

特別
講演

C1 微生物複合生物系による省エネ型炭素固定技術¹

阪井 康能², 由里本 博也²

Energy-Saving Carbon Fixation Mediated by C1-microbial Consortia

Yasuyoshi SAKAI and Hiroya YURIMOTO

Division of Applied Life Sciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University

Abstract

Reduced one-carbon (C₁) compounds, such as methane, methanol, and formaldehyde, are ubiquitous in nature. C₁-microorganisms, which can utilize C₁-compounds as their sole source of carbon and energy, also appear to be ubiquitous in nature. C₁-microorganisms are responsible for carbon circulation of two major greenhouse gases, methane and CO₂, called “methane cycle”. Recently, much attention has been paid to methane and methanol as the alternative carbon sources to replace coal and petroleum. In addition to CO₂, reduced C₁-compounds can be fixed through symbiotic interactions between C₁-microorganisms and plants. Effective utilization of C₁-compounds emitted from plants by plant-associated C₁-microorganisms will enable us to reduce emission of greenhouse gas, to increase biomass, and to produce useful compounds. In this paper, we describe our recent studies on the physiology and ecology of C₁-microorganisms on the plant surface and their application in order to elucidate the mechanism of symbiotic interactions between C₁-microorganisms and plants and to develop the energy-saving carbon fixation system.

Key words: Biomass, Methane, Methanol, Formaldehyde, C₁-microorganism

1. 結 言

天然ガスやバイオマスから容易に取り出せるメタン、メタノールなどの還元型 C1 化合物は、石油・石炭に替わる未来型天然資源として注目されている。自然界には、C1 化合物を炭素源として利用する微生物 (C1 微生物) が広く棲息しており、二大温室効果ガスであるメタンと CO₂ 間の炭素循環 (メタンサイクル) において、重要な役割を果たしている。我々人類にとっては、いかにして天然ガスやバイオマスなどの炭素資源を節約しながら有効利用し、かつ、少ないエネルギーで資源として再固定できるのかが、資源・エネルギー問題解決のための健全な炭素循環型社会構築への鍵となる。C1 微生物の代謝系では、CO₂ よりもエネルギー準位の高いホルムアルデヒドを固定することで細胞構成成分を合成することができ、CO₂ 固定よりも少ない消費エネルギーでの炭素固定が可能である。ここでは、我々が省エネ型炭素固定技術開発に向けて取り組んでいる、C1 微生物あるいは C1 微生物

複合生物共生系による炭素循環機構の解明とその応用 (C1 微生物-植物共生系による作物の生育促進・バイオマス増産、メタン削減をめざした共生系の構築、ホルムアルデヒド浄化植物の創生など) について紹介する。

2. 炭素資源とその循環

人類が直接利用できる資源には、石油・石炭を中心とする化石資源、光合成によって CO₂ から得られるバイオマス、そして埋蔵量の豊富な天然ガスがある (Fig. 1)。

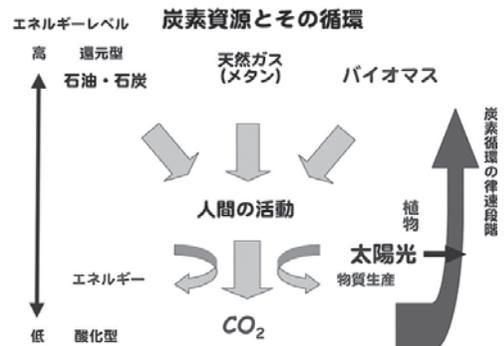


Fig. 1 Carbon resources and their circulation

1.平成 23 年 6 月 2 日 本会第 126 回例会において発表

2.京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻

平成 23 年 3 月 25 日受理

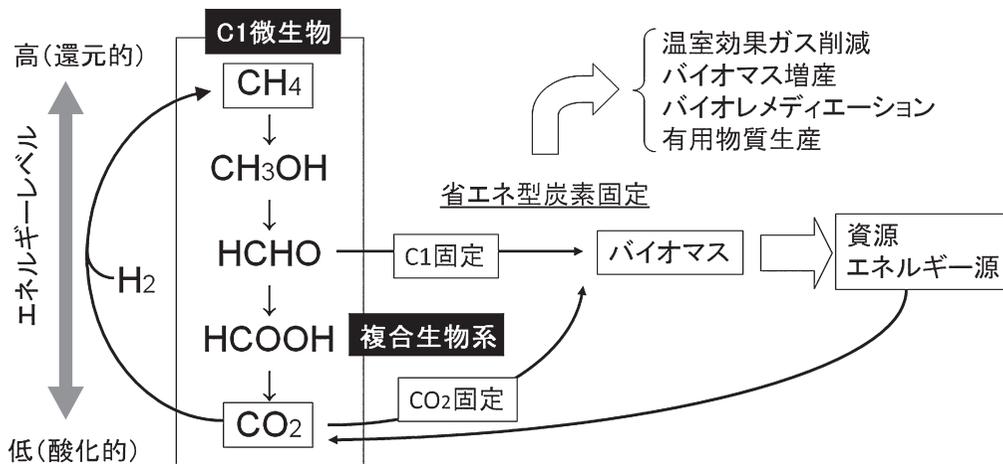


Fig. 2 Energy-saving carbon fixation

温室効果ガス排出削減やバイオマス増産のためには、あらゆる生物生産系において炭素循環の律速段階である「炭素固定能」を強化し、これを活用するための技術開発が必要である。炭素固定にはエネルギーが必要であり、植物のCO₂固定には光エネルギーが利用されるが、今後増加することが予想されるバイオマス需要に応えるためには、植物工場における炭素循環管理・農地や森林における炭素ストック量を増大させていくことが必要であり、大規模植林などの政策とともに、CO₂排出を最小限に抑え、エネルギー効率の高い「省エネ型生物的炭素固定」を利用した生物生産系を構築して行かなければならない(Fig. 2)。これには植物光合成能の増強のみならず、微生物炭素固定系の利用、植物-微生物共生系の利用、炭素固定の増強や温室効果ガス排出抑制に関わる化合物の同定など、地球上で最大のバイオマス量を占める微生物を含めたあらゆる生物機能の統合も視野に入れる必要がある。

いわゆる「カーボンニュートラル」は、CO₂発生量とCO₂固定量が一致して初めて成立するが、エネルギー収支に関しては考慮されていない。炭素の燃焼によりエネルギーは得られるが、CO₂固定にもエネルギーが必要である。また、Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) など、CO₂回収・固定化技術の開発が強力に進められているが、森林伐採などによる光合成量の減少やバイオマス利用拡大のために必要な化石燃料使用量が増加すれば、バイオマスの利用効率をいくら拡大しても結果的には、CO₂の排出量が吸収量を上回ってしまう。エネルギー消費によりCO₂を濃縮固定する他の科学技術によって新しい炭素資源を獲得することはできないため、省エネ型炭素固定技術の開発は、資源に乏しい我が国にとって急務の課題である。

3. C1 微生物とその C1 化合物代謝

メタンやメタノールなどの還元型 C1 化合物を唯一の炭素源・エネルギー源として利用する微生物 (C1 微生物; メチロトロフ) は、その炭素源の利用性から、メタンを利用するメタン資化性菌 (メタン酸化菌、メタノトローフ) と、メタノールを利用するメタノール資化性菌に分類することができる。メタン資化性菌は細菌であり、その多くが偏性メタン資化性細菌、すなわちメタン (あるいはメタノール) のみを炭素源として利用できる。一方、メタノール資化性菌には、細菌と酵母が存在し、通性メチロトロフ (C1 化合物以外の化合物も炭素源として利用する) がほとんどである。

C1 微生物による C1 化合物代謝は、関与する酵素に多少の違いはあるものの、基本的な代謝経路は共通している。メタノトローフはメタンからメタノールの酸化を担う酵素として、メタンモノオキシゲナーゼ (MMO) を持っている。続くメタノール代謝は、メタノールからホルムアルデヒドへの酸化であり、ホルムアルデヒドはエネルギーを得るための酸化経路 (ギ酸を経て CO₂ まで酸化される) と細胞構成成分を得るための資化経路の分岐点に位置する重要な代謝中間体である。このように、C1 微生物は CO₂ よりもエネルギー準位の高いホルムアルデヒドを固定することができ、CO₂ 固定よりも少ない消費エネルギーでの炭素固定が可能である (Fig. 2)。

4. 植物からの C1 化合物放出

メタンはCO₂の約20倍の比活性、約25%の寄与率をもつ温室効果ガスであり、過去100年間の大気中メタン濃度はCO₂と同様に急上昇し、近年でもその増加が危惧され

ている。メタンは地球上の多様な環境から放出されているが、人為的な発生源（水田、牧畜など）からの放出量が7割近くを占める。また最近、植物から直接メタンが放出されていることも報告され¹、大気中メタンのモニタリングや放出機構、人為的発生源からの排出削減技術に関する研究が多方面で推進されている。環境中へのメタンの排出量を削減し、CO₂へ燃焼することなく、C1微生物の細胞機能を積極的に活用して有用物質を生産し再資源化することは、地球温暖化対策にとっても急務である。

メタノールは、工業的には、天然ガスやバイオマスから得られる合成ガス（CO, H₂）から合成されている。高純度で比較的簡便に合成でき、また輸送や取り扱いにおける利便性に加え、バイオエタノールとは異なり食料と競合しないことなどから、環境負荷の低い循環型物質生産体系の基幹物質として近年注目されてきている²。自然環境中では植物（ペクチンのメチルエステル基が主な起源）から年間1億トンほど放出されている³。

植物から放出されるメタノールがどの程度C1微生物に利用されているかは不明であるが、メチロトロフは広く植物表層に生育しており、C1微生物と植物の関係は最近注目されつつあるトピックスの一つである。また、大気中のC1化合物濃度は、あくまで、植物-微生物間相互作用の結果を見たものであり、植物-微生物間相互作用を追跡するためには、植物上の局所的濃度や生物間の物質のやりとりを知る必要がある。

筆者らは、メタノール資化性酵母のメタノール誘導性プロモーター支配下に蛍光タンパク質を発現する酵母細胞を利用して、メタノールを検出・定量する技術を開発し、植物葉上に著量のメタノールが存在し、その量が大きく変動することも認めている（未発表データ）。

5. メタノール資化性細菌による植物生育促進

植物から放出されるメタノールが、どの程度メチロトロフに利用されているかは不明であるが、メチロトロフは植物表層に生息しており、メチロトロフと植物の関係が最近注目されつつある。特に、pink-pigmented facultative methylotroph（PPFM）として知られる *Methylobacterium* 属のメタノール資化性細菌に関しては、植物圏からの菌株の分離、植物に対する生育促進効果、植物上での生育に必要な代謝機能などの研究が進められている。

Methylobacterium 属細菌が植物表層から頻繁に分離されることは以前より知られており⁴、*Methylobacterium* 属細菌が植物ホルモンであるサイトカイニンやインドール酢酸を生産することで、植物に対して生育促進効果をもたらしていることも報告されている^{5,6}。著者らは、イネ

に対する生育促進効果をもつメタノール資化性細菌を探し、イネの種子に由来する *Methylobacterium* 属細菌を単離した。この菌株を接種したイネについては、発芽試験やポット栽培において生育促進効果が認められている（未発表データ）。

6. ホルムアルデヒド吸収植物の創生

ホルムアルデヒドは、シックハウス症候群の原因物質で、環境中のホルムアルデヒドを除去・吸収する技術の開発が様々な分野で進められている。生物を使ったホルムアルデヒド除去・吸収のためには、ホルムアルデヒドを酸化あるいは固定（資化）する能力を付与する必要があるが、筆者らは、導入するホルムアルデヒド代謝系として、メタノール資化性細菌がもつホルムアルデヒド固定反応であるリブローズモノリン酸（RuMP）経路に着目した（Fig. 3）。

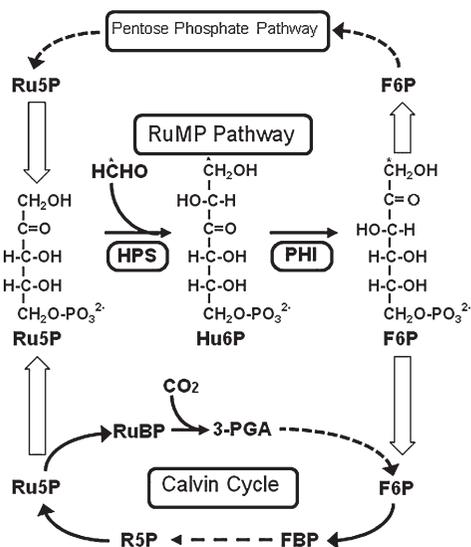


Fig. 3 Metabolic fusion of bacterial RuMP pathway and plant Calvin cycle

RuMP経路の鍵酵素であるヘキサコース-6-リン酸シキターゼ（HPS）と6-ホスホ-3-ヘキサロイソメラーゼ（PHI）は、メチロトロフ細菌だけでなく、他の細菌やアーキアにも広く存在し、その生理機能については、ホルムアルデヒドの固定、解毒、アーキアでは逆反応によるペントースリン酸の合成に寄与することが、筆者らのグループにより明らかにされた⁷。HPSは、リブローズ5-リン酸（Ru5P）とホルムアルデヒドとのアルドール縮合を触媒し、生じたD-arabino-3-ヘキサコース 6-リン酸（Hu6P）は、PHIによってフルクトース 6-リン酸（F6P）へと異

性化される (Fig. 3)。HPSによるホルムアルデヒド固定反応の標準自由エネルギー変化 ($\Delta G_o'$) は-25 kJ/molであり⁸、また、RuMP酸経路全体でも発エルゴニックであることから、本経路はエネルギーを消費しない炭素固定反応であると同時に、補酵素類も必要としない。(同様に、ホルムアルデヒドを解毒するホルムアルデヒドデヒドロゲナーゼは、それを酸化するために、 NAD^+ 、グルタチオンなどの低分子化合物を要求する)。

またホルムアルデヒド固定の受容基質であるRu5Pと生成物であるF6P、これらの変換に必要な糖リン酸変換代謝経路は、ほぼすべての生物に存在することから、RuMP経路を持たない生物にHPSとPHIを導入するだけで、RuMP経路を構築することが可能である。これにより、異種生物内でRuMP経路を確立し、新たな炭素固定反応を導入することが可能になり、ホルムアルデヒド酸化能あるいは耐性を異種生物に付与することができる。

RuMP経路とカルビン回路とは多くの代謝中間体を共有することから、遺伝子工学的に植物に*hps*、*phi*遺伝子を導入して植物葉緑体内でRuMP経路を構築し、カルビン回路をバイパスしてホルムアルデヒドが固定できるように代謝を設計した (Fig. 3)。メタノール資化性細菌 *Mycobacterium gastri* MB19由来の*hps*、*phi*遺伝子に葉緑体移行シグナルを付加した遺伝子を、シロイヌナズナとタバコに導入したところ、形質転換体植物ではホルムアルデヒド耐性・吸収能が増強された⁹。さらに、形質転換作業の簡略化と触媒機能向上が認められた*hps-phi*融合遺伝子を観葉植物であるゼラニウムで発現させたところ、同様の効果が認められた¹⁰。このような形質転換植物の創成は、シックハウスの原因となるホルムアルデヒドの室内環境中からの除去に有効な技術としても期待される。

7. メタン削減のためのメタン資化性細菌共生系の利用

植物からのメタン放出が報告され、水田や森林地帯では、土壤中、嫌気条件下に棲息するメタン生成菌によって生産されたメタンが、イネや樹木の維管束系を経て放出されると言われている。しかし、実際に植物表層にメタン資化性細菌が棲息し、メタンを消費しているのかどうかについてはわかっていなかった。一般にメタン資化性細菌は単離が困難であることが予測されたため、筆者らは、様々な植物試料より、メタンを単一炭素源とする集積培養を行い、メタン資化性微生物コンソーシアムの確立を試みた。その結果、植物試料から予測以上の高頻度でメタン資化性微生物コンソーシアムを確立し、植物表層にはメタンを炭素源として利用する微生物が存在することを確認した。さらに各コンソーシアムに含まれる遺伝子解析から、植物圏ではメタン資化性細菌とメタノ

ール資化性細菌が共存していることがわかった (未発表データ)。

メタン資化性菌のほとんどがメタンのみしか利用できない偏性メタン資化性菌であるのに対し、メタノール資化性細菌にはメタノール以外の炭素源を利用できる通性メタノール資化性細菌も存在することから、メタン資化性菌がメタンを代謝する課程で生じたメタノールやその他の代謝産物をメタノール資化性細菌が利用していると考えられる。これはメタンを単一炭素源とする *in vitro* の結果であるが、実際の植物表層にはメタンだけでなくメタノールも存在し、他にも微生物が利用可能な炭素源が存在する。メタン酸化を触媒するMMOは、メタノールも基質とすることから、植物表層に高濃度のメタノールが存在すると、メタン酸化はほとんど起こらない。さらに、メタン資化性細菌の中にはメタノールによる生育阻害を受けるものがあり、メタノール資化性細菌はメタノールを消費することにより、メタン資化性細菌の生育・メタン酸化能を促進するという相利共生関係が植物圏で確立されていると考えられる。

また、著者らは、森林土壌から、新属新種のメタン資化性細菌 *Methylovolum miyakonense* を含む微生物コンソーシアムを確立し¹²、コンソーシアム中に存在する *Rhizobia* 細菌がメタン酸化を促進することも明らかにしている (未発表データ)。

8. おわりに

従来、光合成による炭素固定の基質は CO_2 に限られてきたが、植物圏に生息するC1微生物を植物表面に定着させ、植物バイオマスからのC1化合物を利用して、光合成代謝産物の供給もしくは CO_2 へ酸化することができる。これにより植物表面での光合成基質や有効 CO_2 濃度が局所的に上昇し、炭酸固定効率の上昇が見込まれる。このような技術により、 CO_2 より大きな温室効果をもつメタンの植物からの放出量を削減できるだけでなく、間接的に光合成基質の対象として拡張でき、C1化合物の生物資源化が可能となる。つまり、植物と微生物の生命共同体は、 CO_2 のみならず、その他の還元型C1化合物を生物資源化の原料として利用していることにもなる。これは、地球温暖化ガスの削減としての意味をもつばかりでなく、例えば植物細胞を微生物による有用物質生産のためのプラットフォームとして適用することも可能かもしれない (Fig. 4)。

バイオマス利用に関する研究開発が推進される一方で、バイオマスを再生する際に律速となっている炭素固定のステップを増強しようとする試みは、植物単独としての機能向上が図られてはいるものの、微生物を含めた炭素

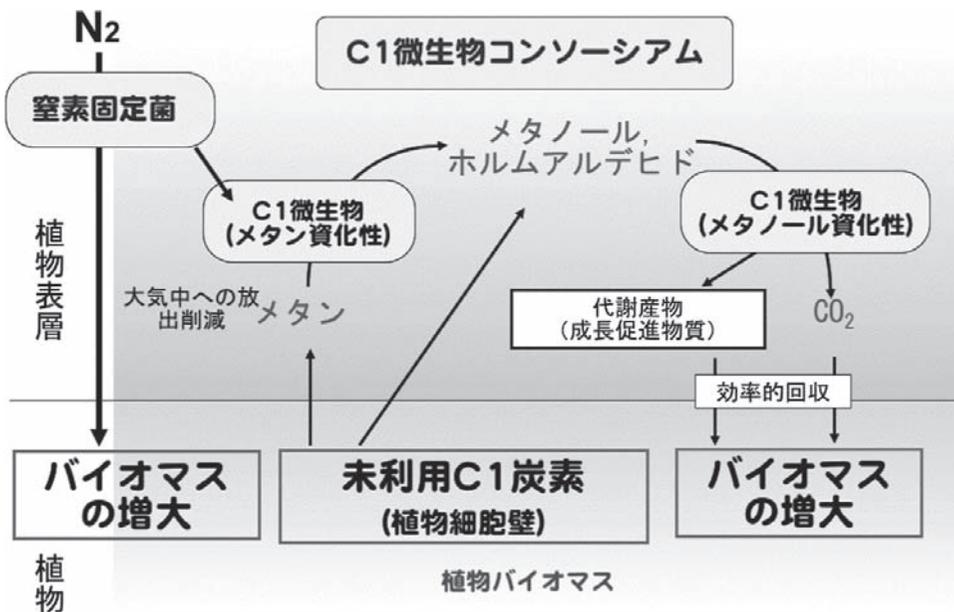


Fig. 4 Carbon fixation through symbiotic relationship between C1-microorganism and plants

固定という概念は、世界的にも国内的にも、立ち上がってきたばかりで、まだ黎明期にある。このような革新的な技術開発は、環境負荷削減技術の開発のみならず、植物工場や植林事業など、新しいスタイルのアグリビジネスへ参入を図るビジネスチャンスにも繋がることを期待している。

References

1. F. Keppler, J. T. G. Hamilton, M. Brass, T. Rockmann: *Nature*, **439**, pp.187-191 (2006)
2. G. A. Olah: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, pp. 2636-2639 (2005)
3. R. Fall, A. A. Benson: *Trends Plant Sci.*, **1**, 296-301 (1996)
4. W. A. Corpe, D. V. Basile: *Dev. Indust. Microbiol.*, **23**, pp. 483-493 (1982)
5. R. L. Koenig, R. O. Morris, J. C. Polacco: *J. Bacteriol.*, **184**, pp. 1832-1842 (2002)
6. Z. S. Omer, R. Tombolini, A. Broberg, B. Gerhardson: *Plant Growth Regul.*, **43**, pp. 93-96 (2004)
7. H. Yurimoto, N. Kato, Y. Sakai: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **84**, pp. 407-416 (2009)
8. M. Goenrich, R. K. Thauer, H. Yurimoto, N. Kato: *Arch. Microbiol.*, **184**, pp. 41-48 (2005).
9. L. M. Chen, H. Yurimoto, K. Z. Li, I. Orita, M. Akita, N. Kato, Y. Sakai, K. Izui: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **74**, pp. 627-635 (2010).
10. Z. Song, I. Orita, F. Yin, H. Yurimoto, N. Kato, Y. Sakai, K. Izui, K. Li, L. Chen: *Biotechnol. Lett.*, **32**, pp. 1541-1548 (2010).
11. H. Iguchi, H. Yurimoto, Y. Sakai: *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **61**, 810-815 (2011).

低炭素・資源循環型下水処理システムをめざして¹

楠田 啓²、横田 昌志²、野田 秀夫³、小林 義雄^{3,4}

Sewage Treatment System Based on Low Carbon and Resources Circulation Technologies

Hiromu Kusuda, Masashi Yokota, Hideo Noda, Yoshio Kobayashi

Graduate School of Energy Science, Kyoto University²

Kansai Chemical Engineering Co., Ltd³,

Envirotech Corporation⁴

Abstract

Methane Fermentation has attracted attention as one of measures against global warming. However, in order to spread it, the technology innovation that enables to improve the digestive efficiency from 50-60% to 90% and to reduce the volume of fermenting tank to one third-one fifth is needed. If the digestive efficiency is improved to 90%, sewage treatment plants become plants that don't heavily emit but reduce the green house gas, and that collect large amount of energy resource (methane), nitrogen fertilizer (ammonium sulfate) and phosphate fertilizer (MAP) from sewage sludge. Water extraction system methane fermentation advanced from original methane fermentation system achieves this technology innovation.

Key words: Innovative sewerage, High-efficient methane fermentation, Resources circulation, Greenhouse gas

1. はじめに

メタン発酵が日本の下水処理で取り入れられたのは約 80 年前であり、攪拌条件・温度条件等の科学技術の知見が少しずつ加えられて現在に至っている。多くの科学技術がこの 80 年の間に目覚ましい発展を遂げ、80 年前には想像もしなかったコンピュータ、テレビ、携帯電話などが庶民の間に普及しているのと比べると、巨大設備で 3 週間ほど掛けて消化率 50~60% を得る下水汚泥メタン発酵はあまりにも進歩が緩慢である。

(1) 脱水汚泥メタン発酵の開発研究

メタン発酵は連続操作で物質の変化を取り扱う点で化学工業のプロセス技術とよく似ているが、化学工業では反応率が 90% 以上にならないと技術が完成したとは考えず、90% をめざして最大限の努力をするが、下水処理分野では学会も設備業界も 50~60% の消化率と巨大な発酵槽に疑問を感じることなく今日に至っている。約 20 年前にメタン発酵の技術革新をめざして「脱水汚泥メタン発酵」の開発研究を行い、下記の結果を得た。

初沈汚泥の場合：

約 90% 消化率と 1/3~1/5 の発酵槽容積

窒素分の多い余剰汚泥の場合：

槽内に供給する水量が少ないために槽内の NH₃ 濃度

が高くなりすぎてメタン化が進まなくなる。しかし、発酵槽容積・消化率の点で画期的な成果を上げた。

(2) 脱水汚泥から水分抜き取り式への進化

しかし、余剰汚泥など窒素分の多いバイオマスの処理では NH₃ 濃度障害を受ける、脱水コストが高い（汚泥焼却法では脱水コストは更に高い）点が大きな欠点だった。また他方「脱水汚泥のメタン発酵」の基礎研究¹⁻³で「汚泥濃度 vs TOC 総量」（Fig. 2 参照）の関係を明らかにした。このデータは汚泥濃度を上げると発酵速度が上がる事を示している。「脱水汚泥メタン発酵」の高消化率はこの原理に基づいている。

NH₃ 濃度障害と脱水コスト問題の解決策として通常メタン発酵の消化槽から水分を抜き取って槽内の汚泥濃度を上げる方式即ち「水分抜き取り式メタン発酵」を考案した。つまり発酵槽から水分を抜き取ることによって「脱水汚泥メタン発酵」で得た約 90% 消化率と発酵槽の小型化(1/3~1/5)を図るという計画である。

(3) 低炭素・資源循環型の下水処理システム

従来の下水処理システムではエネルギー・コストを無視して最終廃棄物の処理は焼却中心でやってきた。その結果下水処理場は電力・エネルギーの大量消費・温室効果ガスの大量発生施設になった。90% 消化率が実現すると汚泥に含まれている炭素の 90% が消化ガスに、窒素とリンの 90% が NH₃、P₂O₅ として消化液中に溶け出す。この脱離水からリン酸肥料・窒素肥料が低コスト・高純度で容易に回収できる。リンは資源枯渇の観点からアメリカ・中国では輸出禁止となり、国際価格が高騰している⁶。(Fig. 7 参照) 輸入量の約 16% が下水汚泥に含ま

1. 平成 23 年 6 月 2 日 本会 126 回例会において発表

2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科

3. 関西化学機械製作株式会社

4. 有限会社 エンバイロテック

平成 23 年 4 月 14 日受理

れていると言われている⁶ことから下水汚泥からの資源回収型下水処理は 21 世紀のめざすべき方向である。

2. 脱水汚泥メタン発酵の開発研究¹⁻³

脱水汚泥のメタン発酵技術の開発はメタン発酵の弱点（低消化率、巨大発酵槽）を改善する目的で技術革新をめざして 20 年前に日立造船で行ったものである。その当時の日立造船は下水処理分野に新たに事業展開したいとアイデア募集をしていた。脱水汚泥のメタン発酵技術の開発はそんな中で提案であった。しかしこの提案に対する評価は「①脱水ケーキの攪拌は困難だからメタン発酵が出来る訳がない。②そんなメタン発酵は聞いたことがない。等々」と四面楚歌であった。文献調査ではメタン発酵槽に投入する汚泥濃度の上限は 8%であった。「連続実験の中で脱水ケーキは発酵が進めば固体有機物の液化・ガス化が進むので攪拌云々は問題ではない」が私の結論であった。社内には反対が多く実験が始まったのは 3 年後の 1991 年であった。

その当時は汚泥は脱水して焼却する方式の全盛時代だったので技術開発の継続が困難となり、ベンチスケール規模の連続実験を終えた段階で 1993 年に基礎研究を中断した。この技術開発に高い評価をしてくれた当時の建設省土木研究所汚泥研究室長の推挙による雑誌“PPM”の汚泥特集号での発表を最後に研究発表も終えることになった。しかし、その後日本・アメリカ・イギリス・カナダ・ドイツ・フランス・オランダ・ベルギーで 12 本の特許^{7,8}が成立した。ヨーロッパで今流行の乾式メタン発酵の先魁である。10 数年の時を経て 2020 年までに温室効果ガス 25% 削減の大波が到来し今日再び脚光を浴びている。

脱水汚泥メタン発酵の実験で得た初沈汚泥脱水ケーキ（15%（DS）濃度）のメタン発酵連続実験データと汚泥の可溶化速度を表す TOC 総量 (mg) vs 汚泥濃度(DS%) のデータを Fig. 1、Fig. 2 に示す。

【脱水汚泥メタン発酵の消化率の計算】

Fig. 1 から定常状態にある 24 日間の積算量を読み取る

投入有機質汚泥量：2.667 kg(DS)

消化ガス発生量：2.07 m³N

投入有機質汚泥量当たりの消化ガス発生量：

$$0.776 \text{ m}^3\text{N}/\text{kg}(\text{DS})$$

下水汚泥（有機質）分析値（金沢大学の報告書）⁵

H 6.22%, C 41.37%, N 7.40%（重量%）

投入基質汚泥の炭素量：

$$0.4137 \text{ kg}/\text{kg}(\text{DS}) = 34.47 \text{ mol}/\text{kg}(\text{DS})$$

消化ガス(CH₄+CO₂)の炭素量：

$$0.776 \text{ m}^3\text{N}/\text{kg}(\text{DS}) = 34.6 \text{ mol}/\text{kg}(\text{DS})$$

消化率：

$$34.6 \text{ mol}/\text{kg}(\text{DS}) \div 34.5 \text{ mol}/\text{kg}(\text{DS}) = 1.00$$

これが脱水汚泥メタン発酵実験から得た消化率である。

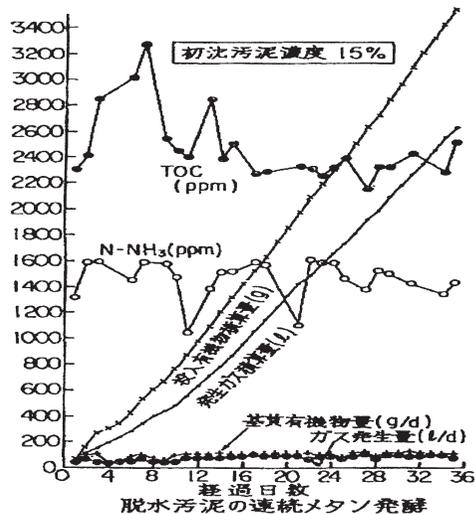


Fig. 1 Continuous methane fermentation for the dewatered sewage sludge.

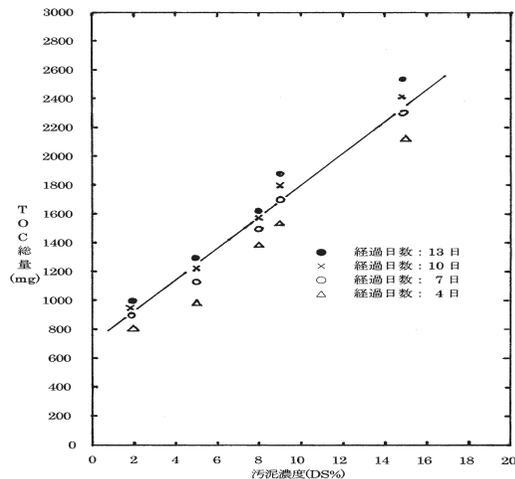


Fig. 2 Relationship between TOC(mg) and DS(%)

【TOC 総量 (mg) vs 汚泥濃度(DS%) について】

このデータは下記の要領で得たものである。予め下水汚泥に消化汚泥を加えて均一に植菌した汚泥を 6 本の遠心分離管に均等に注入し、遠心分離した後に上澄みの水分を抜き取り、その後必要な濃度になるように蒸留水を加えてプシルゴム栓で蓋をした後恒温槽に浸けて一定時間発酵させてガス発生量と液中の TOC を測定する。ガス中の炭素量と液中の炭素量の合計値を TOC 総量(mg)として縦軸に、汚泥濃度を横軸にして Plot したのが Fig. 2 である。横軸の汚泥濃度は厳密には菌体濃度を採るべきであるが、菌体濃度の測定が難しいので近似的に汚泥濃度で代表した。

【メタン発酵における汚泥濃縮の効果】

メタン発酵における汚泥濃縮効果は以下の様になる。

発酵槽容積：V (m³) [1]

投入汚泥量：A (m³/d) [2]

投入汚泥(DS)量：a (kg/d) [3]

滞留時間：t (d) [4]

汚泥 (DS) 濃度：b (kg/m³) [5]

$b \text{ (kg/m}^3\text{)} = a \text{ (kg/d)} \div A \text{ (m}^3\text{/d)} = a/A \text{ (kg/m}^3\text{)}$ [6]

[6]を使って[7]からAを消去すると

$t \text{ (d)} = V \text{ (m}^3\text{)} \div A \text{ (m}^3\text{/d)} = V/A \text{ (d)}$ [7]

$= Vb/a \text{ (d)}$ [8]

(菌体濃度) \propto (汚泥 (DS) 濃度) $= b \text{ (kg/m}^3\text{)}$ [9]

発酵速度が菌体濃度と滞留時間の積に比例する

(発酵速度) \propto (菌体濃度) \times (滞留時間) [10]

[8][9][10]から(単位を省略して記述)

(発酵速度) $\propto b \times Vb/a = (b)^2 V/a$

発酵速度は (b)² すなわち汚泥濃度の2乗に比例する。

つまり汚泥濃縮効果が大変大きい

通常メタン発酵(汚泥濃度：3%DS)と脱水汚泥メタン発酵(汚泥濃度：15%DS濃度)を上式に当てはめると

通常発酵：(発酵速度) \propto (消化率) $\propto 9 \text{ (V/a)}$

脱水汚泥発酵：(発酵速度) \propto (消化率) $\propto 225 \text{ (V/a)}$

となる。これが消化率に対する汚泥濃度効果である。滞留時間は発酵槽容積に逆比例するので滞留時間を発酵槽容積に振り替えることも出来る。ベンチスケール連続実験では通常メタン発酵の1/5程度の発酵槽を使っているため、90%消化率は菌体濃度が約5倍になった効果によるものと思われる。

3. 水分抜き取り式メタン発酵の開発研究⁹

脱水汚泥メタン発酵の弱点は①窒素含有率の高い汚泥を処理すると発酵槽に供給される水分が少ないためにNH₃濃度障害を生じメタン発酵が進まなくなる。②脱水コストが高い(汚泥焼却では自然に近づけるために脱水コストは遙かに高価)この弱点を克服するために考え出した策が「水分抜き取り式メタン発酵」である。基質バイオマスの水分を抜き取ってから発酵槽に投入するのと、発酵槽から水分を抜き取るのは発酵速度に対して同じ効果がある。定常運転中の発酵槽では有機物の可溶化・ガス化を通じて固体有機物が少なくなっているため水分抜き取りがし易くなっている。

「脱水汚泥メタン発酵」では90%の高消化率と発酵槽の小型化を得たが、メカニズムの基礎研究から明らかになった点は消化槽内の汚泥濃度を高めれば、固体有機物の可溶化が促進されて消化率が上がるということだった。NH₃濃度障害と脱水コスト問題を回避する策として考案したのが通常のメタン発酵槽の槽底から水分を抜き取る方式であった。この案の基礎原理は「脱水汚泥メタン発酵」の研究から受け継いだ「発酵槽内の水分を少なくして汚泥濃度を高めれば、発酵速度が上がり発酵槽の容積も小さくなる。通常のメタン発酵槽から水分を抜き取っ

て消化汚泥の体積が1/5になれば発酵槽容積は約1/5になる。また汚泥中の(菌体)濃度は5倍になり発酵速度は約5倍になる。」である。水分を抜き取る際にメタン発酵から発生するNH₃も同時に除去されるためにNH₃濃度障害が起こらない事と既設メタン発酵施設の高性能化が簡単に出来る点が「水分抜き取り式メタン発酵」に新たに加わった大きなメリットである。発酵槽底部に設けた水分抜き取り装置で水圧を利用して仕込んだ汚泥の水分の約80%を抜き取ることが出来れば発酵槽内の消化汚泥濃度は「脱水汚泥メタン発酵」の定常状態の消化汚泥濃度と同じ約4%になり、低コストでNH₃濃度障害を回避しながら、「脱水汚泥メタン発酵」で得た90%の消化率と発酵槽小型化が再現できる。またメタン発酵槽で消化できない汚泥成分を熱処理する装置も備わっているため余剰汚泥の消化率も上がる。水分抜き取り装置と余剰汚泥の熱処理装置を既設メタン発酵設備に付設するだけで既設メタン発酵設備を高性能化することが出来る。水分抜き取りは機械濃縮で行うのが常套手段であるが、メタン発酵のもう一つの課題である高コスト構造を改善するために発酵槽の底部にフィルター付き導管からなる水分抜き取り装置(Fig. 3を参照)を接続し、フィルターに掛かる水圧を利用して発酵槽から水分を抜き取る方法を考案した。

この案の成否は、①消化汚泥のケーキ層の水分透過性と②消化汚泥ケーキの濾布からの剥離性が如何に改善できるかにかかっている。

①の透過性は有機質汚泥の割合が高くなるほど悪くなる。有機質が70%を超すと脱水が困難になると言われているが、消化率が90%に達すると、消化汚泥の有機質が28~35%(消化率50%の通常メタン発酵の消化汚泥の有機質割合は67~74%)になる。これに凝集剤の添加で汚泥を改質できれば①の透過性は克服できる。その上に水柱10~20mの水圧を掛ければ、仕込んだ下水汚泥水分の80%抜き取りは実現可能と思われる。②の剥離性は濾布材質を汚泥が付着しにくい疎水性・撥水性のフッ素系樹脂等とし、且つ薬剤添加効果と逆洗効果を併用すれば仕込んだ下水汚泥水分の80%抜き取りは実現可能と思われる。

この案が実現すれば機械濃縮のための設備と動力費が少なくなる。ポンプ循環が槽内攪拌の機能を兼ねていることを考えれば攪拌動力費が割安になる。

余剰汚泥は菌体を多く含むので発酵槽の中での可溶化が進まない。そこで予めメタン発酵処理して水分を抜き取って消化汚泥(余剰汚泥の菌体を多く含む)濃度を高めて熱処理槽(水柱20mの圧力下で130℃まで昇温が可能)で熱処理を行い3%DS濃度の汚泥(約15℃)と混合して約40℃に加温して発酵槽に投入する。

Fig. 3に水分抜き取り装置の概念図を示す。

Fig. 4に水分抜き取り式メタン発酵システムの概念図を示す。通常メタン発酵との関係を分かり易くするため

に Fig. 5 に通常メタン発酵システムの概念図を示す。Fig. 4、Fig. 5 では処理する下水汚泥は全く同じであるが、発酵槽から水分を抜き取るだけで全く異なった性能になる。

発酵槽底部に設けた水分抜き取り装置で水圧を利用して仕込んだ汚泥の水分を約 80%抜き取ることができれば発酵槽内の消化汚泥濃度は約 4%になり、低コストで NH₃ 濃度障害を回避しながら、「脱水汚泥メタン発酵」で得た 90%の消化率と消化槽小型化が再現できる。熱処理装置も備わっているため余剰汚泥の消化率も上がる。水分抜き取り装置と余剰汚泥の熱処理装置を既設メタン発酵設備に設備するだけで既設メタン発酵設備を高性能化することができる。

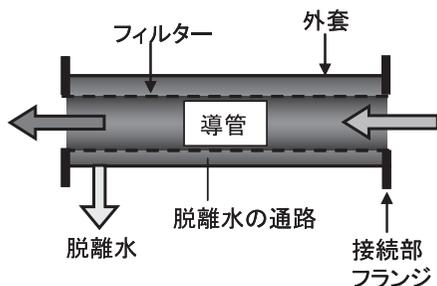


Fig. 3 Water extraction equipment

4. 低炭素・資源循環型の下水処理システム

快適な市民生活で発生した汚物・廃棄物をきれいにしてくれているのが下水処理場であるが、下水処理場の実態は、下水をきれいな水と汚い汚泥に分けてきれいな水を河川・海洋に放流し、汚い汚泥は厄介物として埋め立て・焼却処分されている。焼却処分は環境が一見きれいになったと思いきや大量の補助燃料を消費しながら大量の温室効果ガス(N₂O、CO₂)を発生している。しかし厄介物も均質で大量に集まれば資源になると言われているが、有機質汚泥の分析値によると炭素：41.4%、窒素：7.4%、リン：2.5%が含まれており、下水汚泥はまさにエネルギー・アンモニア・リン資源の宝庫である。この資源を低コストで効率よく回収するのが 21 世紀の下水処理技術である。その鍵となるのが高効率のメタン発酵技術である。メタン発酵の消化率が 90%になれば炭素の 90%が消化ガスに、窒素の 90%が NH₃ として、リンの 90%が PO₄ として消化液中に溶け出す。「水分抜き取り式メタン発酵」では約 80%の水分が脱離水として抜き出され、残る 20%の水分は廃棄消化汚泥と共に排出されるが、焼却前の脱水で 20%に相当する水分の 90% 近くが回収される。このように「水分抜き取り式メタン発酵」では NH₃、PO₄ の回収に理想的な状態が得られる。この脱離水に MgCl₂ を添加するだけで難溶性の MAP (MgNH₄PO₄・6H₂O) が晶析し、MAP の結晶を濾別した

液をイオン交換樹脂に通すと NH₃ が除去される。NH₃ を吸着したイオン交換樹脂を H₂SO₄ で再生すると硫酸 ((NH₄)₂SO₄) が回収できる。この MAP、硫酸はいずれも肥料であり、回収工程が単純であるために製造コストは安価と考えられる。

通常の下処理システムでは脱窒、脱リンのためのコストを掛けているが、低炭素・資源循環型下水処理システムでは脱窒、脱リン経費が不要になる上に回収した肥料・消化ガスが収入源となるために下水処理費は大幅に安くなると思われる。

Fig. 6 に低炭素・資源循環型下水処理システムの概念図を示す。

リン資源の枯渇と地球上の人口増加に加えて、アメリカ、中国が輸出しなくなったことが原因でリンの輸入価格が高騰している (Fig. 7)。また下水汚泥には輸入リンの 16%に相当するリンが含まれていると述べている (農水省生産局 2008 年 7 月)⁶。低炭素・資源循環型下水処理システムが実用化すれば下水処理場が「水分抜き取り式メタン発酵」を中心にスリムになり、新設処理場では下水処理全体の運営経費が大幅に安価になると思われる。

5. 地球温暖化対策への貢献

現在下水処理場では水っぽい汚泥を補助燃料を使って無理やり焼却している。またメタン発酵で処理する場合も約 50%の未消化汚泥は補助燃料を使いながらの焼却処理である。その結果 大量の温室効果ガス (温暖化係数 310 の N₂O や CO₂) を発生しているが、メタン発酵の消化率を 90% に転換すれば下水処理場は焼却する物が少なくなり、その結果、温室効果ガスの発生も少なくなる。また脱窒工程で発生する N₂O も無くなる。その結果温室効果ガス発生施設から削減施設に転換出来る。

Table 1 Relationship between greenhouse gas and digestive efficiency

メタン発酵方式	通常法 消化率：45%	水分抜き取り式 消化率：90%
メタン発酵で発生する CH ₄ 回収量	△0.404t	△0.807t
消化汚泥焼却に伴う N ₂ O 発生量	0.671t	0.122t
消化汚泥焼却に伴う補助燃料消費量	0.141t	0.052t
合計	0.408t	△0.663t

Table 1 に下水汚泥 1 t(DS) から発生する温室効果ガス量と消化率の関係を示す。なお、下水汚泥 1 t(DS) の全量を消却した場合の温室効果ガス発生量は約 1.48 t である。△は温室効果ガス削減を表す。消化率を 90% に

すれば、汚泥からの資源回収も進む。消化率 90%をもたらす水分抜き取り式メタン発酵技術は下水処理場を 21 世紀に相応しい低炭素・資源循環型システムに転換する Key Technology である。(Fig. 6 参照)

6. おわりに

日本のメタン発酵は約 80 年の歴史があるが、今日に至るもメタン発酵システムの基本型は変わらず、巨大発酵槽と低消化率が続いている。私はこのメタン発酵に技術革新を持ち込むべく反応工学とプロセス技術開発の手法を駆使して「通常メタン発酵」を「脱水汚泥メタン発酵」に進化させ、さらに「水分抜き取り式メタン発酵」に進化させて、その成果を 21 世紀に相応しい「低炭素・資源循環型下水処理システム」に発展させたいと思っている。このような大掛かりな変革を進めるには技術だけでなく時の利、人の利が必要であります。時の利は地球温暖化と資源循環と日本経済の停滞であり、人の利はこの問題に関心を持って下さる人の輪です。

この度は環境資源工学会が関心を持って投稿を受けられて下さったことに感謝申し上げます。

References

1. “The methane fermentation for dewatered sewage sludge(Effect of Sludge Concentration)” The 57th

Annual Conference of The Society of Chemical Engineers, Japan I 106 (1992)

2. “The methane fermentation for dewatered sewage sludge (Impediment Factor and Reaction Mechanism)” The 57th Annual Conference of The Society of Chemical Engineers, Japan I 106 (1992)
3. “The study on methane fermentation for dewatered sewage sludge” The 30th Annual Conference of Japan Sewage Works Association 608-610(1993)
4. “Methane fermentation for dewatered sewage sludge” PPM 25, 34~41 (1994)
5. “Establishment of Zero-emission Processing Technology for Organic Sludge by Multistage Distillation- Chemical Analysis of Sewage Sludge” Report of the Industrial Research Institute of Ishikawa 2004 Vol58
6. “The Change of Import Price on Fertilizers” the July, 2008 Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries Agricultural Production Bureau
7. “Anaerobic digestion for dewatered sewage sludge” Japanese Patent No.2138131
8. “Anaerobic digestion for dewatered sewage sludge” Japanese Patent No.2997833
9. “Methane Fermentation Method by dewatering out of fermentation tank” Laid-open Japanese Patent Publication No.2010-51955

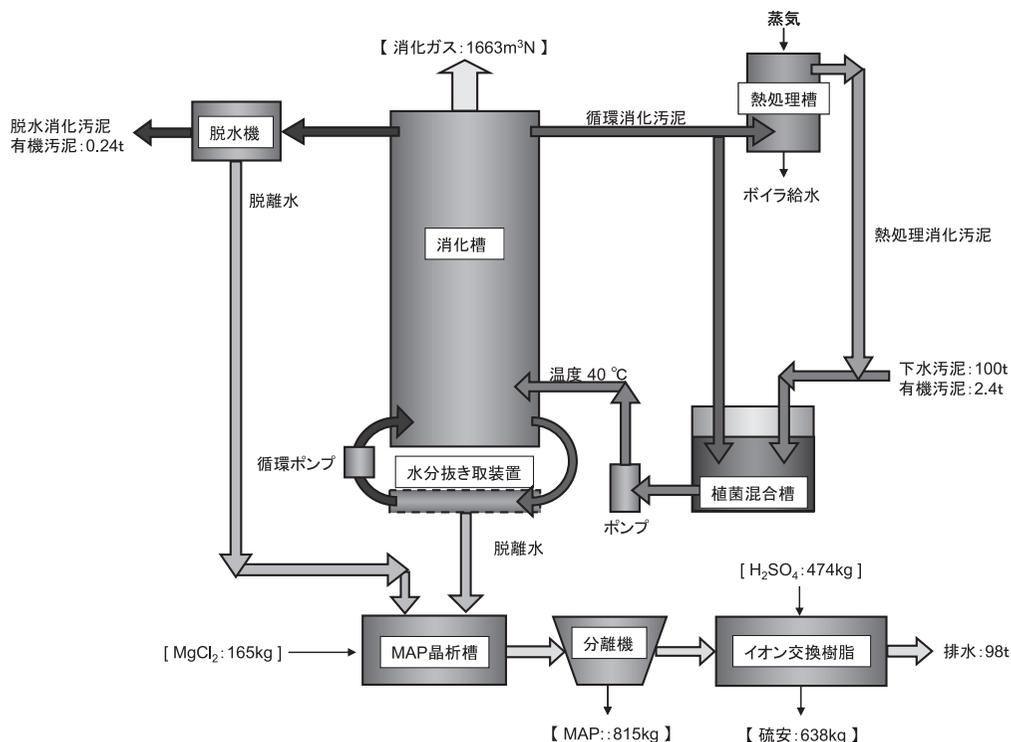
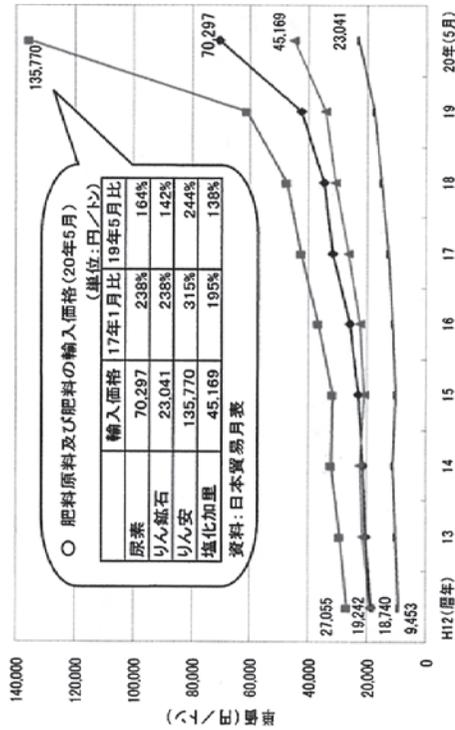


Fig. 6 Sewage treatment system based on low carbon and resources circulation technologies

我が国における肥料原料及び肥料の輸入価格の推移



資料: 日本貿易月表

Fig. 7 Change of the import price of fertilizers

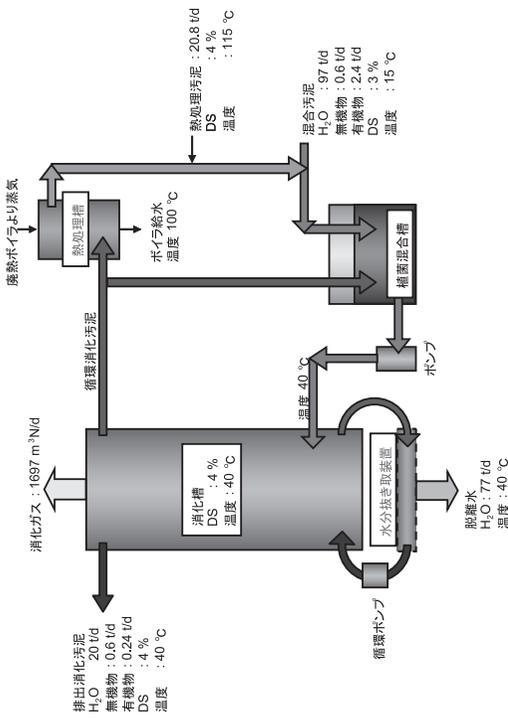


Fig. 4 Water extraction system methane fermentation

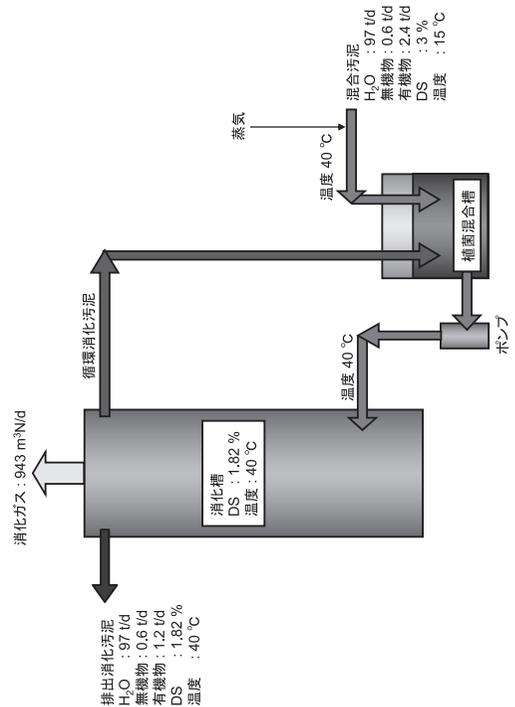


Fig. 5 Original methane fermentation system for sewage sludge

有価金属の自然界における濃集機構に学ぶリサイクル —鉄・マンガンによる貴金属の濃集・分離の可能性—¹

米津 幸太郎², 横山 拓史³, 渡邊 公一郎²

Recycle of Valuable Metals Learning from Concentration Mechanism in Nature

Kotaro YONEZU, Takushi YOKOYAMA and Koichiro WATANABE

² Department of Earth Resources Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

³ Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University

Abstract

In order to recover valuable metals from various kinds of wastes, it is necessary to concentrate and separate them. For this purpose, concentration mechanism in nature, such as concentration of platinum group metals in marine ferromanganese nodule or crust, can be a good model for the development of environmental-friendly recycle system. The coprecipitation behaviors of gold or platinum by manganese(II) or iron(III) hydroxides and chemical state of precious metals after coprecipitation are investigated. Both manganese(II) and iron(III) hydroxide can be good scavengers for gold and platinum. In particular, gold(III) ions are effectively coprecipitated and reduced to metallic gold with manganese hydroxide. Platinum(IV) ions are also coprecipitated with manganese hydroxide, but not present as metallic state. In addition, the coprecipitated gold can be dissolved with dilute HCl, while the coprecipitated platinum are still incorporated into manganese phase after immersion into dilute HCl. Therefore, gold and platinum can be selectively separated from each other due to the difference in coprecipitation mechanism and change in chemical state of gold and platinum.

Key words: Recycle, Gold, Platinum, Concentration, Natural system, Ferromanganese

1. 結 言

金や白金などの貴金属は化学的に安定であり、その加工性や化学特性を活かして電子機器デバイス、触媒や医療用、装飾品として広く我々の生活に用いられ、不可欠なものとなっている。金の大陸地殻存在量は0.003ppmと稀有であり、経済的に成り立つには数ppm程度、すなわち1000倍程度濃集されなければならない。金は一般に自然金（エレクトラム：金銀合金）として産し、日本では世界最高品位（平均品位：約40ppm）を誇る鹿児島県・菱刈金鉱床に代表されるように熱水性鉱脈鉱床に産する

ことが多い。近年、金の需要及び価格は高まりを見せしており、日本国内に限れば金の生産量は国内鉱山から約8t、輸入鉱石から約120t、そしてリサイクル金から約50tを生産している¹。

白金の大陸地殻存在量は0.01ppmであり、南アフリカ・米国・カナダの層状貫入岩体に伴う鉱床、あるいはロシアの砂鉱床にて世界の大部分を産出している。日本の白金消費量は32.5t（2007年）²で、リサイクル以外の白金を全量輸入に頼っている。このような状況の中で日本は、約40年間にわたって深海底資源の調査を継続してきている。それは他ならぬ白金族元素を含む有価金属を多量に含有する資源、いわゆるマンガントラスト・マンガングラストを対象とした調査である。マンガントラストはマンガンと鉄の酸化物を主成分とする化学堆積物である。その起源は海水であり、海水に溶存していた化学成分やごく小さな懸濁粒子が長い時間をかけて堆

- 1.平成23年6月2日 本会第126回例会において発表
 - 2.九州大学大学院工学研究院地球資源システム工学部門
 - 3.九州大学大学院理学研究院化学部門
- 平成23年3月31日受理

積・成長したものである。このように外部からのエネルギーをほとんど得ることなく形成された鉄・マンガン堆積物中に白金を含む有価金属が多く濃集したことになる (Fig. 1)。Fig. 1を見ると、白金は地殻岩石と比べてもマンガン団塊中に濃集している元素と言え、金に関しては海水と比べるとマンガン団塊中に濃集している元素と言える。このように自然界の海産マンガン堆積物中には金・白金が低エネルギーで効率よく濃集していることから、本研究ではその濃集機構にならったそれら貴金属元素のリサイクルについての検討を室内実験を通して行った。

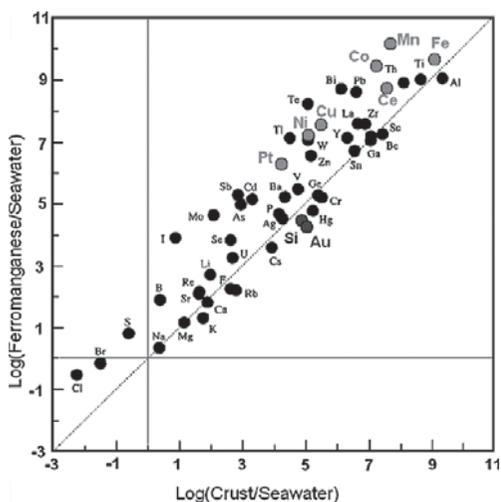


Fig.1 Concentration factor in ferromanganese nodule or crust normalized by concentration in seawater³.

2. 実験

2.1 試料溶液の調製

実験に用いた金(III)、白金(IV)イオン溶液は原子吸光分析用の金、白金標準溶液 (和光純薬:1000 ppm Au 及び Pt)をそれぞれ用い、マンガン(II)を含む水溶液は $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (和光純薬) を 0.1 mol dm^{-3} の塩酸に溶解させて、塩化鉄(III)を含む水溶液は $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を 0.01 mol dm^{-3} の塩酸にそれぞれ溶解させて調製した。試料溶液はこれら水溶液を希釈・混合し、電解質として NaCl (和光純薬) を 0.12 mol dm^{-3} になるように加えた。用いた試薬はすべて特級試薬で、すべての溶液は超純水を用いて調製した。

2.2 実験手順

すべての実験は室温でバッチ法によって行った。目的量の金(III)イオン及び白金(IV)イオン (5 - 100 ppm)、Mn(II)イオンあるいは Fe(III)イオン ($0.005 \text{ mol dm}^{-3}$)

と電解質を含む 500ml の試料溶液を調製し、その溶液の pH を水酸化ナトリウム水溶液により Mn(II)イオンとの共沈では 9 に、Fe(III)イオンとの共沈では 6 にそれぞれ調整した。この pH を調整した時点を反応開始とし、反応中は溶液の pH を ± 0.1 に保持した。任意の時間間隔で懸濁溶液を $0.45 \mu m$ のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中の金及び白金濃度を原子吸光法で測定するとともに、ろ取物は風乾させた後に XPS によりそれぞれ分析を行った。

次に、共沈された金及び白金の可溶性を検討するために、前記で得られたろ取物を 1 mol dm^{-3} の塩酸に浸出させた。任意の時間間隔で懸濁溶液を $0.45 \mu m$ のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中の金及び白金濃度を原子吸光法で測定した。

2.3. 分析手法 (XPS)

測定には九州大学中央分析センターの X 線光電子分光装置 (Shimadzu KRATOS AXIS-165) を用いた。測定にはモノクロメーターで単色化された $AlK\alpha$ 線を用いた。X 線の動作条件は管電圧 15kV、電流 2mA とし、スペクトルは step を 0.1 eV 、 298 ms/point にて収集した。風乾したろ取物をカーボンテープに塗布し、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ の超真空中で測定を行った。C1s の 284.6 eV により帯電及びエネルギー補正を行い、得られたスペクトルは Shirley 法によってバックグラウンド補正を行った後に XPSPEAK4.1 によりカーブフィッティングを行った。

3. 結果および考察

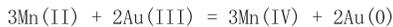
3.1 水酸化マンガン(II)による金(III)及び白金(IV)イオンの共沈挙動と共沈された金・白金の化学状態

Fig. 2 及び Fig. 3 に水酸化マンガン(II)による金(III)及び白金(IV)イオンの共沈率をそれぞれ示す。金に関しては、1 時間以内にほぼすべての金(III)イオンが水酸化マンガン(II)によって共沈され、共沈された金は 24 時間経過後も、その共沈物に捕捉されていることが分かった。一方の白金に関しては、反応開始より次第に共沈される白金(IV)イオンの割合が増加するものの、24 時間経過後の共沈率は約 40%にとどまることが分かった。

Fig. 4 に Mn の 2p 領域の XPS スペクトルを示す。a から c はそれぞれ Au/Mn 比が 1/10 で得られた含金-マンガン共沈物、二酸化マンガン及び水酸化マンガンの標準試料である。これらのスペクトルを比較すると、スペクトル a と b のピーク位置がほぼ同じであることがわかる。これは沈澱した水酸化マンガン(II)が金(III)イオンと共沈した際に、二酸化マンガンへと酸化されたことを示すものである。一方で水酸化マンガン(II)に共沈された金

の化学状態はピーク位置 (84.0eV) より 0 価の金、すなわち金属金に還元されていることが分かった。このことは反応開始後 24 時間が経過しても金は水酸化マンガン(II)上で金属金として安定して存在していることを示す。

金(III)イオンが pH9 において水酸化マンガン(II)に効率よくしかも急速 (1 時間) に共沈され、また金属金へと還元されることは報告されていた⁴が、この反応が自発的な金の脱着を伴わず、比較的、長時間安定であることが示された。これらマンガンの 2 価から 4 価への酸化反応と金の 3 価から 0 価への還元反応は化学量論的に進行する⁴と考えられ、その反応は以下のように書くことができる。



また、水酸化マンガン(II)に共沈された白金の化学状態はピーク位置 (74.7eV) より 4 価の白金、すなわち実験開始時と同じ化学状態から変化がなかったことが分かった。

次に、金(III)イオン及び白金(IV)イオンの共存条件における水酸化マンガン(II)による共沈を行った結果を Fig. 5 に示す。金に関しては白金の共存の有無にかかわらず、1 時間以内にほぼすべての金(III)イオンが水酸化マンガン(II)によって共沈され、その状態が 24 時間経過後まで保持されることが分かった。一方の白金に関しては、反応開始より次第に共沈される白金(IV)イオンの割合が増加するという傾向は金の共存の有無にかかわらず同じであったが、24 時間経過後の共沈率は金との共存下の方が高く 60%程度にまで上昇した。Fig. 5 では Au:Pt 比が 1:1 のみ (濃度は 3 種類) を示したが、Au:Pt 比を変化させて同様の実験を行ったところ、Au の割合を増加させるにつれて共沈される白金(IV)イオンの割合が著しく増加することが分かった。また、このとき共沈された金・白金の化学状態は金(III)イオンと白金(IV)イオンが共存していないときの結果と同じく、金は金属金として、白金は 4 価として存在していることが XPS により確認された。

金及びマンガンの酸化還元反応による化学状態の変化を考慮すると、この金の共存下における白金(IV)イオンのマンガン相への取り込み量が増加することを次のように解釈できる。まず、金(III)イオンが積極的に反応開始直後より水酸化マンガン(II)に共沈され、そこで酸化還元反応を伴うことで金属金と 4 価のマンガン相 (二酸化マンガン) を形成する。その反応の進行とともに溶液中に存在する白金(IV)イオンが二酸化マンガン(IV)を置換する形で取り込まれる。この結果は海産のマンガングラスタへの白金の濃集が 2 価ではなく 4 価で起こり^{5,6}、生成年代が古いほどその濃集係数が高まる (反応速度が遅い) 結果⁵と矛盾しない。

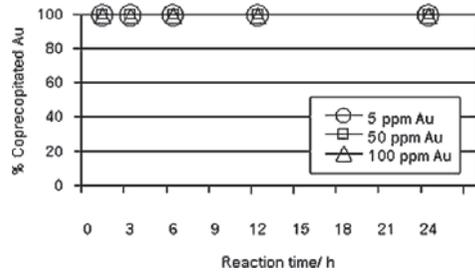


Fig.2 Percentages of Au coprecipitated with Mn(OH)₂ as a function of time in Au-Mn system. [Experiment conditions: pH 9, initial Au concentration 5, 50, and 100 mg dm⁻³].

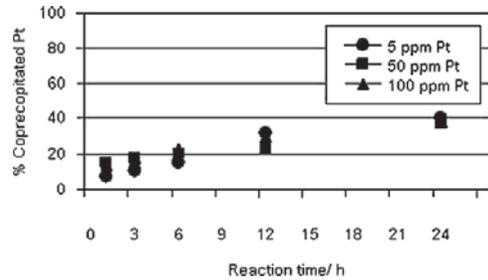


Fig.3 Percentages of Pt coprecipitated with Mn(OH)₂ as a function of time in Pt-Mn system. [Experiment conditions: pH 9, initial Pt concentration 5, 50, and 100 mg dm⁻³]

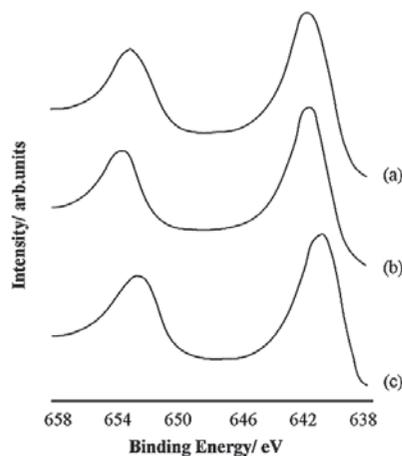


Fig. 4 XPS spectra of Mn 2p region for (a) gold containing coprecipitates. Initial Mn concentration: 0.005 mol dm⁻³. Initial Au concentration: 100 mg dm⁻³. Reaction time: 24 h.; (b) MnO₂ supplied from Chuo Denki Kogyo Co., Ltd.; (c) precipitated Mn(OH)₂ at pH9

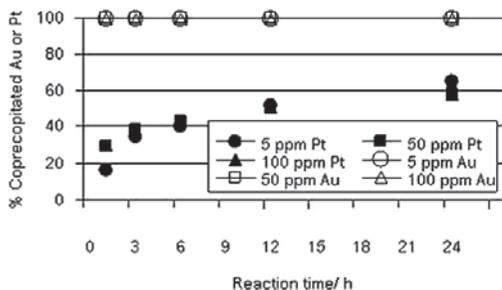


Fig.5 Percentages of Au and Pt coprecipitated with $Mn(OH)_2$ as a function of time in Au-Pt-Mn system. [Experiment conditions: pH 9, initial Au and Pt concentration 5, 50, and 100 $mg\ dm^{-3}$]

3.2 水酸化鉄(III)による金(III)及び白金(IV)イオンの共沈挙動と共沈された金・白金の化学状態

水酸化鉄(III)による金(III)イオンの共沈挙動及び共沈後の金の化学状態分析についてはすでに報告がある⁷。それによると、中性付近のpHにおいて、金(III)イオンは効率よく水酸化鉄(III)に共沈され、その反応は $[AuCl_4]^-$ の加水分解生成種である $[AuCl_2(OH)_2]^-$ の水酸基(Au-OH)と水酸化鉄(III)表面の水酸基(Fe-OH)との間の脱水縮合反応により Fe-O-Au 結合が生成することにより生じるとされている。また、そのときの共沈物中の金の化学状態は金属金と金(III)イオンの割合が3:7であると見積もられている。

一方の白金に関しては、金(III)イオンと同様に中性付近のpHで効率よく共沈され(Fig. 6)、そのときの共沈反応は1時間以内に平衡に達することがわかった。この結果は、金(III)イオンでの実験結果と類似しており、白金(IV)イオンの水酸化鉄(III)による共沈の際にも少なくとも1つの配位子交換(C1基からOH基へ)が必要であることを示唆している。また、水酸化鉄(III)に共沈された白金の化学状態はXPS分析より得られた2つのダブルレットピークの位置から解析を行った。その結果、ピーク位置より白金(IV)イオン(74.8eV)と白金(II)イオン(72.9eV)がおおよそ7:3で混合している状態であることが明らかとなった(Fig. 7)。ここでは金(III)イオンの水酸化鉄(III)による共沈⁴と同様に自発的な還元反応が白金(IV)イオンに対しても起こっていることが確認されたが、元素白金への還元には至らなかった。これは金と白金の酸化還元電位の違い、水酸化鉄(III)表面における金(III)及び白金(IV)イオンの安定性に起因するものと考えられる。

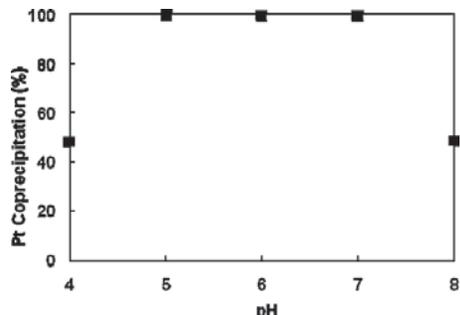


Fig.6 Percentages of Pt coprecipitated with Fe(III) hydroxide as a function of pH in Pt-Fe system. [Experiment conditions: reaction time 24hours, initial Pt concentration 5 $mg\ dm^{-3}$]

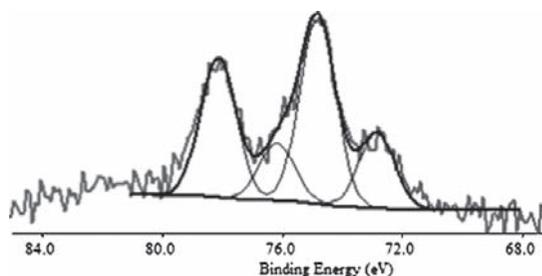


Fig. 7 XPS spectra of Pt 4f region for platinum containing coprecipitates. Initial Fe concentration: 0.005 $mol\ dm^{-3}$. Initial Pt concentration: 100 $mg\ dm^{-3}$. Reaction time: 24 hours.

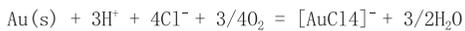
3.3 金と白金の分離

水酸化マンガン(II)と金(III)及び白金(IV)イオンの共沈による相互作用、水酸化鉄(III)と金(III)及び白金(IV)イオンの共沈による相互作用から明らかとなった共沈挙動の差異、共沈後のそれぞれの貴金属イオンの化学状態の差異より金と白金の簡便な分離回収方法について検討を行った。水酸化鉄(III)により金(III)イオンを共沈させ、その共沈物を1 $mol\ dm^{-3}$ の塩酸に浸出させると還元された金のみが紙上に残る⁷ことから、その手法にならって、水酸化マンガン(II)と金(III)イオン及び白金(IV)イオンの共沈物、水酸化鉄(III)と白金(IV)イオンの共沈物の塩酸浸出を行った。

その結果、水酸化マンガン(II)に共沈された金は金属金の状態で存在しているにも関わらず、1、0.1 $mol\ dm^{-3}$ の塩酸条件下で24時間以内にほぼ100%の金が脱離可能であった。一方の白金は価数を持った状態であるにもかかわらず、1 $mol\ dm^{-3}$ の塩酸で24時間以内に20%程度、0.1 $mol\ dm^{-3}$ の塩酸に至ってはほぼ0%の白金の脱離しか認められなかった。白金は前述の通り、二酸化マンガン(IV)との置換で取り込まれているために、相当量のマ

ンガン相を溶解させなければ脱離してこないことが示された。また金の希塩酸への溶解は、金ナノ粒子が水酸化マンガン(II)表面に生成されていることを示唆するものである。メソポーラスシリカ中の金ナノ粒子は濃塩酸中に浸出させることで溶解し、プラズモン吸収が消えることが報告されており⁸、この結果はバルクの金とは異なり、金微粒子であれば希塩酸に溶解しうる可能性を示している。したがって、原理的には金(III)イオンと白金(IV)イオンを同時に水酸化マンガン(II)によって共沈させ、その後0.1 mol dm⁻³の塩酸で浸出させると、金(液相)と白金(固相)の分離が可能である(Fig. 8)。

バルクの金は王水に対して可溶であるが、一般には硝酸あるいは塩酸には不溶である。また、1 mol dm⁻³の硝酸、0.5 mol dm⁻³の硫酸では金の溶解は認められなかったことから、この金微粒子の溶解の理由として以下の式が考えられる⁹。



他方、水酸化鉄(III)に共沈された白金イオンは、容易に1 mol dm⁻³の塩酸によって脱離された。水酸化鉄(III)に共沈された金は、十分に大きく成長するため、希塩酸には不溶である⁷。したがって、こちらも原理的には金(III)イオンと白金(IV)イオンを同時に水酸化鉄(III)によって共沈させ、その後0.1 mol dm⁻³の塩酸で浸出させると、金(固相)と白金(液相)の分離が可能である。

4. 結 論

水酸化マンガン(II)に共沈された金(III)イオンは24時間後も安定的に捕捉され、かつ金属金へと還元されていることが確認された。その金は微細な粒子のために0.1 mol dm⁻³の塩酸にでも可溶であった。一方の白金(IV)イオンは水酸化マンガン(II)が酸化されて形成された二酸化マンガン(IV)の4価のマンガンを置換する形で取り込まれており、0.1 mol dm⁻³の塩酸には不溶であった。したがって、水酸化マンガン(II)による金(III)・白金(IV)イオンの共沈と、その後の塩酸浸出を組み合わせることで原理的には金と白金の分離が可能である。

また、水酸化鉄(III)に共沈された金(III)イオンは十分にバルクとみなせ、1 mol dm⁻³の塩酸には不溶であり、また、白金(IV)イオンは価数を持った状態のまま水酸化鉄(III)表面に存在しているために1 mol dm⁻³の塩酸に可溶であったことから、こちらも金と白金の分離が原理的には可能である。

本研究の金と白金の水酸化マンガン(II)及び水酸化鉄(III)による共沈反応を用いた濃集と、共沈後の化学状態の変化の違いを用いての塩酸による分離は、共沈剤の添加が必要ではあるものの酸とアルカリのみを基本的には

用いる簡便な手法である。その他の貴金属元素の挙動を加えることにより、簡便な貴金属の選択分離回収へと発展することが期待できる。

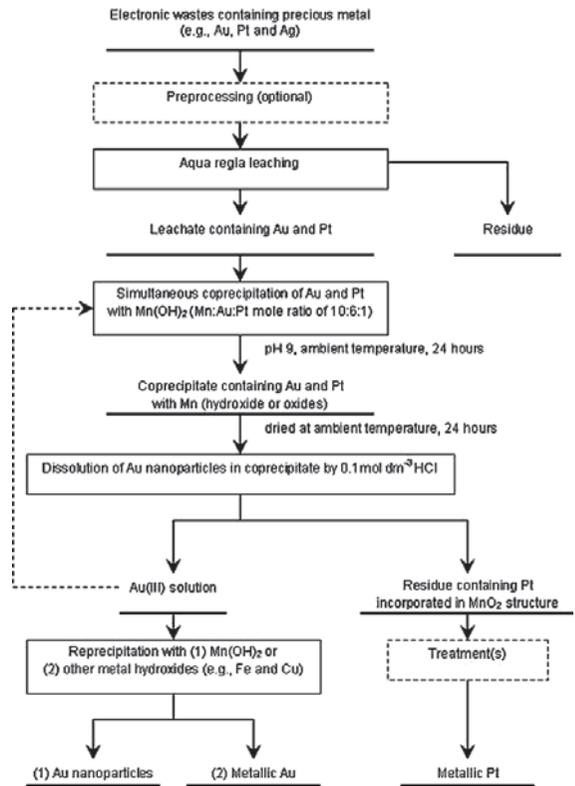


Fig.8 The proposed process for recovery of gold and platinum from electronic wastes by coprecipitation with Mn hydroxide and selective separation by HCl dissolution.

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省・科学研究費補助金若手スタートアップ「レアメタルの自然界における濃集メカニズムとそれに学ぶ環境低負荷型リサイクル」(研究課題番号 21860065)及び日本鉱業振興会研究助成金(平成20-22年度)により行われました。ここに記して、深く感謝の意を表します。

References

1. Keizai Sangyo Chosakai: Kogyo Binran (2007)
2. Johnson Matthey: Platinum Metals Review (2007)
3. N. Takematsu: La Mer, **30**, pp.315-337 (1992),
4. M. Yamashita, H. Ohashi, Y. Kobayashi, Y. Okaue, T. Kurisaki, H. Wakita and T. Yokoyama: J. Colloid Interface

- Sci., **319**, pp.25-29 (2008)
5. P. Halbach, C. Kriete, B. Prause and D. Puteanus: Chem. Geol., **76**, pp.95-106 (1989)
6. V. F. Hodge, M. Stallard, M. Koide and E. D. Goldberg: Earth Planet Sci. Lett., **72**, pp.158-162 (1985)
7. S. Kitamoto, K. Yonezu, H. Ohashi, Y. Motomura, Y. Kobayashi, Y. Okaue and T. Yokoyama: Journal of MMIJ, **123**, pp.406-412 (2007)
8. H. Shi, H. Bi, B. Yao and L. Zhang: Appl. Surf. Sci., **161**, pp.276-278 (2000)
9. C. H. Gammons, Y. Yu and A. E. Williams-Jones: Geochim. Cosmochim Acta, **61**, pp.1971-1983 (1997)

高い汚染物質除去率を示す RO/NF 膜の物理化学的特長¹

鈴木 祐麻², David G. Cahill^{3,6}, Jeffrey S. Moore^{4,6}, Benito J. Mariñas^{5,6}

Physico-chemical Properties of RO/NF Membranes for High Pollutant Removal

Tasuma SUZUKI, David G. CAHILL,
Jeffrey S. MOORE, Benito J. MARIÑAS

2. Department of Environmental Science and Engineering, Yamaguchi University

3. Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign

4. Departments of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign

5. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign

6. NSF Science and Technology Center of Advanced Materials for the Purification of Water with Systems,
University of Illinois at Urbana-Champaign

Abstract

The objective of this study was to apply Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) to obtain information on physico-chemical properties of RO/NF membranes including the concentration of charged chemical groups in the active layers, with the goal of elucidating the mechanisms underlying the difference in H_3AsO_3 rejection between commercial polyamide RO/NF membranes. The relationship between physico-chemical properties of RO/NF membranes and H_3AsO_3 /water transport parameters was assessed to find key water/ H_3AsO_3 transport phenomena controlling H_3AsO_3 rejection. Experimental observations were then used to provide recommendations for physico-chemical properties of polyamide active layers that would result in high water permeability and H_3AsO_3 rejection.

Key words: RO/NF Membranes, Partition, Diffusion, Cross-linking Degree, Active Layer Heterogeneity

1. 緒 言

1.1 水処理における RO/NF 膜の有効性と問題点

世界各地で顕著化している淡水資源の水質悪化や枯渇に伴い、海水淡水化と排水再利用による水の有効利用は今後より一層重要なテーマとなる。このことは、原水により多くの種類の汚染物質がより高い濃度で含まれることを意味するが、その一方で、処理後の水に要求される水質はますます高くなることが予想される。よって、低コストでありながら様々な汚染物質に対して高い除去率を示す水処理技術の開発が必要である。

逆浸透膜 (RO 膜) / ナノろ過膜 (NF 膜) は病原性汚染物質、有機化合物、塩分を含む様々な汚染物質に対して高い除去率を示す優れた水処理方法である。しかし、場所によって地下水に高い濃度で含まれる砒素酸 (H_3AsO_3) や海水に多く含まれるホウ酸 (H_3BO_3) に代表されるような低分子量で非荷電の汚染物質は、既存の RO/NF 膜により十分に除去されないことが報告されている。また、十分な処理水量を得るためには高い機械的圧力下で運転する必要があり、それは RO/NF 膜が比較的多くのエネルギーを消費する水処理方法であることの要因の一つとなっている。

1.2 RO/NF 膜の開発が困難な理由と本研究の目的

より高い水透過係数と汚染物質除去率を示す RO/NF 膜を開発するためには、ポリアミド層のどのような物理化学的特長が水透過係数や汚染物質除去率をコントロールしているのかという情報が必要である。しかし、現在の RO/NF 膜の主流であるポリアミド系 RO/NF 膜のポリアミド層は 150 nm 以下と非常に薄く、さらに約 50 μm (ポリアミド層の 300 倍以上) のポリスルホン支持膜からの妨害があるため、ポリアミド層だけを選択的に分析

1.平成 23 年 6 月 2 日 本会第 126 回例会において発表
2.山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻
3.イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校 物質工学科
4.イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校 化学科
5.イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校
土木・環境工学科
6.アメリカ国立科学財団 WaterCAMPWS
イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校
平成 23 年 3 月 4 日受理

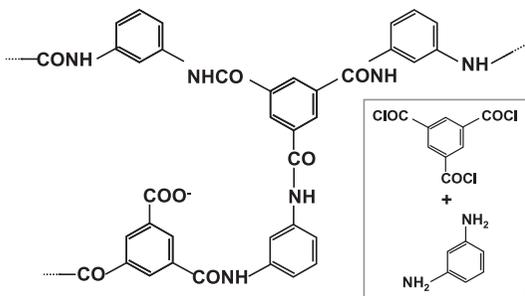


Fig.1 Chemical structure of fully aromatic polyamide active layers. Carboxyl groups in polyamide active layers are formed as a result of the hydrolysis of acryl chloride groups that did not react with amide groups during the interfacial polymerization.

することは容易ではない。その結果、ポリアミド層の物理化学的構造は明らかになっておらず、この現状はより高い水透過性と汚染物質除去率を示す RO/NF 膜を効率的に開発する妨げとなっている。本研究では、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) により、ポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ、架橋度を測定し、これらの物理化学的情報と H_3AsO_3 の除去率との相関を調べることで、高い汚染物質除去率を示す RO/NF 膜の物理化学的特長を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 対象膜と対象汚染物質

本研究で用いたポリアミド系 RO/NF 膜は、ESNA1-LF (Hydranautics), ESPA3 (Hydranautics), ESPAB (日東電工), ES10 (日東電工), SWC5 (日東電工), TFC-HR (Koch Membrane Systems), TFC-S (Koch Membrane Systems), NF90 (Dow Liquid Separation) の 8 種類である。対象とした汚染物質は As(III) である。As(III) の酸解離定数 pK_a は 9.2 であり、 $pH = 9.2$ 以下では中性の H_3AsO_3 が支配的化学種である。

2.2 RBS による膜の分析

(1) ポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ^{1,2}

RBS により分析する RO/NF 膜は、 $pH = 3.0$ の HCl 溶液に続いて $pH = 10.3$ の NaOH 溶液で十分にリンスすることで、ポリアミド層に含まれる $-COO^-$ 基とイオン会合をしている Ca^{2+} を Na^+ に置換した。なお、この前処理を行った理由は以下の二つである。まず、一つ目の理由は、RBS スペクトルにおいて S のピークの近くに現れる Ca のピーク (Fig.2) を最小限にすることで、ポリアミド層の平均厚さと表面粗さを決定するのに重要な S のピークを明確にするためである。そして二つ目の理由は、RBS

における各原子の感度は原子番号の二乗に比例し、原子番号が 20 の Ca は原子番号が 11 の Na に比べて感度が 4 倍近く高い (すなわち RBS スペクトルにより大きな妨害ピークが現れる) ためである。

前処理を行った膜サンプルの RBS 分析は 2 MeV の He^+ を用いて行い、得られた RBS スペクトルは市販のソフトウェア SIMNRA[®] で解析することでポリアミド層の元素組成、投影原子濃度 (projected atomic density)、半値全幅を決定した。そして、ポリアミド層の厚さがガンマ分布に従い密度は 1.24 g/cm^3 であるという仮定の下、投影原子濃度と半値全幅を平均厚さ (nm) と標準偏差 (nm) に変換した。

(2) ポリアミド中の $-COOH$ 濃度^{2,3}

ポリアミドに含まれる $-COOH$ は、界面重合反応の際にアミンと反応しなかった酸クロライドが加水分解することで形成される (Fig.1)。よって、ポリアミドの中に含まれる $-COOH$ 濃度とポリアミドの架橋度は負の相関があり、 $-COOH$ 濃度が高いポリアミドほど、よりオープンな構造を持ったポリアミドと表現できる。本研究では、 $pH = 10.3$ 下で $-COO^-$ を Ag^+ によって飽和し、その Ag^+ を RBS で定量することでポリアミド中の $-COOH$ 濃度を求めた。

2.3 ろ過実験²⁾

RO/NF 膜の透過流速と H_3AsO_3 の除去率は Osmonics 社の SEPA CF-HP 平膜試験セルを用いて測定した。供給水の H_3AsO_3 濃度は 2.5 mmol/L とし、 pH は HCl/NaOH を必要に応じて添加することにより $pH = 5.4$ に調節した。先述したように As(III) の酸解離定数 pK_a は 9.2 であるため、 $pH = 5.4$ では中性の H_3AsO_3 が支配的化学種である。

2.4 ろ過実験結果のモデリング²⁾

ろ過実験で得られたデータは溶解拡散-移流モデルを用いて解析を行った。ここでは、移流に関する説明は省略し、溶解拡散のコンセプトのみを説明する。溶解拡散による H_3AsO_3 の透過流速 J_{As} ($\text{mol/m}^2\text{-d}$) は式 1 で表される。

$$J_{As} = B_{As}(C_w - C_p) = \frac{K_{As} D_{As}}{\delta_{PA}} (C_w - C_p) \quad (1)$$

ここで B_{As} (m/d) は H_3AsO_3 の透過係数、 K_{As} (-) は H_3AsO_3 の水-活性層分配係数、 D_{As} (cm^2/s) は H_3AsO_3 の活性層内における拡散係数、 δ_{PA} (nm) はポリアミドの厚さ、 C_w は活性層近傍 (供給水側) の水相の H_3AsO_3 濃度、そして C_p は活性層近傍 (膜透過水側) の水相の H_3AsO_3 濃度である。一方、溶解拡散による水の透過流速 J_{H_2O} (m/d) は式 2 で表される。

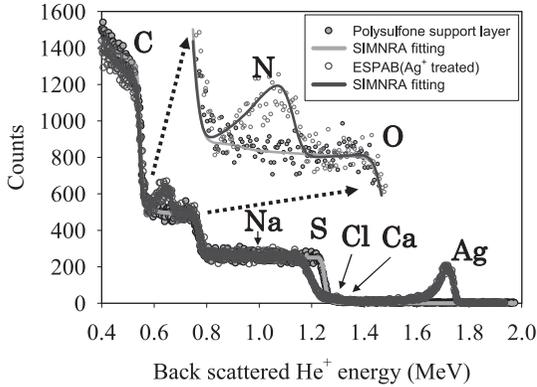


Fig.2 RBS spectra of polysulfone support layer (closed circle) and Ag^+ treated ESPAB membrane (open circle).

$$J_{H_2O} = A_{H_2O} \Delta P \quad (2)$$

ここで A_{H_2O} (m/MPa-d) は水の透過係数、 ΔP (MPa) は浸透圧の差を考慮した供給水と膜透過水との圧力差である。水の透過係数 A_{H_2O} は式 3 のように表される。

$$A_{H_2O} \propto \frac{K_{H_2O} D_{H_2O}}{\delta_{PA}} \quad (3)$$

H_3AsO_3 の除去率 (Re) は H_3AsO_3 の透過流速と水の透過流速の比によって決定され、

$$Re = f \left(\frac{J_{As}}{J_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

式 1~4 と組み合わせることにより式 5 が導かれる。

$$Re = f' \left(\frac{B_{As}}{A_{H_2O}} \right) = f'' \left(\frac{K_{As} D_{As}}{K_{H_2O} D_{H_2O}} \right) \quad (5)$$

$K_{As} D_{As}$ と $K_{H_2O} D_{H_2O}$ はそれぞれ、 H_3AsO_3 と水の膜透過性である。

3. 結果と考察

3.1 ポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ、-COOH 濃度

RBS スペクトルの例として、ポリスルホン支持膜と Ag^+ 処理した ESPAB の RBS スペクトルを Fig.2 に示す。二つのスペクトルを比較すると、ESPAB のスペクトルには N のピークがあり、これはポリアミドに含まれる N に由来するものである。また、S のピークの立ち上がりは左にシフトしており、これは S を含むポリスルホン層の上に S を含まない層 (この場合ではポリアミド層) が存在することを意味している。最後に、 Ag^+ 処理した ESPAB

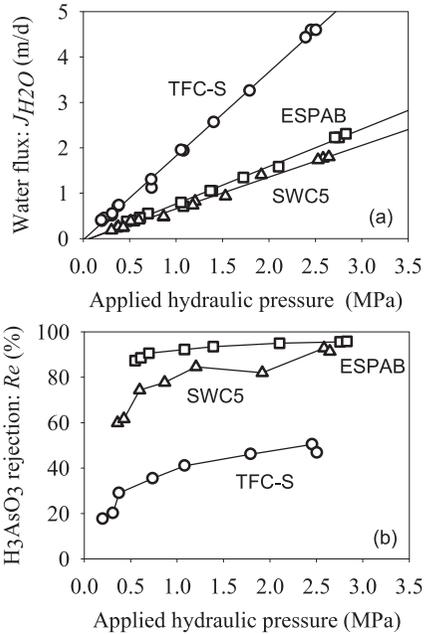


Fig.3 (a) Water flux as a function of applied hydraulic pressure at 23 °C (b) H_3AsO_3 rejection at pH = 5.4

の RBS スペクトルには Ag のピークがあり、このピークの高さからポリアミド内の Ag 濃度を決定することができる。RBS スペクトルを SIMNRA[®] で解析することで得られた各 RO/NF 膜のポリアミド層の元素組成、平均厚さ、表面粗さ、そして -COOH 濃度を Table 1 にまとめた。本研究で用いた 8 種類の RO/NF 膜の場合、元素組成は類似している一方で、平均厚さ、表面粗さ、-COOH 濃度は膜ごとに大きく異なることがわかる。

3.2 ろ過実験結果とモデリング²

本研究で用いた 8 種類の RO/NF 膜の中から、ESPAB, SWC5, そして TFC-S を例として取り上げ、これらの膜の透過流速 J_{H_2O} と操作圧力との関係を Fig.3(a) に、 H_3AsO_3 除去率 Re と操作圧力との関係を Fig.3(b) にそれぞれ示す。3 種の RO/NF 膜の中で最も高い透過流速を示した TFC-S は最も低い H_3AsO_3 除去率を示し、従来のトレードオフの概念に従ったが、SWC5 は ESPAB より透過流速が低いにも拘わらず H_3AsO_3 除去率も ESPAB より低く、トレードオフの概念に従っていないことがわかる。次に、Fig.3 に示したろ過実験データを溶解拡散-移流モデルを用いて分析することで得た H_3AsO_3 と水の透過係数 (A_{H_2O} , B_{As}) を Table 1 に示す。これらの透過係数とポリアミド層の平均厚さ (Table 1) を用いることで、式 1 と式 3 から H_3AsO_3 と水の膜透過性 ($K_{As} D_{As}$, $K_{H_2O} D_{H_2O}$)

Table 1 Elemental compositions, average thickness, surface roughness, -COOH concentration, the partition-diffusive water permeability (A_{H_2O}), and the H_3AsO_3 permeation coefficient (B_{As}) of polyamide layers

	Elemental composition (%) ^a				Thickness		-COOH conc.	A_{H_2O}	B_{As}
	C	N	O	Cl	Avg. (nm)	SD (nm)	(mol/L)	(m/MPa-d)	(m/d)
TFC-S	74.3	11.3	13.1	1.3	45	41	0.64 ± 0.05	1.9	1.5
ESPA3	72.5	12.6	13.8	1.1	101	62	0.57 ± 0.03	1.4	0.19
NF90	74.5	13	12.5	0	106	53	0.22 ± 0.01	1.4	0.19
ES10	71.1	13.1	13.7	2.1	81	48	0.52 ± 0.03	1.1	0.26
ESNA1-LF	75.5	10.9	13.6	0	86	50	0.48 ± 0.01	0.95	0.28
ESPAB	74.8	12.5	12.7	0	117	55	0.26 ± 0.02	0.81	0.051
SWC5	73.5	12.3	12.9	1.4	83	53	0.31 ± 0.01	0.69	0.14
TFC-HR	71.8	11.5	15.2	1.5	95	47	0.35 ± 0.03	0.68	0.13

^a) C/H = 0.67 (value for fully aromatic polyamide) was assumed during RBS spectra analysis to determine elemental composition, average thickness and surface roughness of active layers. The values shown in this table were calculated with excluding hydrogen.

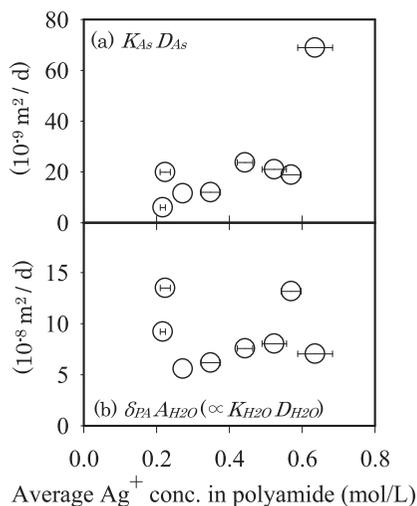


Fig.4 Correlation between the average crosslinking degree of entire polyamide active layers (expressed by Ag^+ concentration) and water/ H_3AsO_3 transport parameters.

を計算することができる。また、モデルにより分析した結果、 H_3AsO_3 はRO/NF膜を主に溶解拡散により透過しており、移流により透過する割合は溶解拡散に比べて小さかった。

3.3 高い H_3AsO_3 除去率を示す RO/NF 膜の物理化学的特長

ポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と H_3AsO_3 の膜透過性の関係を Fig.4(a)に、水の膜透過性との関係を Fig.4(b)に示す。Fig.4(a)に示されるように、ポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と H_3AsO_3 の膜透過性の間には正の相関が得られた。

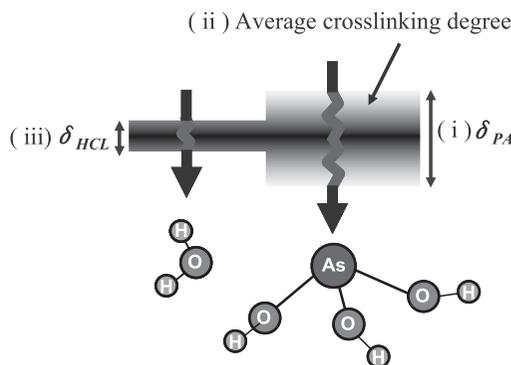


Fig.5 Physico-chemical properties of active layers controlling water/ H_3AsO_3 permeability.

つまり、高い架橋度を持つポリアミド膜は低い H_3AsO_3 の膜透過性を示すことが実験的に確認された。次に、水の膜透過性に関してであるが、本研究で対象とした8種類のRO/NF膜は元素組成がほぼ同じ (Table 1) というのを考えると、水の膜透過性も H_3AsO_3 の膜透過性の場合と同じく、ポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と正の相関があることが予想される。しかし、Fig.4(b)に示すように、ポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と水の膜透過性には相関が得られなかった。このことは、ポリアミド全体が水の透過を抑制していることを仮定した式3は妥当ではなく、水の膜透水性をコントロールしているのはポリアミドの一部であることを示唆している。つまり、水の膜透過性 $K_{H_2O}D_{H_2O}$ を計算するためには式6を用いる必要があると考えられる。

$$A_{H_2O} \propto \frac{K_{H_2O}D_{H_2O}}{\delta_{HCL}} \quad (6)$$

ここで、 δ_{HCL} (nm) はポリアミドの内側に存在し、100%に近い架橋度を持つ層(Highly Crosslinked Layer, HCL)の厚さである (Fig.5)。

本研究がろ過実験の結果に基づいて提唱したポリアミド層の不均一構造 (Fig.5) は、Freger が $-\text{COO}^-$ を UO_2^{2+} によって染色して透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果⁴と一致する。さらに、物質移動という観点から重要なのは、 H_3AsO_3 に対する有効な活性層の厚さと水に対する有効な活性層の厚さが異なるということである。水よりも分子サイズが大きい H_3AsO_3 は、ポリアミドの内側に存在して 100%に近い架橋度を持つ層 (HCL) により拡散が抑制されることは言うまでもないが、外側に存在する架橋度が比較的低いポリアミドによっても拡散が効果的に抑制される。このことは、ポリアミド全体が H_3AsO_3 の透過を抑制していると仮定した式 1 によって計算された H_3AsO_3 の膜透過性がポリアミド層の平均 Ag^+ 濃度と正の相関がある (Fig.4(a)) ことからわかる。その一方で、分子サイズが小さい水は、外側に存在する架橋度が低いポリアミドでは拡散が効果的に抑制されず、HCL によってのみ拡散が抑制されると考えられる。Fick の第 1 法則が示すように、水および H_3AsO_3 の透過流速は有効な活性層の厚さに反比例する。つまり、高い H_3AsO_3 除去率を示す膜を開発するためには、平均架橋度が高いだけではなく厚いポリアミド層を形成することにより H_3AsO_3 の透過流速を減少させると同時に、薄い HCL を形成することにより高い水透過流速を得ることが重要である。実際、本研究で対象とした 8 種類の RO/NF 膜の中で高い H_3AsO_3 除去率 (低い B_{As}/A_{H_2O}) を示した ESNAB, ESNA3, NF90 膜は、最も厚いポリアミド層を持つ膜であり (Table1)、同時に最も高い水の膜透過性 ($\propto \delta_{PAH_2O}$) を示した。さらに、最も高い H_3AsO_3 除去率を示した ESNAB は最も高いポリアミド架橋度を持つ膜であった (Table1)。

4. 結 言

本研究では、高い汚染物質除去率を示すポリアミド系 RO/NF 膜の物理化学的特長を明らかにすることを目的に、RBS により分析したポリアミド層の物理化学的情報と H_3AsO_3 および水の膜透過性との関係を調べた。その結果、以下に示す 3 点が H_3AsO_3 の除去率をコントロールしているポリアミド層の物理化学的特長であることがわかった。

1. ポリアミドの平均架橋度
2. ポリアミドの厚さ
3. ポリアミドの内側に存在する、100% に近い架橋度を持つ層 (Highly Crosslinked Layer, HCL) の厚さ

謝 辞

本研究は全米科学財団補助金 (CTS-0120978) の支援を受けて実施された。また、RBS による膜の分析は、米国エネルギー省から一部の助成 (DE-FG02 -07ER46453 及び DE-FG02-07ER46471) を受けているイリノイ Seitz Materials Research Laboratory Central Facilities で行われた。また、日東電工株式会社には ESPAB、ES10、SWC5 膜の提供を受けた。ここに記して感謝の意を表す。

References

- 1) B. Mi, O. Coronell, B. J. Mariñas, F. Watanabe, D. G. Cahill, I. Petrov: *Journal of Membrane Science*, **282**, 1-2, pp.71-81(2006)
- 2) T. Suzuki: *A Mechanistic Study of Arsenic (III) Rejection by Reverse osmosis and Nanofiltration Membranes*, Ph.D. Dissertation. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, (2009)
- 3) O. Coronell, B. J. Mariñas, X. Zhang, D. G. Cahill: *Environmental & Science Technology*, **42**, 14, pp.5260-5266(2006)
- 4) V. Freger: *Langmuir*, **19**, 11, pp. 4791-4797(2003)

特別
講演

ロールプレス技術の素材リサイクルへの応用¹

河野 高²

Application of Rolling Mill to Recycle Raw Materials

Takashi KAWANO

Hibikinada Factory, Seishin Enterprise CO.,LTD

Abstract

Rolling mill is machine that mill raw materials with high pressure. It's a useful machine of milling fiber particularly, for example bamboo, straw, form polyurethane. Powder that milled by rolling mill used for recycle.

Key words : Roll, Separate, Mill, Press, Fiber

1. はじめに

素材リサイクルにおいて 対象材料の粉碎あるいは分離、分別の操作は不可欠であり、その材料の特徴や要求品質に応じて既存の装置技術を用いた各種の粉碎、分離、分別の方法が実用化されている。

ここでは著者が開発商品化を担当したロールプレス機および素材リサイクルへの応用事例を紹介する。

2. 粉碎の原理

機械的な粉碎はその装置の特徴や力学的な原理を俗な言葉で分類すると次の3つに大別され、該当する代表的な粉碎機をそれぞれ示す。

- (1) たたき割る・・・ハンマーミル、ピンミル
- (2) 切り刻む・・・カッターミル、シュレッダー
- (3) すりつぶす・・・石臼、ボールミル

被粉碎材料の特徴に応じた粉碎原理、粉碎機を選定しないと粉碎そのものが進まず経済的でないばかりか、粉碎機の摩耗破損や発火の原因ともなる。

以下に紹介するロールプレス機は上記のいずれでもなく「延ばし切る」とも言う原理である。

3. ロールプレス機の構造原理

Fig.1 にロールプレス機の構造を示す。1対2本の平

ロールが水平に配置されており等速で回転する。ロール軸の両端を支持するベアリングケースはスライドできる構造になっておりこれを油圧シリンダーで押す。空運転のとき、ロールが微小な隙間をもって近接するように設計されている。被粉碎物は上から投入され圧縮されながら微小隙間を通過する際に延伸破壊され、ロール下から自然落下排出される。

軟質ウレタンフォームの微粉碎目的で製作した試作機を例にとると 主仕様は以下のとおりである。

ロール径×幅	φ 3 0 0 × 3 0 0 mm
ロール回転数	1 5 r p m
プレス力	油圧 3 0 t × 2 = 6 0 t
電動機	1 8 . 5 k w

この装置は軟質ウレタンフォームを、平均粒子径 1 5 0 μ に 2 5 k g / h で粉碎する能力を有する。

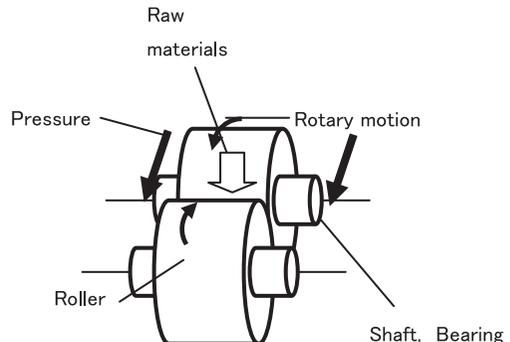


Fig.1 Mechanics of the rolling mill

- 1. 平成 23 年 6 月 2 日本会第 126 回例会において発表
- 2. 株式会社セイシン企業 響灘工場
- 3. 平成 2 3 年 4 月 1 日受理

Fig.2 に 軟質ウレタンフォームの延伸破壊メカニズムを示す。適度なサイズに破砕された原材料は供給域、圧密域、延伸域を通過する過程で破壊され下部へ排出され自然落下する。Fig.2において

- V_R : ロールの周速度
- V_M : ロール接点における材料の移動速度
- V_S : 中央部における材料の移動速度

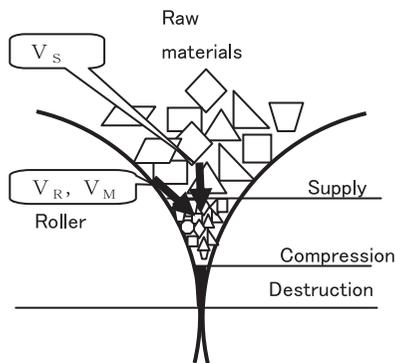


Fig.2 Destruction mechanism

供給ゾーンにおいて原材料はまだ圧縮力を受けておらず自由に移動できる状態である。ロールに接する面では上滑りしながら下部の材料が無くなるに連れて下部へ移動する。この時の各速度の関係は

$$V_R > V_M \doteq V_S$$

圧密ゾーンに入るとロール面での上すべりは無くなり原材料の圧縮が始まる。空隙が徐々に無くなり自由度を失ってくる。このときの各速度の関係は

$$V_R = V_M \doteq V_S$$

延伸ゾーンに入るとさらに狭くなるので自由度が無くなった原材料は速度を増すがロール面に接している材料はロール周速と同じ速度で移動するためロール面から相手側のロール面との間で材料間に速度勾配が生じる。

$$V_R = V_M < V_S$$

この速度差が強いせん断力として作用し発泡セルの骨格であるポリウレタンを破壊する。

4. ロールプレス機の特徴

上記のような構造、原理からロールプレス機による粉砕は高硬度の無機材料には適さない。無機材料はハンマ

ーミルなど衝撃式の粉砕方法がすでに確立されている。ロールプレス機は、熱硬化性樹脂発泡体や樹脂繊維、皮革、植物など軟質、繊維質の素材にその威力を最も発揮する。これらの素材はカッターミルなどで切り刻んで粉砕する方法が一般的であるが 2mm 程度までが現実的な処理能力が望める最小粒度であるのに対しロールプレス機で処理した場合は一桁細かい粒度にまで達する。これ以外にもロールプレス機は次のような特徴がある。

- (1) 回転が低く単純な構造である
- (2) 異物や過熱等による着火事故のリスクが低い
- (3) 騒音、振動、発塵少なく静的な処理である
- (4) 被粉砕物や流通空気と与える速度が小さく、動力が効率的に被粉砕物に伝えられる。
- (5) 既存粉砕方法の前処理としても有効である。

リサイクルのための素材加工にロールプレス機の特徴が生かせる事例が多くあり、以下にそのいくつかを紹介する。

5. ロールプレス機の応用 (粉砕)

(1) 軟質ウレタンフォーム

自動車の座席シートやソファ、ベッドなどに広く利用されているウレタンフォームは衝撃吸収や復元性において優れた特性を持っている。一方で廃棄物という点から見るとかさ高いため厄介である。粉砕してかさを減らそうとしてもカッターミル式の破砕では 2mm 通過程度が限界で この粒度ではさらにかさ高になりかさ密度は 0.03 g/cm^3 程である。

これをさらに細かくして最大粒子径 500μ 、平均粒子径 150μ までの粉末にすると製品製造過程で原材料に増量材として配合することが可能であることが分かったため微粉砕の方法開発に取り組んだ。

各種粉砕装置で試みたが目標まで達しなかった。唯一、2mm 以下まで粉砕した後、ボールミルにより 24 時間粉砕すると目標粒子径に達したが現実的な処理能力が見込めなかった。

ロール接線圧力 2 t/cm のロールプレス機開発により現実的な処理能力で目標粒子径をクリアするシステムが確立した。下記仕様のシステムがウレタンフォーム成型後の端材リサイクルの目的で発泡メーカーに設置され所定の性能を発揮した。かさ密度は 0.3 g/cm^3 の粉末が得られた。

ロール径×幅	$\phi 450 \times 450 \text{ mm}$
ロール回転数	15 rpm
プレス力	油圧 $50 \text{ t} \times 2 = 100 \text{ t}$
電動機	30 kw

処理能力 200kg/h×2回通し=100kg/h

(2) 植物 (竹)

ロールプレス機は植物、特に繊維質植物の粉碎に優れた粉砕性を発揮する。

竹を例にとる。竹林は国内広く分布するが近年竹需要の減少もあり増殖する竹は里山荒廃等の原因となっている。竹炭や活性炭への活用も実施されているが有効な微粉砕方法があればさらに各種工業材料として活用の幅が広がり竹林の資源化ができる。

竹は植物の中でも最も微粉砕が困難なもののひとつである。数 cm 程度のチップ状にするには既存の破砕機で青竹のままから破砕できるがそれ以上になると繊維の強さと水分が障害となり粉砕がうまく進まない。また破砕後数日でカビが発生して使い物にならなくなる。50%以上ある青竹を乾燥させて20%まで下げると粉砕性が向上しカビの発生も制御できるが乾燥に必要なエネルギーは粉砕のそれを大きく上回り経済性を失う。

ロールプレス機は青竹のまま投入し一気に粉末化することが可能である。プレスの過程で水分が圧搾され滲み出てくるがこれをロール側面から除去する装置を付加することで粉砕と同時に30%まで水分を減じることができた。ロールプレスから排出落下される竹は扁平上の凝集体として得られ、解砕することで容易に平均粒子径150 μ の粉末が得られた。さらに繰返しロールプレスすることで繊維の破壊は進み、その後ジェットミルで微粉砕することで10~20 μ の平均粒子径にまで到達した。

乾燥後、衝撃式等の粉砕機によってもある程度微粉砕は進むが乾燥がすぎると小石等の異物や装置トラブルが着火源となって火災、粉塵爆発の危険が増す。ロールプレスによる処理では解砕過程で水分が冷却作用をしながらさらに蒸発するため結果的に乾燥設備工程を入れなくても水分率20%程度まで乾燥した微粉末が得られる。

こうして得られた竹粉末は各種用途への展開が検討されている。著者は粉砕機メーカーに在職しており現在の取り組みは粉砕技術、設備の提供にとどまっている。ぜひ関係機関の協力において以下に紹介する事例も含めて植物資源の新しいリサイクルの展開が進むことを期待したい。

リサイクル目的以外のものもあるが類似の粉砕効果を実証され、用途開発のために粉末あるいは装置を試供した例に次のようなものがある。

茶葉抽出残渣 : 含有有効成分の利用
コーヒー残渣 : 同上
ぶどう皮残渣 : 同上
イグサ端材 : 同上

椰子がら、種子 : 燃料化
稲わら : 同上
サトウキビ残渣 : 同上
漢方薬草 : 既存粉末工程の効率アップ

震災後の長期的電力対策のひとつとして天然素材のサーマルリサイクル、そのための微粉砕は再び注目を集めるものと推察する。

6. ロールプレス機の応用 (分離・分別)

2種あるいは複数種の素材からなる成型品をリサイクルするためにはそれぞれを分離し素材別に分別する操作が必要である。この操作にロールプレス機が応用できる。

(1) 積層材の分離、添付物の剥離

フィルムがラミネートされた樹脂板を適度なロールクリアランスをもってロールプレス機を通すとその伸び率の違いから境界面で剥離が進む。また樹脂ボトルに貼付されたラベルに対しても同様の効果がある。完全に分離しないまでも既存の方法の前処理として行うことで分離精度、処理速度の向上が可能である。

金属が電解メッキされた樹脂を酸浴に浸し金属を溶出させる工程において、最表面に塗装が施されているとこれが被覆となって溶出の効率が悪い。事前にロールプレス機で延伸させると伸び率の違いから塗膜には細かいクラックが発生し溶出時間を短縮させる効果がある。

(2) 繊維補強材の分離

スチールワイヤーで補強されたゴムタイヤを2軸式の破砕機で40mm程度に破砕した後ロールプレスで処理すると分離が容易になる。このときロールのクリアランスはスチールワイヤーの太さより広くしゴムだけを選択的に延伸する。排出されたゴムは粉末まではいかないがぼろぼろになりスチールワイヤーはゴムと完全に分離している。

樹脂繊維で補強されたシートはロールプレス処理により繊維が破断され次工程の粉砕の効率を向上させる。

(3) 選択粉砕

分離された素材は比重や形状サイズあるいは磁性などが大きく違えば比重選別、篩分け、あるいは磁力選別等の操作により単体分離されるがこれらの物性が比較的近いもの同士の場合分離はされていても分別が困難なケースが多い。ロールプレス処理することによりこれを解決できる場合がある。先に触れた竹の粉砕試作過程において誤って混入したPP樹脂粒を除去する必要が

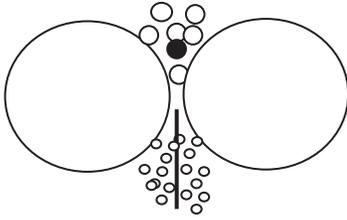


Fig.3 Transformation

あったが粒子サイズや比重とも比較的近く除去が困難であった。これをロールプレス処理すると竹は粉碎が進みPPは扁平に圧延され広いシート状になった。篩い分けすることでシート状のPPは容易に分別除去できた。

(Fig.3 概念図)

この方法は伸び率や粉碎性が違う材料の分別精度を向上させるのに非常に有効で類似のニーズは多く潜在していると推察する。

7. おわりに

著者は長年粉体の受託加工の現場において数多くの粉碎実務あるいは粉碎技術、装置の開発に携わってきた。

受託業務として、あるいは共同開発として取り組んだテーマが多いため、応用技術分野や詳細データについて開示できないものが多く、本投が抽象的な表現にとどまっていることをご容赦いただきたい。

粉体の分野においてはサブミクロンからナノテクノロジーと微少化の技術が進んできた。一方で特に素材リサイクルの分野ではミリテクノロジーで解決できる現場の技術課題、確立できる新規リサイクル素材はまだ多く潜在していると考える。今回紹介したロールプレス機とその応用技術がその解決の一助となると期待している。

温暖化防止、低炭素社会の確立はまだ取り組みが始まったばかりであるがその道筋をつけて次の世代に引き継ぐことが産官学にかかわらず今工学に携わる全ての者の共通の課題であると考え。著者が携わる粉体技術がわずかでも貢献でき、またそれが所属する企業にも利益をもたらすとしたら幸せなことである。

最後に、本稿執筆中に発生した未曾有の大震災が日本社会全体を揺るがせている。避難民の方々、被災地の早期復興、原発の危機、電力問題の早期解決を日本が総力を結集して成し遂げることを願わずにはいられない。

軽質材料のエコロジー粉砕 ベベルインパクトによる MCG 粉砕¹

杉山 周宏²

Ecological Multi Cross-Grinding of Soft Material by Bevel Impactor

Kanehiro SUGIYAMA

² SUGIYAMA HEAVY INDUSTRIAL CO.,LTD. Chairman of the Board

Abstract

Bevel Impactor is a kind of impact mill. However, it has a structure and function that makes a complement to the defects of all the conventional - type fine grinding machines. Differing significantly from the conventional impact grinding method where material particle suspending in the casing is struck by the rotary blade, Bevel Impactor causes the material particle to under go consolidation accumulation by centrifugal forces that act at right angle mutually then strike this material particle by the rotors that rotate at ultra-high speed. Therefore grinding work density is several hundred times higher than the conventional method.

Key words: Ultra-high speed impact mill, Multi Cross-Grinding, Fiber material fine grinding

1. はじめに

現在実用化されている微粉砕操作(0.5~3 μ m)の基本的な作動原理は、機械的なもの即ちハンマー、ローラー、メディアなど剛体の運動で粉砕する方式と、加圧された流体(ガス・液体)の運動エネルギーを粉砕に利用する 2 つに分類される。他の粉砕原理に依る方式も存在するが、ある程度の生産規模で安定した操業を行う代表的な方式である。

エコロジーが喧伝されている昨今、微粉砕操作に必要なエネルギー比較を「メカニカル粉砕」「流体エネルギー粉砕」の 2 つのカテゴリに分け、数 10 年~100 年程度のスパンでこの両者がどのような発展を遂げてきたかを検証することは、今後小手先技術に我々が惑わされなためにも有意義かも知れない。

2. 粉砕と分離の歴史背景にあるもの

1940 年代アメリカで、マンハッタン計画と称し原子爆弾の開発が急がれていた。このプロジェクトの最大の難問は、原爆の原料ウラン 235 を天然ウランのほとんどを

占める (99.3%) ウラン 238 からどの様の手段で分離するかにあった。天然ウランをフッ素と化合させ、六フッ化ウランをガス化しこれをさまざまな方法で分離させようと試みている。

これらのチームは、さすが物理学者の集団らしく、先ず「電気磁気法」によって分離するカルトロンなる装置を開発した。現在、我々が真空度の測定に日常的に使用している計測器ヘリウムリークディテクターと同じ原理のものである。次に「ガス拡散法」によるウラン分離濃縮装置が作られた。これも物理学者好み、気体分子運動論から質量差が 1 : 1.018 でもカスケードでやれば何とかなるのではないかという着点。もう 1 つの方法は「熱拡散法」である。ガス化した天然ウランを温度差のあるチャンパーに流し分離するものである。

以上この 3 種の方法は、何れも冒頭述べた粉砕方式の分類で「流体エネルギー粉砕方式」に属する。(ここで例に出しているウラン同位体分離は粉砕操作ではないが、あえて「流体エネルギー粉砕方式」と呼ぶ。)

さて奇妙なことに、このときのウラン同位体分離手段に機械的な、つまり高速回転するシリンダーから成る遠心分離機は候補に挙がっていなかった。このことは、原理的に単純な遠心分離機よりイオンレベルの微細なスケールにフィットした「流体エネルギー粉砕方式」に眩惑されていたのかも知れない。

1.平成 23 年 6 月 2 日 本会第 126 回例会において発表

2.杉山重工株式会社

平成 23 年 3 月 29 日受理

Vol. 58, No. 2 (2011)

Table 1 Examples of metal fine powder production by bevel impactor

用途	原料名	粉碎粒度 (x ₅₀)	運動動力 (kW / 製品 kg)
合金製造	フェロニッケル	2.5μm	0.46kW/kg
合金製造	フェロコバル	3μm	0.35kW/kg
合金製造	タンクステンパイト	3μm	2.2kW/kg
磁性材料	レアースタル	1.5μm	0.93kW/kg
研磨材料	レアース炭酸塩	0.5μm	0.44kW/kg

その後、このウラン同位体分離操作はコストを無視した軍用目的から、原子力発電用燃料ウランへと応用範囲が広がってきているが、機械的な遠心分離が、半世紀以上にも亘って続けられている。

工業技術の歴史をみると、これに類似した例が実に多い。我々に馴染みのある自動車の自動変速機を一例に挙げてみよう。当初は、クラッチ機能・正逆転切替機能・無段変速機能の3つを兼ね備えた実にシンプルな動力伝達装置をもった自動車が存在した。(今でも米国内のクラシックカーマニアはこれを Friction drive car と呼び熱狂的に動態保存している!)。その後、これがフリクションドライブ・トルコンなどに代わったが、エコロジーの観点から伝達効率が見直され近年に至り、再び100年以上昔のフリクションドライブの原理による機械式無段変速機に戻りつつある。

考案当初に回帰する技術の例を2つ挙げたが、これらの技術トレンドに全て共通することは、考案そのものが的を得たものでも時代背景からこれに利用できる技術が伴わず、主流となり得なかった。つまり遠心分離では数万Gにも耐えられる軽量パイプが、フリクションドライブではトラクション伝達の理論とこれを適用できる素材がなかったことによる。

3. 多様化する微粉碎方式

微粉碎機の種類が増えてきている事ではなく、粉碎原料の種類と粉碎条件が多様化してきているという意味では、微粉碎操作、特に乾式の操作は近年、混迷期に入ってきているといっても過言ではない。前項で述べたウラン同位体分離時の、機種選定の錯誤と同様なことが今、生産現場の至る所で起きている。多くの文献に、メカニカル運動エネルギーで微粉碎を行う方式と、圧縮流体エネルギーで微粉碎を行う場合の比較数値は発表されているので特に明記しないが、運動エネルギーが直接粉碎物に作用するメカニカル方式が粉碎において有利である事は言うまでもない。高遠心力の下で、軽質な粉碎物を圧密化しこれを機械的な衝撃で微粉碎する粉碎機を開発したので本稿で紹介し、従来微粉碎が困難と言われていた



Fig.1 Appearance of bevel impactor

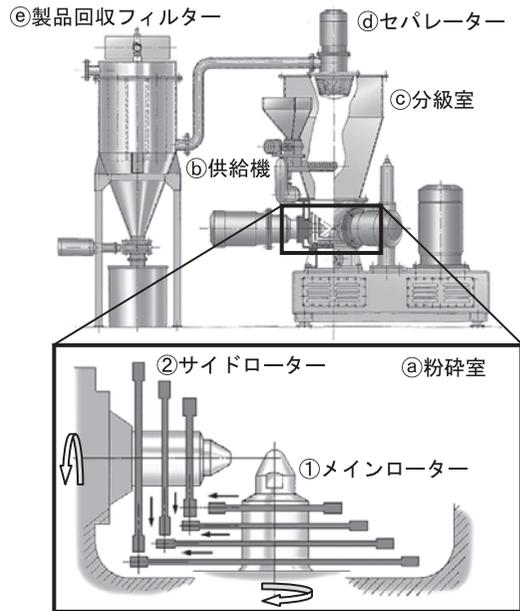


Fig.2 Structure of bevel impactor

ものについて2,3の例を用いて説明する。

4. ベベルインパクトターについて

ベベルインパクトターの外観をFig.1に示す。ベベルインパクトターの粉碎原理、構造は次の通りである。Fig.2④で示される粉碎室には、粉碎室底面中心から垂直に設けられた傘形のメインローター①とこれに直角位置に3対設けられたサイドローター②が超高速で互いに反対方向に回転する構造となっている。

粉碎原料は分級室③の中央部から、供給スクリーフフィーダー④で粉碎室⑤に定量供給される。粉碎室⑤に落下した粉碎原料はメインローター①の遠心力で黒矢印方向へ飛ばされ、サイドローター②の刃先による強い衝撃剪断作用を受け微粉化される。

一方、メインローター①の遠心力で粉碎室壁側に寄せられた原料はサイドローター②の回転による遠心力で粉碎室底部に強制的にはね飛ばされ、メインローター①により強力な衝撃剪断作用を受け微粉化する。従来の衝撃粉碎法では、ケーシング内に浮遊している原料粒子を回転歯によって打撃するが、ベベルインパクトでは互いに直角に働く遠心力で、原料粒子を粉碎室内に圧密堆積させ、これを超高速回転するローターで打撃粉碎する形をとる。結果として、粉碎仕事密度は従来方式と比較して数百倍も高いものとなっている。ローター軸部は、エアシール構造となっており、送気ブローにより外部から冷却空気や不活性ガス、冷却ガスが導入される。この気流により、目的の粒度まで粉碎された原料が③分級室上部へ運ばれ、セパレーター④により粗粒と微粉が分離される。微粉は気流と共に製品回収フィルター⑥へ移動し捕集回収される。

5. ベベルインパクトについて

5.1 金属微粉末の製造

かつては、バッチ式ボールミルで長時間磨砕を行い金属微粉末を得ていた。この手法は第2次大戦以前に主に潜水艦用鉛二次電池極剤を得る方法として試行錯誤の上、生み出されたものでその後、他の手法が見つからないため、運転コストの低廉さにより現在も一部業界ではこの方式が採用されている。

現在は金属微粉末の用途が増え、要求される特性も多様化するなかで、さまざまな微粉砕機が市販されている。この中でメカニカル運動エネルギーによる粉碎方式とは対極の位置にあるジェットミルが作動ガスをArやN₂を使用することによって実用化されてきた。しかし、作動ガスの圧縮に必要なエネルギー費が膨大なものになる。このためジェットミルに代わるメカニカル運動エネルギーで効率の良い金属微粉末を得ることを目的としたベベルインパクトが採用され始めている。ベベルインパクトによる金属微粉製造の代表的な例をTable 1に示す。表中、右端の運転動力kW/製品kgはベベルインパクトの粉碎ローター・供給機、分級ローターの合計動力を表わす。上表原料の粉碎前粒度は粉碎粒度 (x50) の8~10倍である。この運転動力は、ジェットミルの数分の1であり、且つ粉碎中の原料酸化や爆発を防ぐための不活性作動ガスや雰囲気ガスの大巾な減少による、粉碎コスト減は計

り知れないものがある。

5.2 軽質原料の微粉砕

ここで軽質原料と呼んでいるものは主として有機物からなるものを指すが、無機物でもある種のバルーン状や、顆粒状のものも含めて説明する。

ジェットミルで軽質原料の微粉砕が効率的にできない理由は良く知られている。それは粉碎室内で作動ガスにより加速された軽質原料が、衝突前に流れの抗力で減速されてしまうこと、および衝突しても元々質量が少ないため破壊に至るまでのエネルギーを獲得できないことである。このことは、ジェットミルのみならず衝撃式粉碎機に類する全てのいわゆる自由粉碎機について共通した欠点となっている。

ベベルインパクトの粉碎原理は4項で説明した通り軽質原料を粉碎ローターの高速回転により粉碎室内に1万数千Gの遠心力で圧縮、この圧縮層をローターで粉碎するものである。この遠心力で原料層の密度を数百倍に高めてこれを衝撃粉碎する方法が如何に有効か、2・3の例で説明する。

食品添加物や化粧品に最近需要が拡大してきているコラーゲンの原料として魚の鱗が目ざされている。水産加工から産業廃棄物として派生するが、これを水洗乾燥させ1.5~2 μ m程度に微粉砕する。従来この微粉砕にジェットミルが使用されていたが、この鱗の製品1kg当たりの粉碎動力が230kWに達していた。ベベルインパクトでの粉碎動力は製品1kg当たり42kWと実に1/5以下になっている(因みにこの製品の嵩密度は0.015~0.02である)。この魚鱗微粉砕は軽質原料の一例であるが、これと類似したもの(緑茶、貝殻、活性炭、炭素繊維、無機バルーン、など)の微粉砕結果もほぼ同様な値を示している。

5.3 軽質金属の微粉砕 (Multi-Cross粉碎法による)

5.1項で述べた金属微粉とは異なり、主として活性度の高いアルカリ金属のベベルインパクトによる微粉砕について説明する。アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、チタンなど、非常に展性が高く、活性度の極めて高い金属を微粉末にすることは困難を極める。通常の打撃あるいは、メディアによる挟撃粉碎では、原料がその展性により際限なく伸び、ついには破断に至るくり返し現象で、粉碎理論の何れも適用できない。

結晶転位理論 (dislocation theory) や速度過程理論 (rate-process theory) など粉碎理論のなかでも展性の高い金属の微粉砕にあてはまる適用計算法は見当たらない。

これらの微粉砕困難な金属をベベルインパクトで容易に微粉砕できるシステムを紹介する。本項のタイト

Table 2 Particle size and required energy by MCG method

金属名	粉碎粒度	製品 1kg 当り所要動力
金属カルシウム	~5 μm	4.4kW/kg
金属ナトリウム	~3 μm	6.5kW/kg
金属マグネシウム	~3 μm	7.2kW/kg
金属アルミニウム	~7 μm	3.5kW/kg

(粉碎品嵩密度0.017)

ル「Multi-Cross粉碎法」とは、展性の高い軟質金属を容易に微粉碎できるシステムに対する提案名称である（以下、Multi-Cross粉碎法をMCGと呼ぶ）。MCG法による各金属とその微粉碎粒度の代表的なものをTable 2に記す。

次にMCG法について概要を説明する。MCG法の主要プロセスは2台の主機により構成されている。粉碎すべき原料のインゴットをShaperで線径5~10 μm のフィラメントにする。このフィラメントを結束装置で束ねてベベルインパクトに連続的に供給する。ベベルインパクトの粉碎室でこのフィラメント束は粉碎ローターの回転による強い遠心力下で剪断粉碎される。（Fig.3フロー参照。）

原料金属インゴットをShaperのShaving Cutterでフィラメントにしたときの径は5~10 μm 程度であるが、高遠心力下での剪断粉碎で太さ方向2~3 μm 、フィラメント長さ方向3~5 μm の微粉に生成される。この操作はArやN₂ガス雰囲気の中で行われることはいまでも無い。このMCG法は従来の如何なる粉碎手段、つまり磨鋳・圧縮・衝撃・剪断等の方式とは全く別の原理で行われる。

展性金属の特性を利用したシェーピングカッターによる一次フィラメントの生成、次にこれを高遠心力下で圧密化し高速剪断を行い、更にフィラメント直径程度の長さ方向に裁断された円柱形状の原料を高密度剪断し所定

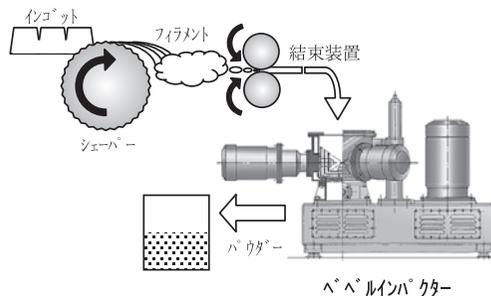


Fig. 3 MCG crush by bevel impactor

の微粉子を得る操作となる。この粉碎過程のなかには、原料金属の圧縮・圧延、引っ張り、折り曲げなど、およそ粉碎のための入力エネルギーが粉碎室内で熱に転化する無駄な作用は全くない。

6. おわりに

工業生産の各分野にエコロジーの観念が導入されて久しいが、生産プロセスにかかわる機器なり装置なりの始めの導入時点で、如何なる方法でこれを選定するかの根拠は極めてあいまいである。また、メーカー側でもせいぜいカタログ値程度のエネルギー消費を明記するに過ぎなかった。今後、メーカーとして個々の機器の特性羅列ではなく、ユーザー側に生産プロセス全般の省エネに基いた提案を積極的に行い、ユーザーが完全な検討を経ず誤って導入した機器装置を償却が済むまで使い続けるような事態に至らぬよう努力したい。