 狩野 直樹, Bat-Amgalan Munkhpurev、
金 熙濬

お問い合わせ先

新潟大学 社会連携推進機構

T E L 025-262-7554

F A X 025-262-7513

e-mail onestop@adm.niigata-u.ac.jp