

# 新吸着剤を用いた水処理技術

Water Treatment Technology Using New Adsorbent

山梨 伊知郎      河野 龍興      湯川 敦司

■ YAMANASHI Ichiro      ■ KONO Tatsuoki      ■ YUKAWA Atsushi

東芝は、水中に存在する有害物質又は有価物質を選択して吸着する、新吸着剤を用いた水処理技術を開発し、引き続きその応用範囲の拡大に注力している。この水処理技術は、従来の使いきりタイプの吸着剤と異なり、吸着した物質は高純度で脱離して回収でき、吸着剤は再利用ができる。この技術により、高濃度の特定物質を持つ無機系の産業排水からの資源回収や廃棄物削減とともに、水処理コストの低減などの貢献ができる。

このたび、機械加工工場の実排水によるフィールド試験を実施し、水溶性切削剤から潤滑油を除去するのに有効であることを確認した。

Toshiba has developed a water treatment technology using a new adsorbent, called a functional powder, that can be selectively adsorbed to both hazardous substances and valuable materials contained in water and sewage. Each adsorbed material can be recovered as a pure substance and the adsorbent can be reused, unlike conventional single-use adsorbents. This water treatment technology can therefore contribute to the recovery of resources from inorganic industrial wastewater treatment systems with high concentrations of certain substances by reducing the cost of processing industrial waste.

We have confirmed the effectiveness of this adsorbent in removing lubricating oil from soluble cutting agents through field tests applying it to waste from a machining process.

## 1 まえがき

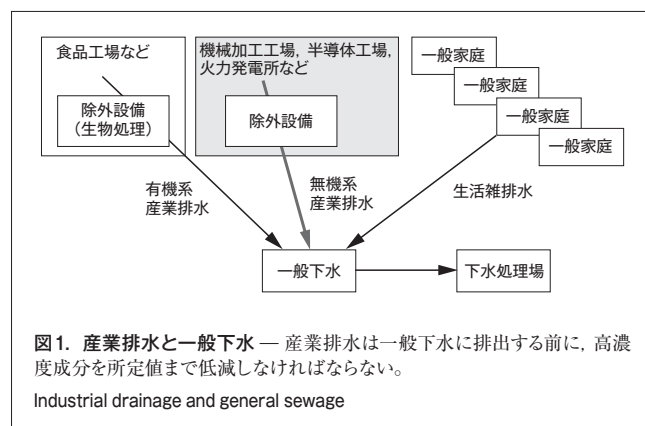
地球環境問題や資源枯渇問題の視点から、産業排水から特定物質を回収し、再利用することが推し進められている。そのためには、処理コストを下げ、再利用性を高める必要がある。

一般下水は、図1に示すように、家庭排水から工場排水まで雑多なものが混在した排水となっており、特定の物質だけの抽出は困難である。したがって、異なる排水が混ざる前に、発生するプロセスごとにその物質に適した除去を講ずる必要がある。

産業排水は、排水ごとに特定の物質が高濃度で存在し、直接下水道放流できないため、これを除去処理する除外設備が必要となる。除去処理では、使いきりの凝集剤（ポリ塩化アルミニウム、硫酸バンドなど）が用いられ、油分や浮遊物質（以下、SSと呼ぶ）、濁質などを区別なく吸着するため、多くは汚泥として産廃処理されているに過ぎず、資源として再生又は再利用が求められている。

この要望に応えるため、東芝は、水中に存在する有害物質又は有価物質を選択して吸着する、新素材（以下、機能粉と呼ぶ）を用いた水処理技術を開発した。

機能粉は、吸着した物質を高濃度の純物質として脱離し回収することができ、機能粉自身は再利用できるメリットがある。ここでは、無機系産業排水中の数百ppm程度の油分を対象と



し、油分吸着機能粉と処理システムについて述べる。

## 2 産業排水の水処理

産業排水は図1のように大きく有機系と無機系に分類できる。有機系は、食品工場に代表される高濃度の有機物を含んだ排水であり、微生物による無機物への分解性（生分解性）が高い。そこで、特殊な阻害物質を除去後、微生物による生物処理をすればよい。ここでは無機系排水を対象に述べる。

排水中の油分はn-Hex（ノルマルヘキサン抽出物）と呼び、溶媒のヘキサンに溶解出した疎水性の物質の重量で定義す

る。鉱物系の油分は5 mg/L以下、動植物系の油分は30 mg/L以下が下水道排除基準である。製造ラインの機械油は鉱物油であり規制値を守るために、多額の処理費や設備の保守費を要している。

n-Hexの除去は、一般に加圧浮上法が用いられる。これは、排水に凝集剤を加え加圧空気とともに水槽下部から吹き込むことで、空気を抱いて凝集した油を水面に浮き上がらせ、これをかき寄せて回収除去する方法で、巨大な水槽を要する。この汚泥は含水率が高いため、脱水機にかけて容積を減らし、産廃処理されている。

開発した機能粉はこの産業排水へ適用するもので、現状の処理費、設備の設置スペース、産廃費の削減ができる。

### 3 機能粉とは

#### 3.1 特定物質選択吸着の機構

従来の排水処理として、次の方法が挙げられる。

- (1) 沈降又は浮上による分離
- (2) 膜分離
- (3) 化学反応による処理
- (4) 生物処理

これらに対して、当社は特定物質を選択的に吸着できる吸着剤に磁性を付与した“機能粉”を開発した。これを水中に分散させ、磁気で分離し回収することにより、高速で高度な水処理ができる。

排水中に存在する特定物質を選択的に吸着するためには、水中への分散性が高い親水性の部位と、吸着対象である特定物質と非常に親和性の高い吸着部位とが必要である。今回

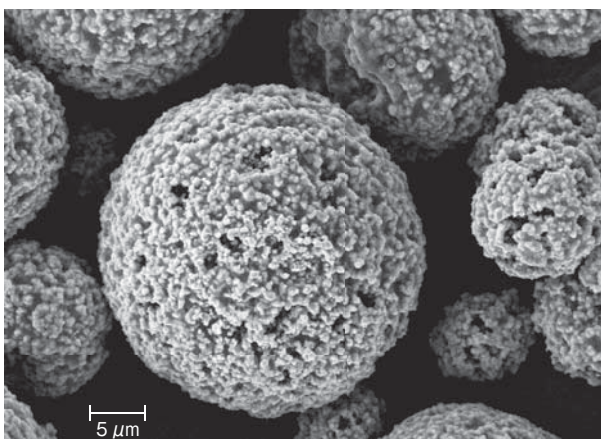


図2. 油分吸着機能粉のSEM像 — スプレッドライヤを用いて、多孔質で表面積の大きい造粒体を生成できる。酸化鉄素材のため、比重は大きく水中での分離性も良い。

Scanning electron microscope (SEM) image of functional powder for oil adsorption

のように、水中の油分を吸着する場合には、吸着部位が疎水性となり、分散のための親水性と二律背反の関係となる。

この問題を解決するために、疎水性基と親水性基をともに備えた両親媒性の油分吸着剤を開発した。

更に、この吸着剤へ磁性を付与するため、水中でも磁性体として安定に存在し、含有する元素も安全で水処理に使いやすいマグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) を核となる部位に適用した。この磁性体表面に前記油分吸着剤を化学反応によって結合させた粉体“油分吸着機能粉”を開発した。

図2は走査型電子顕微鏡 (SEM) による油分吸着機能粉の観察画像である。油分吸着機能粉は、吸着剤により被覆した1次粒子が凝集して2次凝集体を形成し、多孔質構造を持っている。また20μm程度の球形へ造粒することで、後述するサイクロンでの遠心分離もできる。

#### 3.2 油分脱離と機能粉再利用の仕組み

排水中に分散した油分を油分吸着機能粉で吸着させ、磁気分離装置を用いて水中から高速に機能粉を分離、回収し、再利用できる水処理システムを構築した。このシステムの大きな特長は、廃棄物ゼロが実現できる点である (図3)。機能粉は溶媒による油分脱離の再生で再利用でき、溶媒は油分と分留することで再生利用でき、回収した油分は燃料として利用できる。再生した溶媒と機能粉を繰り返し利用することにより、大幅なコスト低減が期待できる。

また回収した油分は、機能粉の乾燥と溶媒の再生に要する熱源として利用できることから、従来の油分含有の排水処理システムよりも、更に高いコストパフォーマンスを実現することができる。

次に、この機能粉を油分含有する模擬排水に用いて、吸着と脱離を繰り返すサイクル試験を行った結果を図4に示す。

機能粉の定格能力を機能粉1 g当たり油1 mLの吸着とし、100 %負荷量において、排水中の99 %以上の油分を除去でき

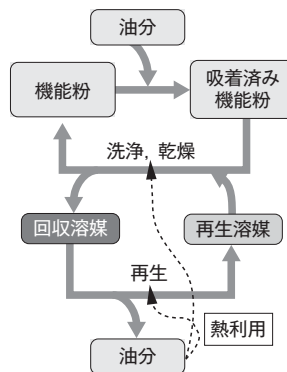
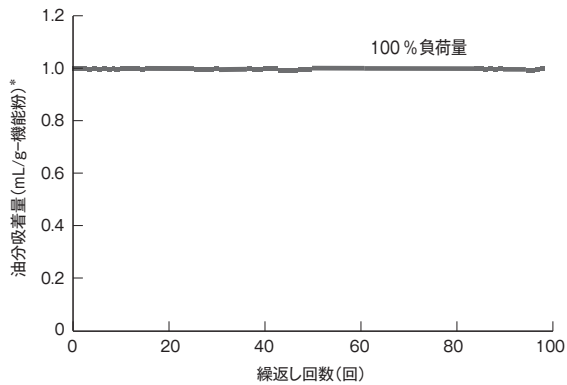


図3. 機能粉の吸着、回収、及び再生フロー — 吸着した油を熱源にして機能粉の再生を行うことで、ゼロエミッションが期待できる。

Flow of adsorption, recovery, and recycling of functional powder



\*1 mL/g-機能粉を定格能力とする

図4. 機能粉の吸着と脱離を繰り返すサイクル特性 — 機能粉の初期購入費用は、繰返し使用によって低減される。

Characteristics of adsorption and desorption cycles of functional powder

ている。更に、機能粉の吸着と脱離のサイクルでも高い性能を持ち、100%負荷量で100回の吸着と脱離のサイクル後も99%以上の油分吸着能を維持している。また、SEM観察によって吸着脱離前後で、外観上の劣化がないこと(多孔質構造と球状を維持)を確認した。

また、再生に使用した溶媒は機能粉から水中へは拡散せず、機能粉は安全に再利用できることを溶出試験で確認した。

吸着対象となる油分は、排水中において様々な形態で存在しているが、機能粉の分子構造設計によって対応ができる。

## 4 システムの特長

### 4.1 プロセスフロー

機能粉を用いた油分除去の水処理システムを図5に示すプロセスフローで装置化した。処理過程を、前処理→油分の吸着除去→機能粉の回収→機能粉の再生の順で述べる。

前処理は、排水中のSS除去を行う。SSは油分を抱き込んでおり、機能粉に付着すれば機能粉再生時の障害に、付着しなければ機能粉能力の低下を起す。このため、沈降しやすいSSと浮遊するSSそれぞれに適した除去処理を行う。図5は金属加工排水のSSに対応したサイクロン分離の例である。回収時に機能粉と分離できなくなるものを事前に取り除いている。

機能粉は水に溶いたスラリー(液状の流動体)状態で、カートリッジから供給する。機能粉は、一定濃度で供給するよう、カートリッジ内で攪拌(かくはん)を続ける。反応槽で、排水と機能粉を接触攪拌し、機能粉に油分を吸着させる。3段の水槽で迂流(うりゅう)<sup>(注1)</sup>、越流<sup>(注2)</sup>を経ることで吸着せずに通り抜けないようにして反応効率を上げている。

続いて、油分を吸着した機能粉をカートリッジに回収する。回収はサイクロンでの遠心分離と磁気分離の2段で行う。機能粉は鉄粉を核としているため、水との比重差が大きく沈殿分離しやすいことから、サイクロンで99%の分離回収ができる。更に、サイクロンを通過したものを完全に回収するため、機能粉が磁性を持つことを利用して、磁気分離膜を後段に設置している。

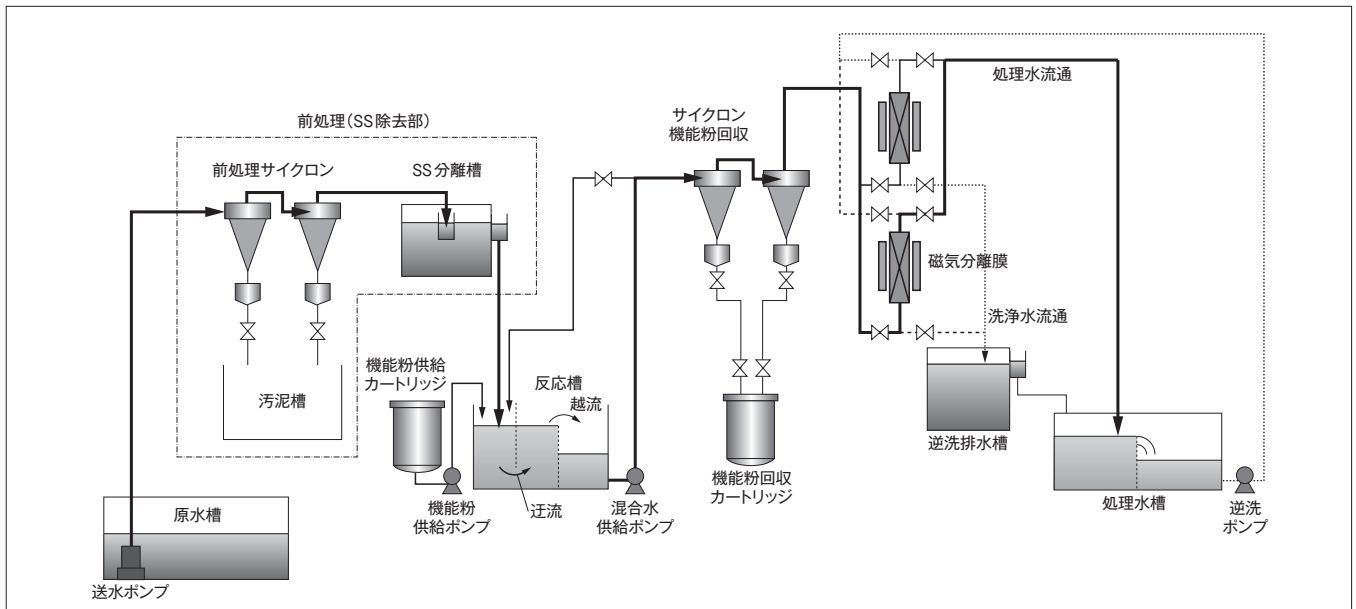


図5. 機能粉水処理システムのプロセスフロー — このプロセスで機能粉を用い、機械加工工場の排水から油分だけを除去する試験を行った。

Process flow of water treatment system using functional powder

(注1) 水槽上部から給水し、槽内の水が潜り堰(せき)をくぐって後段に行く流路を採ること。

(注2) 水槽下部から給水し、槽内の水がオーバーフローで堰を越えて後段に行く流路を採ること。

磁気分離膜は、機能粉を捕捉（ほそく）するに従って圧力損失が大きくなり、サイクロン分離の性能を低下させる。また、膜内部の流速が速くなり、機能粉は流出しやすくなる。このため圧力損失がある程度まで上昇した時点で、定期的に磁気分離膜の逆洗を行い、捕捉した機能粉を逆洗排水槽に排出し、圧力損失を初期値に復帰させる。

磁気分離膜は、金網フィルタを多段積装したパッケージ配管を、ネオジウム磁石を用いた対向磁場間に設置したものである。装置に、金網フィルタを上下に2セット配置し、磁石をスライドさせてフィルタを交互に用いる。フィルタ切替えに合わせて処理水流通と洗浄水流通のバルブを切り替える構造である。また逆洗に要する水量は、処理した水量の0.3%程度と非常に少ない。

#### 4.2 機能粉の供給回収方法

機能粉の供給、回収ともにカートリッジでの実用化を進めている。カートリッジはドラム缶サイズの200Lで、この中に1日分（小規模の廃水処理向けには3日程度）の機能粉を詰める。水量500t/日で油分100ppmの排水の場合、日量50kgの油が排出されており、回収カートリッジの半分程度に、油分吸着済みの機能粉が回収されることになる。

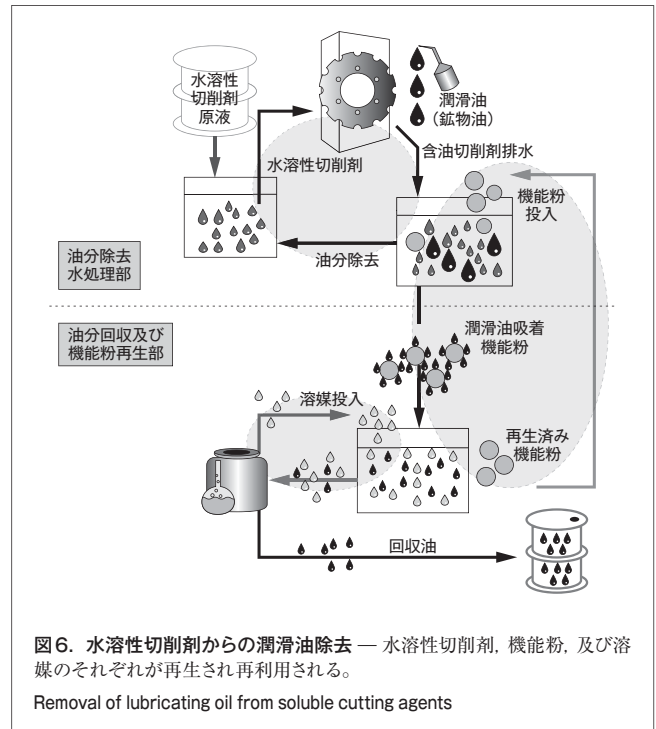
カートリッジは、週に1回程度の交換回収を行う。7~8本の予備カートリッジを毎日交換し、まとめて回収する。回収されたカートリッジは、油分を分離して取り出し、機能粉の再生を行う。カートリッジに溶媒を注入し、機能粉を洗浄する。機能粉は油分を吸着するが、溶媒のほうが油分の親和性が強く、油分は溶媒側に溶け出す。次に、機能粉をカートリッジ内に留め置いて、油分の溶けた溶媒を取り出し、機能粉に残った溶媒を乾燥させると再生が完了する。再生の終わった機能粉は、そのカートリッジに入ったまま再利用される。

取り出した油分を含んだ溶媒は分留器にかける。加温をして沸点の低い溶媒を蒸留凝縮して回収し、次のカートリッジ洗浄に再利用する。これらはドライクリーニングと同じ原理である。また、残った油分は若干の水分を含んでいるが、廃油として燃料に用いることができる。

### 5 油分吸着機能粉の水溶性切削剤への応用

油分を吸着する機能粉のもっとも大きな特長は、様々な油分の中から目標とする油分を選択的に吸着除去できることにある。この特長を生かして、切削加工機械の水溶性切削剤からそこに混入した非水溶性の潤滑油だけを除去し、水溶性切削剤の寿命を延ばすことで廃棄物を削減することを目標にした。

機械加工における水溶性切削剤は水溶性油分が主な成分で、循環利用をしているうちに切削機械から潤滑油が混入し静置すると、嫌気性になることで腐敗臭を発生するとともに、切削剤自体が酸化劣化する問題がある。この酸化の原因とな



る非水溶性潤滑油だけを、水溶性切削剤の成分を損なうことなく、水溶性油分から選択的に除去することで、切削剤自体の寿命を延ばし廃棄物量を削減した。

水溶性切削剤からの油分除去システムは、図6に示す2種類のシステムから構成される。

前段は、潤滑油が混入した水溶性切削剤から機能粉を利用して潤滑油だけを吸着除去する水処理部である。後段は、潤滑油を吸着した機能粉から溶媒により潤滑油だけを抽出し機能粉を再生するとともに、溶媒回収を行うことで溶媒の再利用と残渣（ごんさ）となった潤滑油（油分）を回収する機能粉再生部である。実際のシステムでは、最前段に微細な切粉などを除去するSS除去部が付加されている。

今回のシステムで適用した油分吸着機能粉は、事前試験で、水溶性切削剤中に含有される潤滑油成分だけを吸着し、切削剤成分を変化させない（吸着しない）ことを確認した。また、実排水に機能粉を添加して、濃度数百ppmの潤滑油を99%以上除去できることを確認した。

実際に切削機械で使用した水溶性切削剤の成分をクロマトグラフィーで分析した結果を図7に示す。左側が水溶性切削剤成分で、右側が潤滑油成分を表しており、水溶性切削剤と潤滑油が共存している。

実排水に機能粉を添加した後の処理水成分と機能粉吸着成分をクロマトグラフィーで分析した結果を図8に示す。(a)が処理水成分で、吸着後の排水の水溶性切削剤成分は変化しておらず、潤滑油成分が大幅に減少している。(b)は機能粉吸着成分で、潤滑油成分だけである。

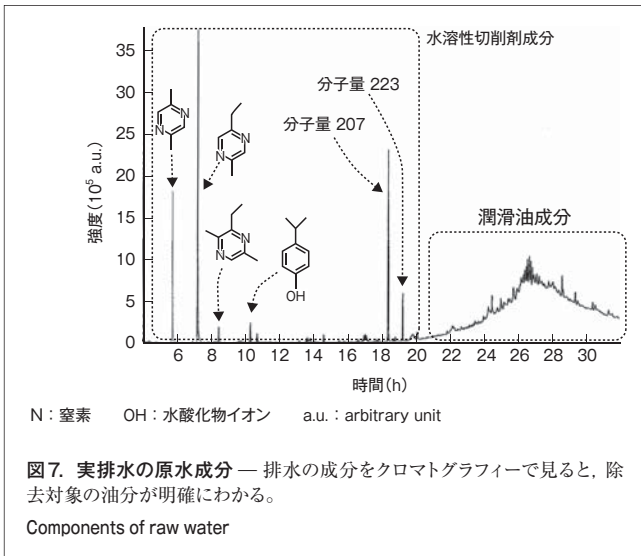


図7. 実排水の原水成分 — 排水の成分をクロマトグラフィーで見ると、除去対象の油分が明確にわかる。

Components of raw water

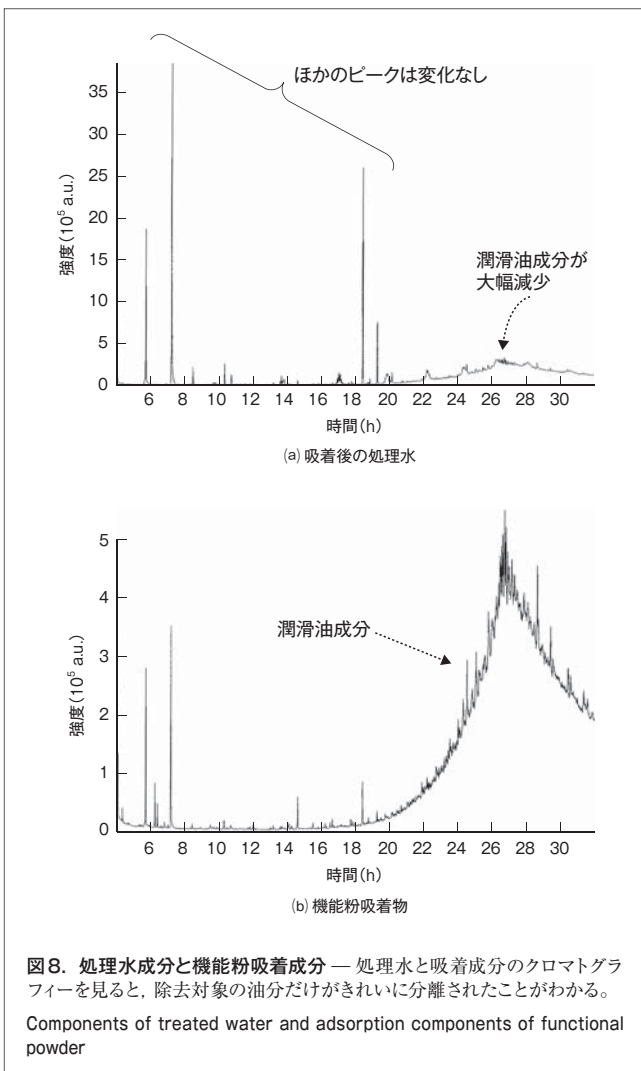


図8. 処理水成分と機能粉吸着成分 — 処理水と吸着成分のクロマトグラフィーを見ると、除去対象の油分だけがきれいに分離されたことがわかる。

Components of treated water and adsorption components of functional powder

## 6 あとがき

水中の特定物質を微細な粉体で吸着する技術は古くから実施されているが、凝集剤を利用した場合は、除去対象物質を選択的に吸着できず、吸着した物質は凝集剤とともに廃棄物になっている。当社は、油分を脱離させ機能粉を再生させ、機能粉再生時の溶媒も回収することでゼロエミッション（廃棄物ゼロ）の排水処理システムを構築した。

今後は、排水の種類別のSS除去と、ほかの物質を吸着する機能粉の開発に注力していく。処理対象の物質として、半導体工場のシリコン及びフッ素（洗浄用フッ酸）と、火力発電所燃焼ガスのスクラバ（排ガス洗浄装置）排水中のホウ素及び硫黄に注目している。



山梨 伊知郎 YAMANASHI Ichiro

社会システム社 水・環境エンジニアリングセンター 水・環境ソリューション技術開発部グループ長。水処理装置の開発・設計に従事。

Water & Environmental Engineering Center



河野 龍興 KONO Tatsuoki, D.Eng.

研究開発センター 機能材料ラボラトリー主任研究員、工博。水処理材料の研究・開発に従事。日本金属学会会員。

Functional Materials Lab.



湯川 敦司 YUKAWA Atsushi

社会システム社 水・環境システム事業部 水ソリューション営業部参事。水・環境システム事業の営業技術業務に従事。環境システム計測制御学会会員。

Environmental Systems Div.