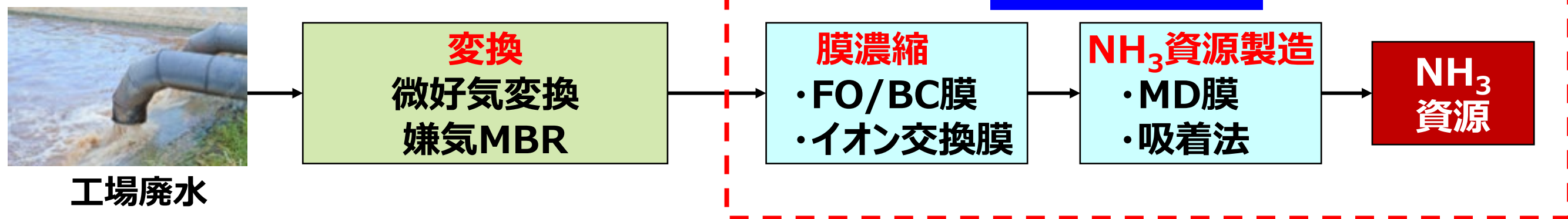


水中アンモニアの濃縮・資源化技術

神戸大学 先端膜工学センター

松山秀人

工場廃水から回収変換したアンモニア態窒素を、多用途に活用できる高濃度に濃縮するための、各種分離膜によるアンモニア濃縮技術の開発、および高性能吸着剤による吸着分離濃縮技術の開発を行う



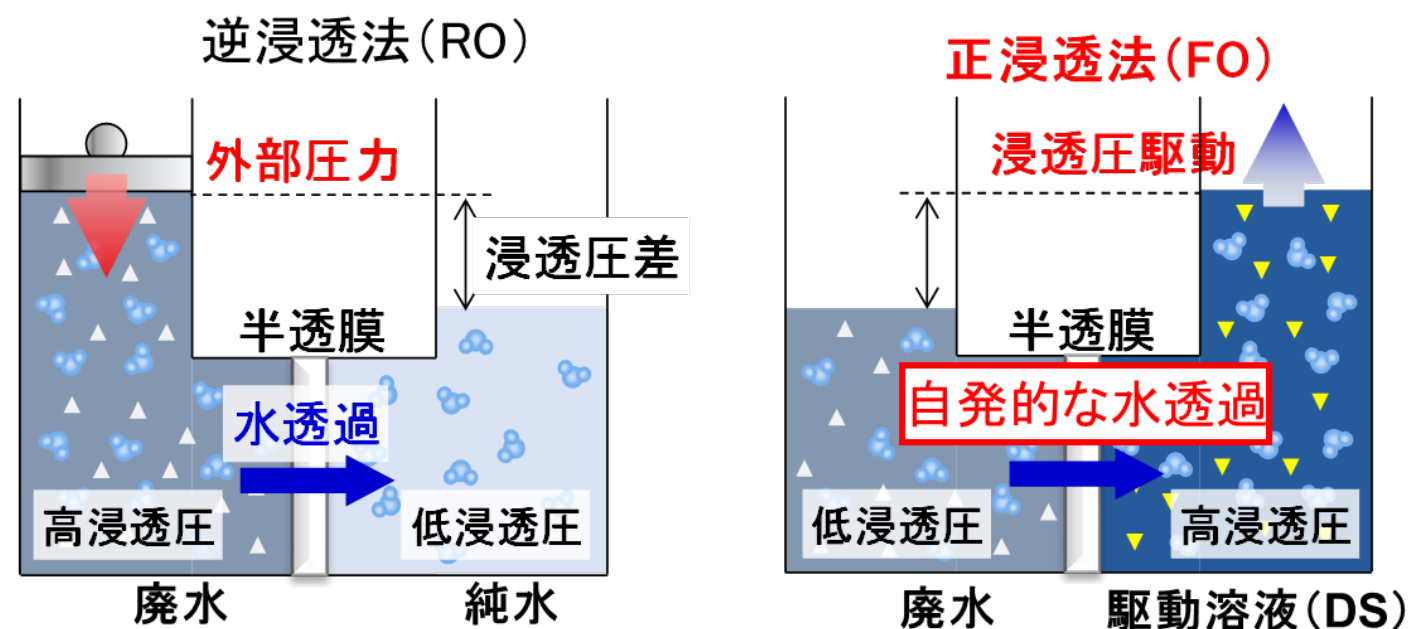
究極的省エネルギーによる濃縮の実現

【開発内容】

- 正浸透（FO）膜法、Brine Concentration(BC)膜法、イオン交換膜法、および膜蒸留（MD）法の開発と、それらを用いた低消費エネルギーアンモニア濃縮技術の研究開発
- 高性能アンモニア吸着剤の開発と、その吸着脱着法の検討を行い、吸着剤を用いた資源化プロセスの実装に関する検討を加える

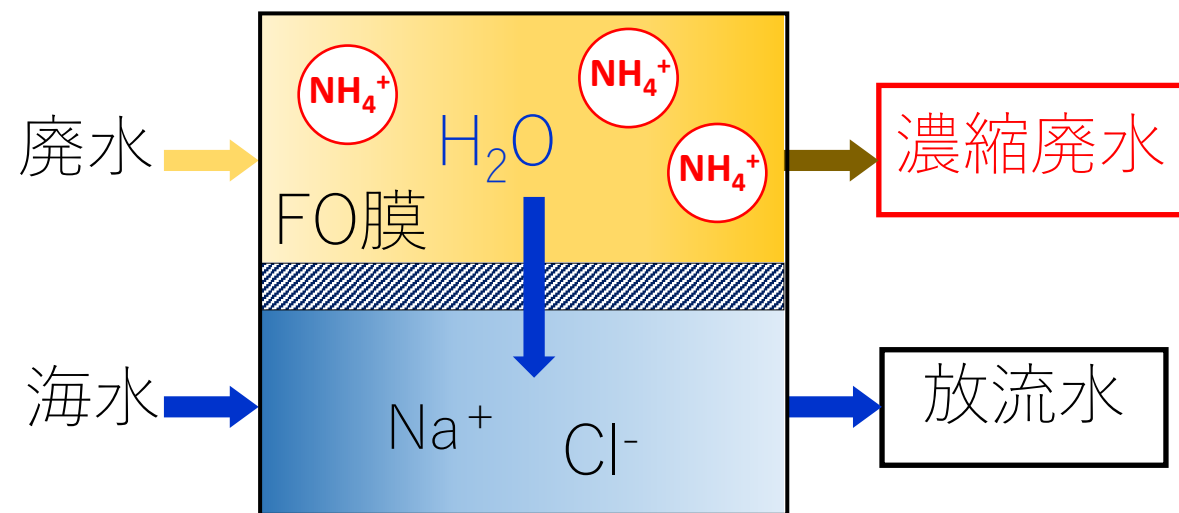
正浸透(FO)膜法の原理

浸透圧を利用した自発的な水の移動を利用する
→省エネルギーでの濃縮が期待できる



FO法による濃縮プロセス

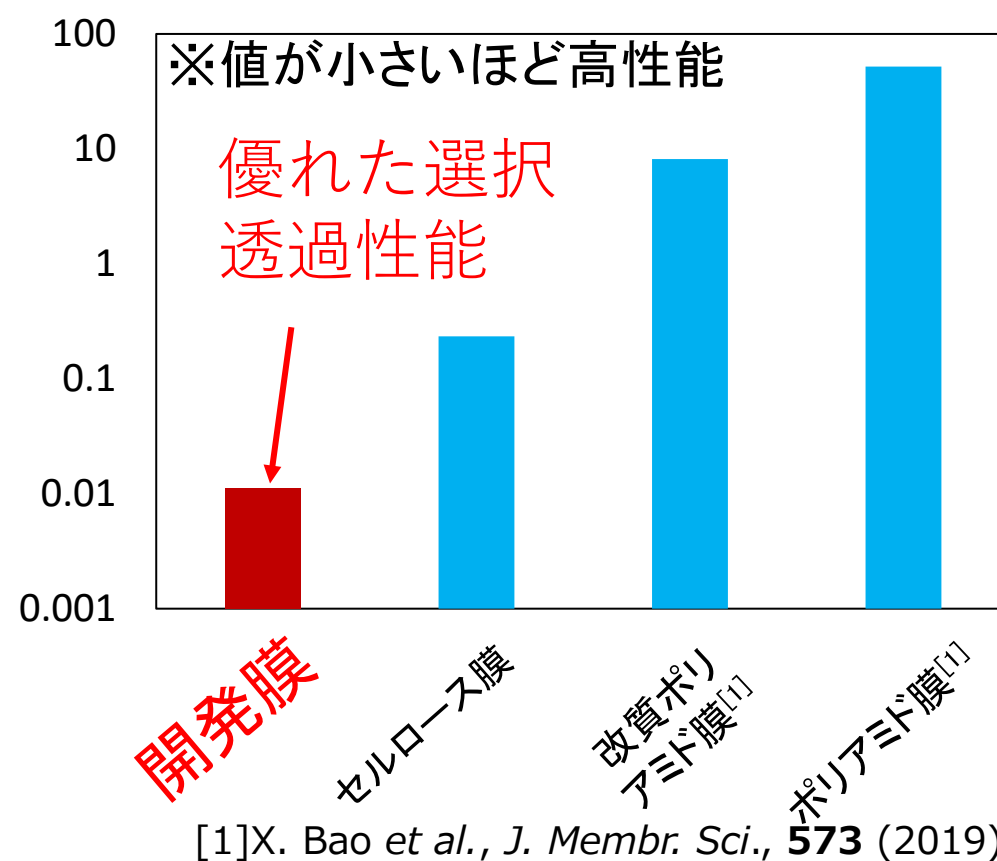
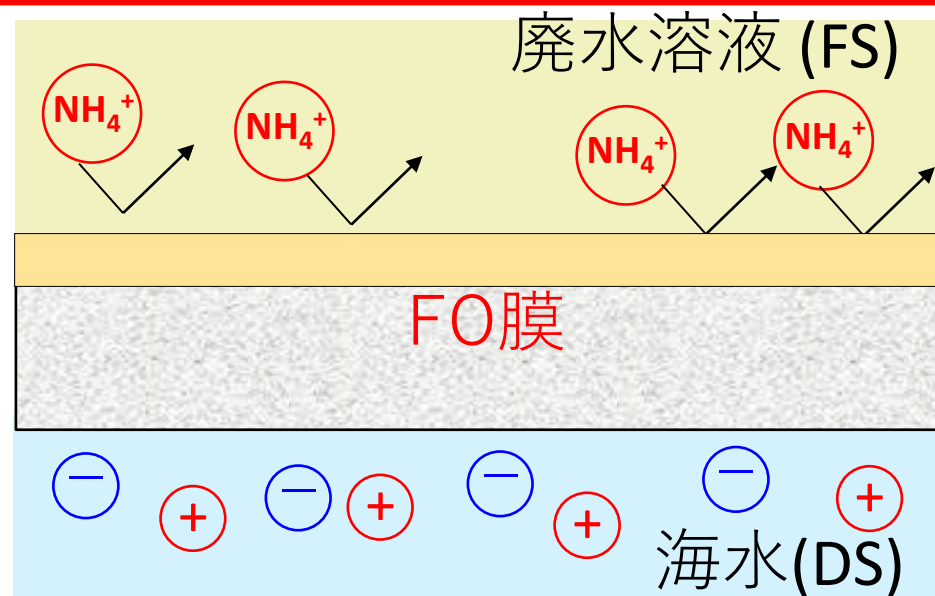
FOプロセス



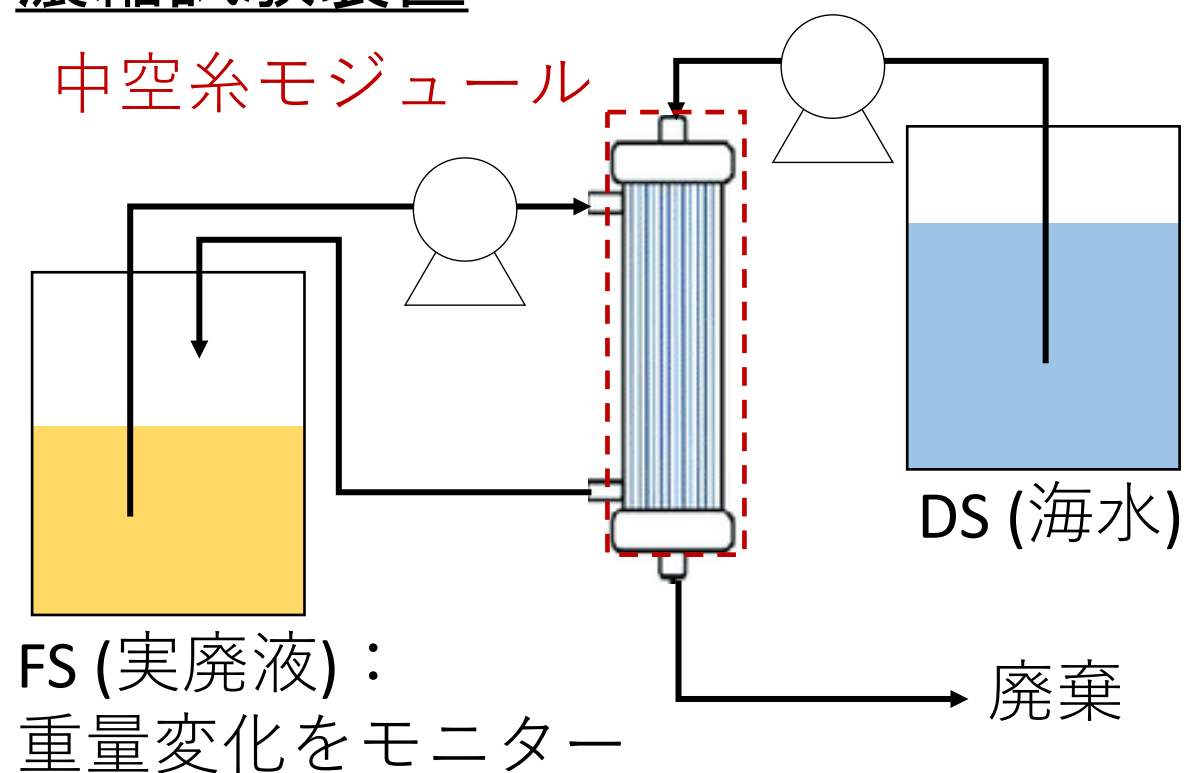
駆動溶液に海水を用いることにより、低コストで運転可能

ベンチマーク

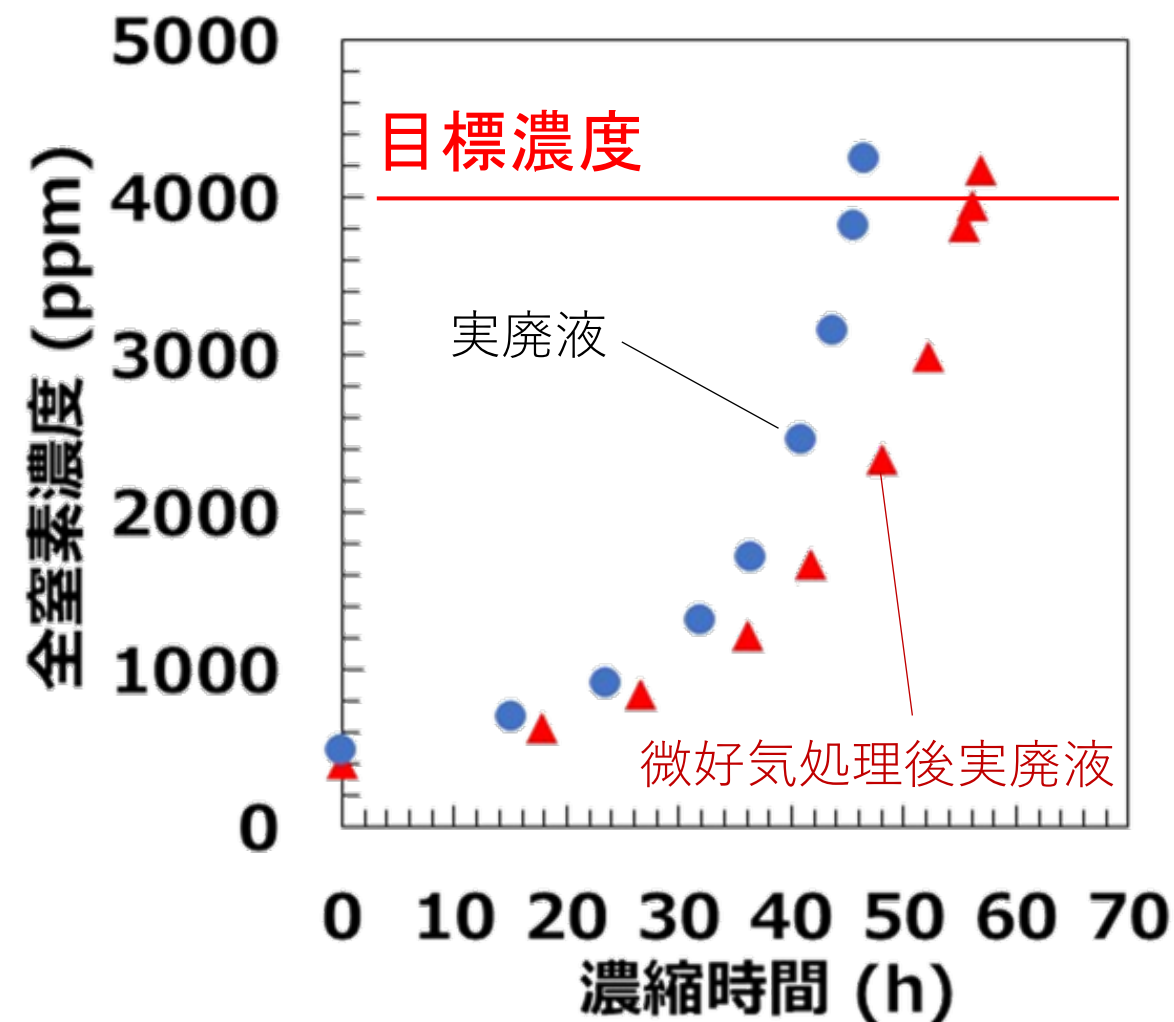
透水性(A_w)に優れ、アンモニアの漏洩(B_{NH_4})の少ない分離膜



濃縮試験装置

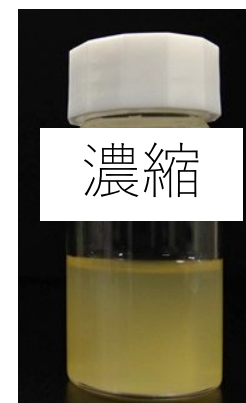
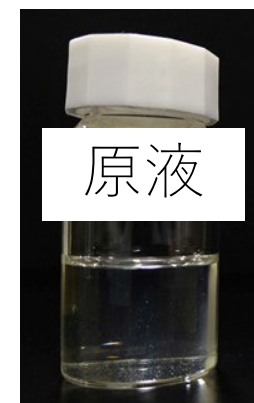
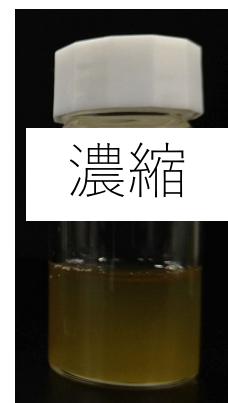
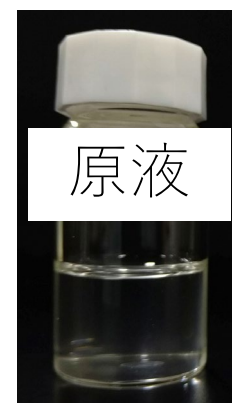


実廃水の濃縮試験



実廃液

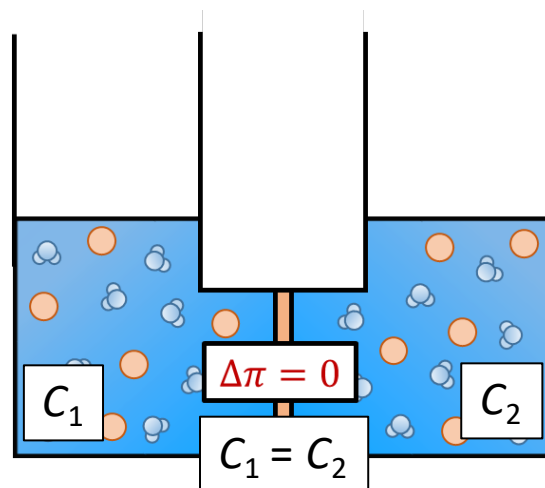
微生物処理後実廃液



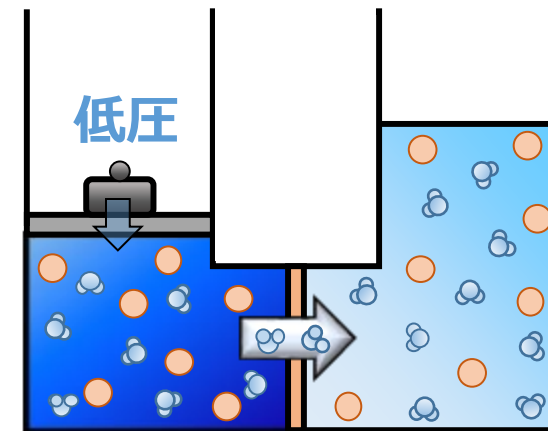
海水を用いて目標濃度までの濃縮を実証

Brine concentration(BC)法：正浸透膜を利用した浸透圧補助逆浸透法による濃縮法

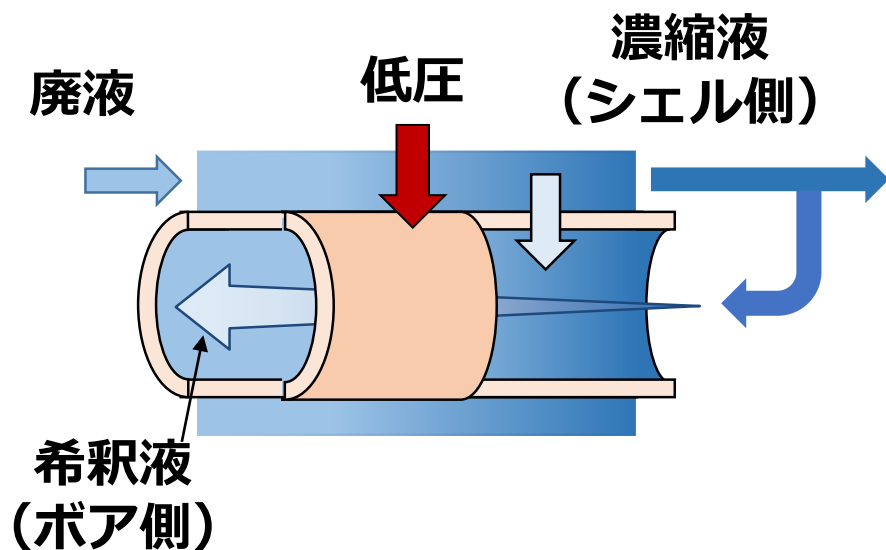
膜の両側に同濃度の溶液（浸透圧差が生じない状態）を供給



溶液の濃度に関わらず低圧により水が透過



◆BC膜法を利用したアンモニウムイオンの濃縮



膜モジュール

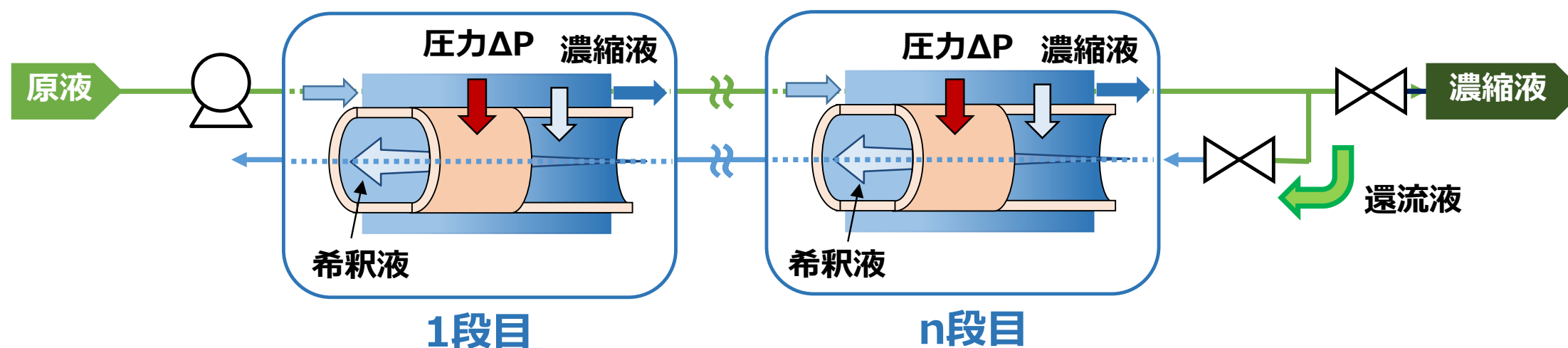
中空糸膜モジュールを利用したBC濃縮

◆BC膜法の特徴◆

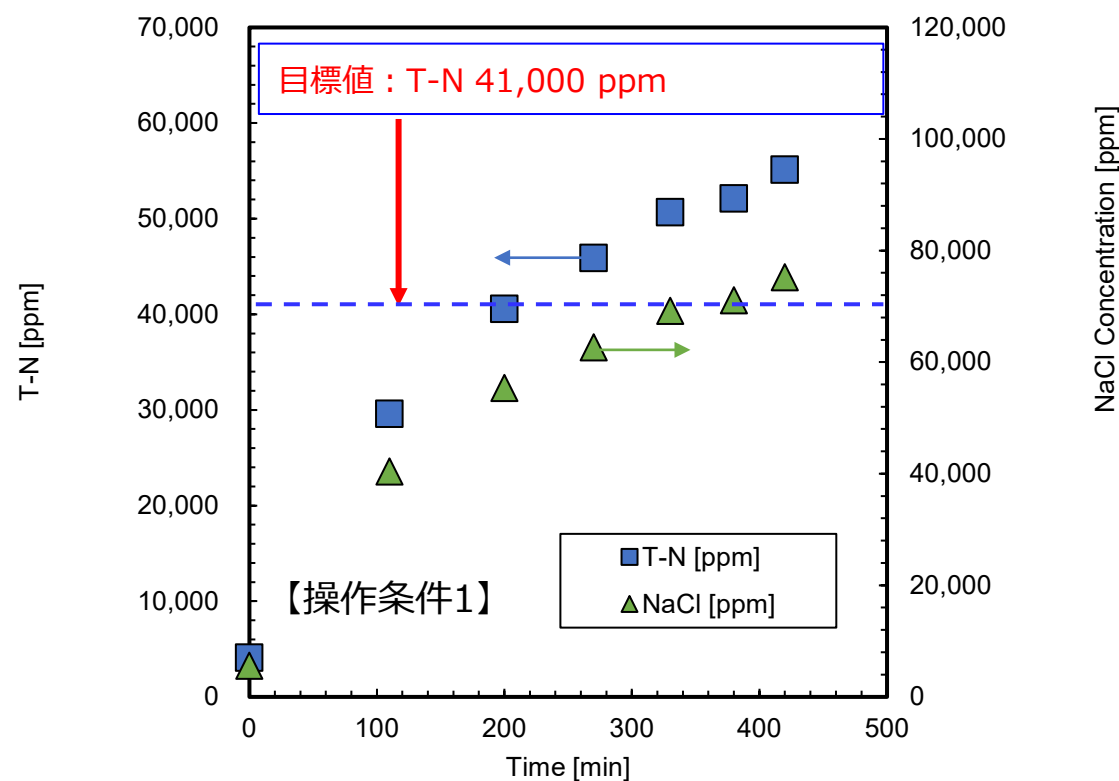
低圧運転（低エネルギー）で高濃度溶液の濃縮が可能

- BC法は蒸発法（従来法）の**1/3以下**の**エネルギー消費量**で塩濃縮が可能
- BC法はRO法と同程度の消費エネルギー量で、**RO法の3倍以上の濃縮**が可能

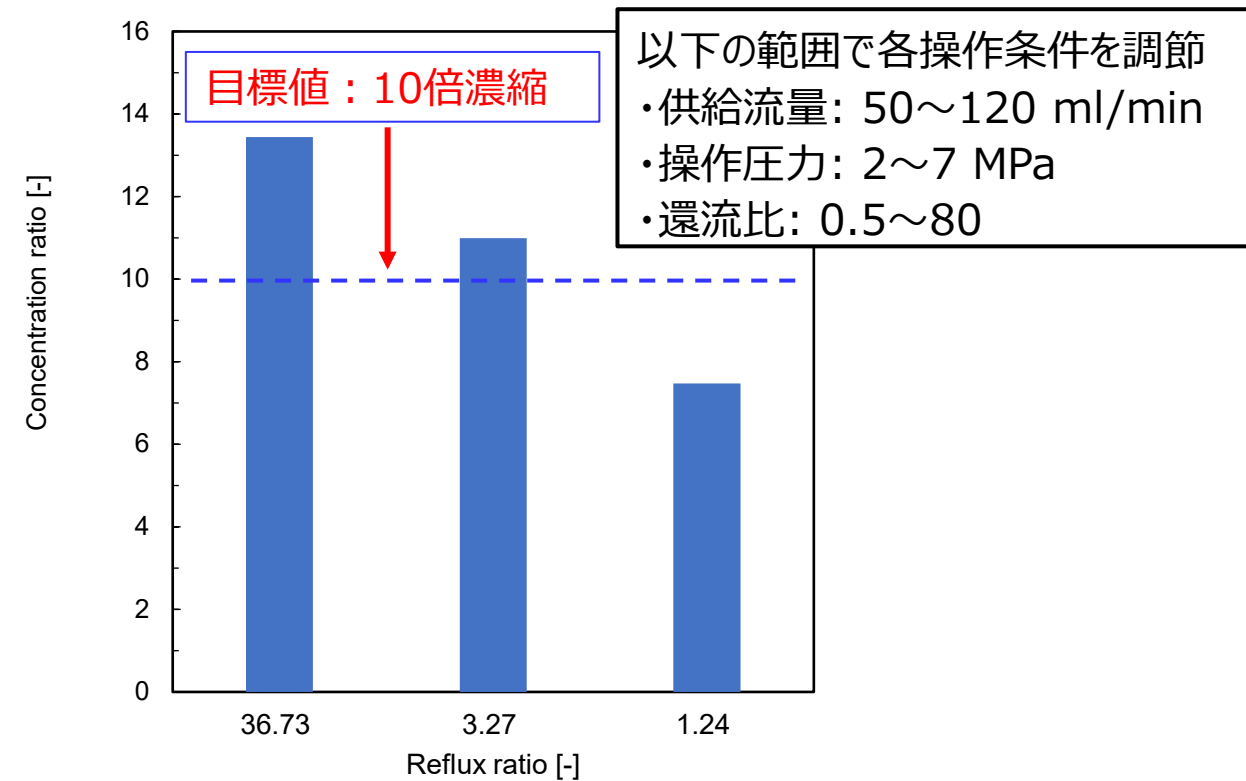
- BC法の運転条件（供給流量，操作圧力，還流比）を最適化
- NaCl共存モデル廃液を用いて NH_4^+ の10倍濃縮(4,000→41,000ppm)を達成



膜モジュール



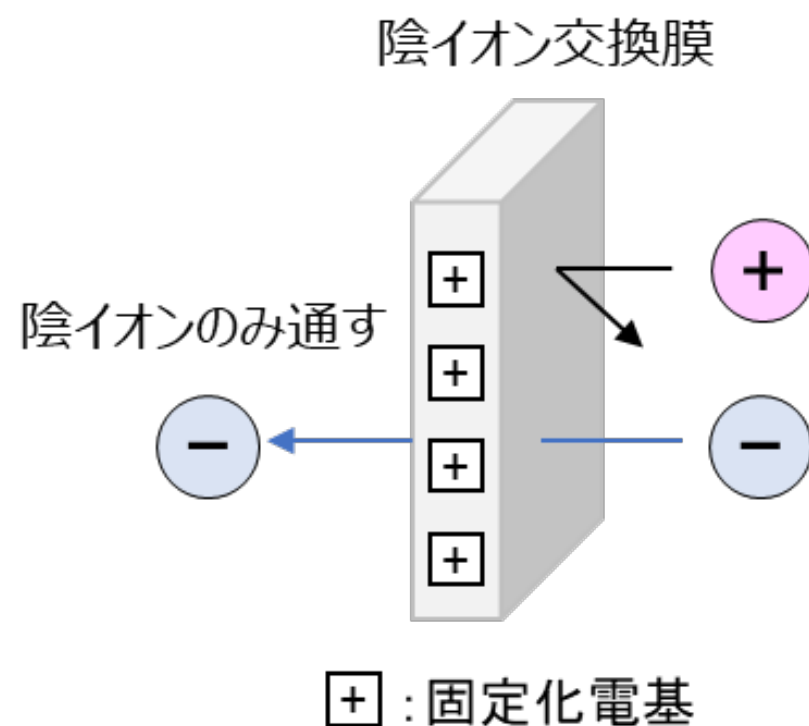
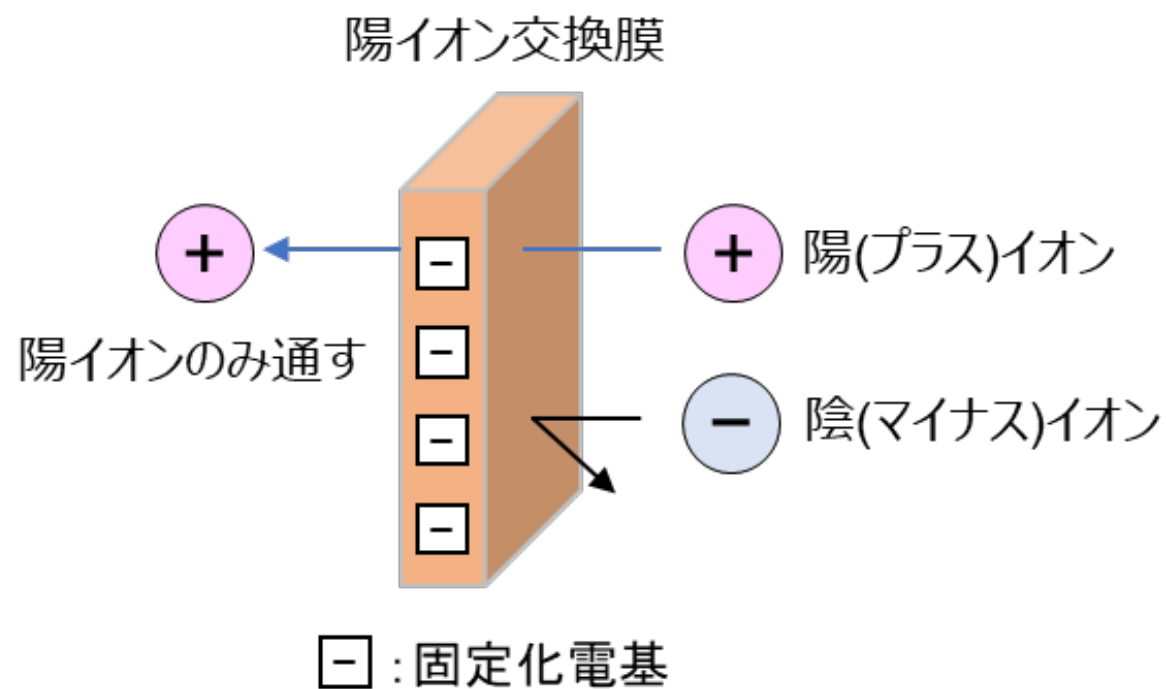
NaCl共存モデル廃液での各イオン濃度の時間変化



各操作条件における濃縮度

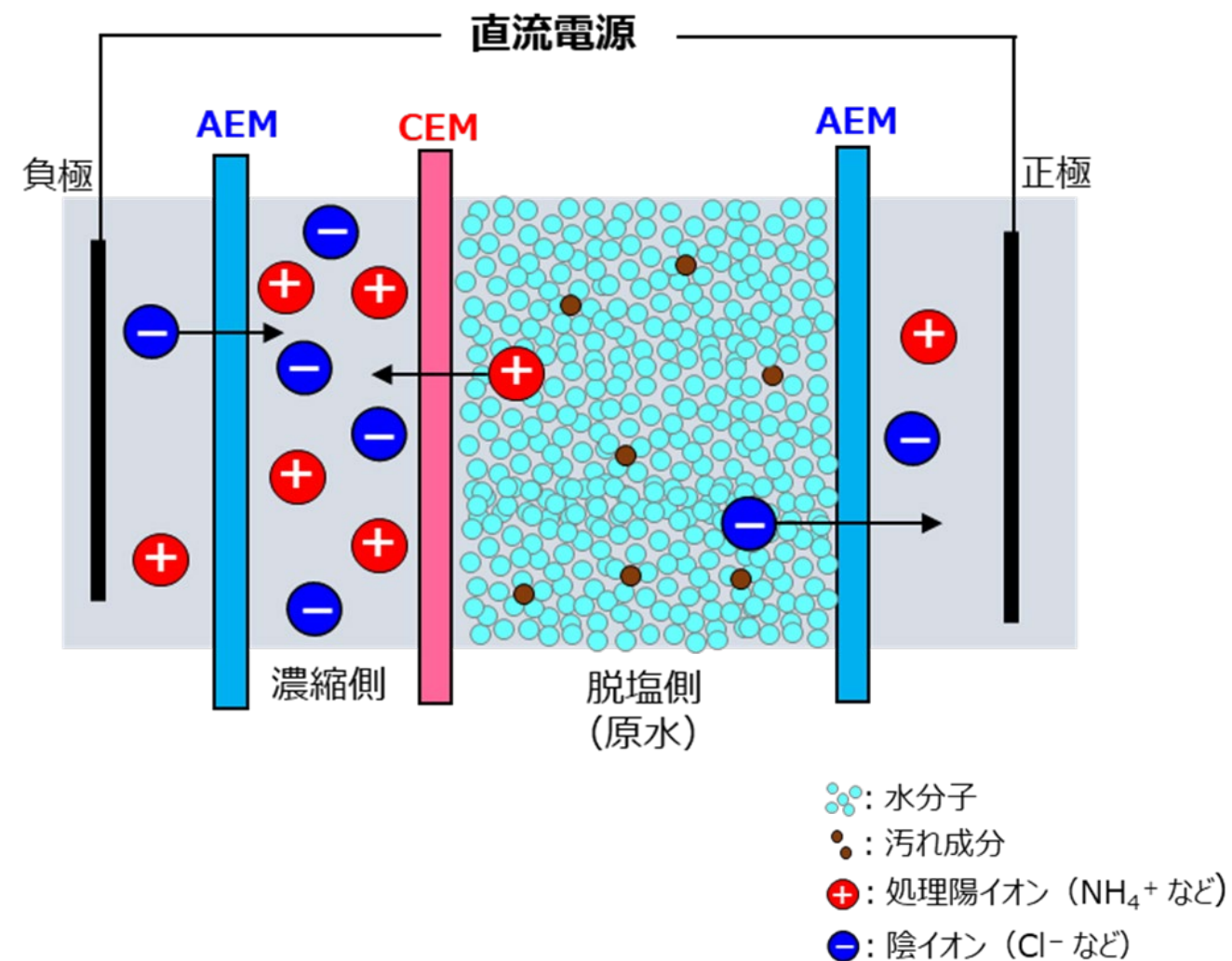
イオン交換膜：

特定のイオンを選択的に透過させる膜



電気透析：

電気とイオン交換膜を用いて溶液の濃縮・希釈を行う技術

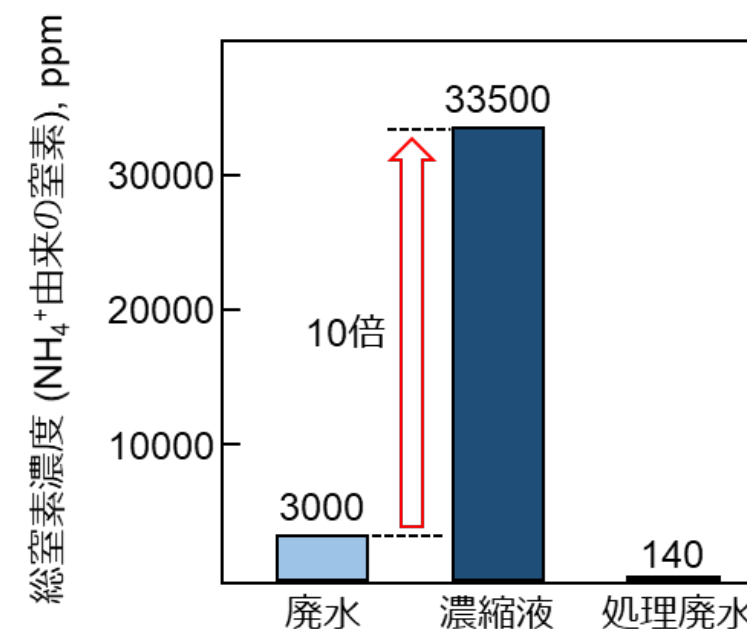
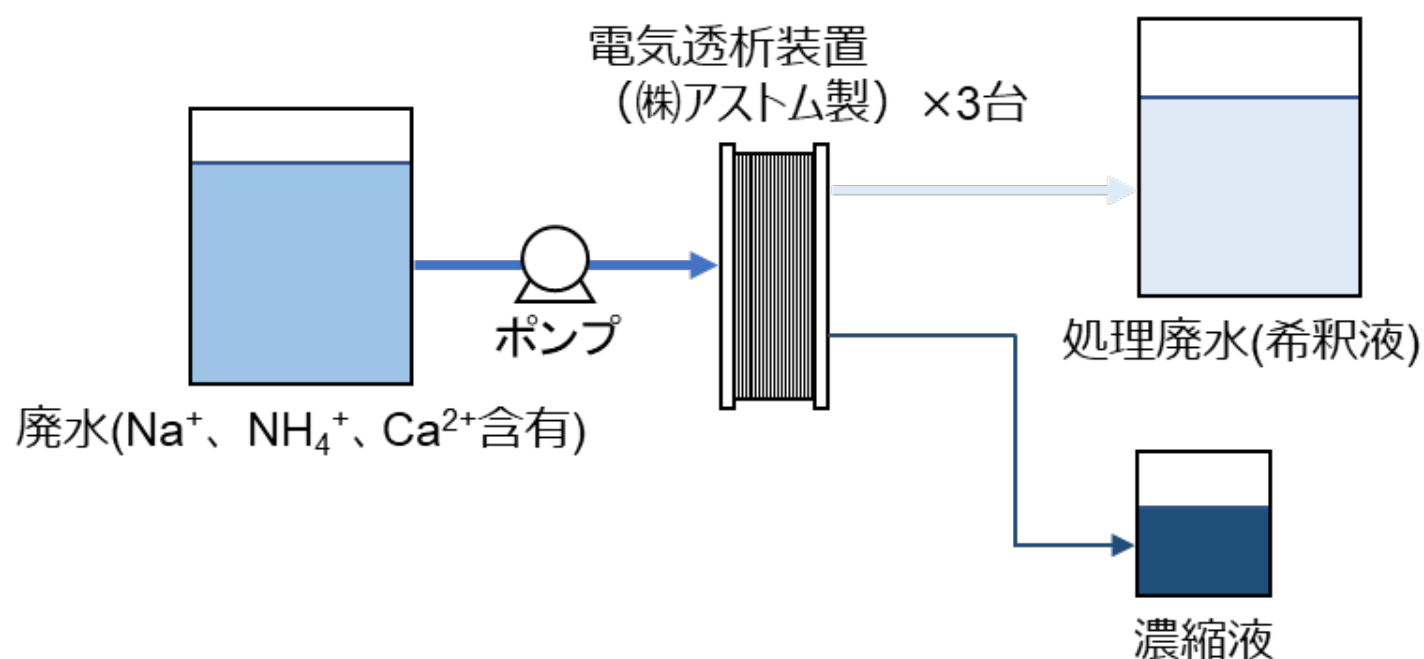


特長

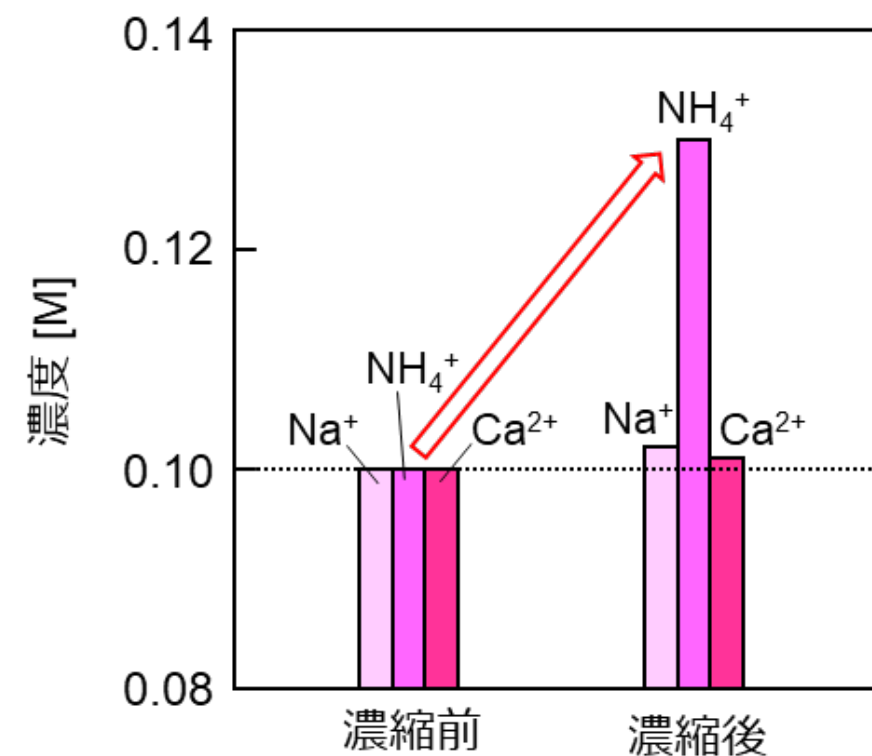
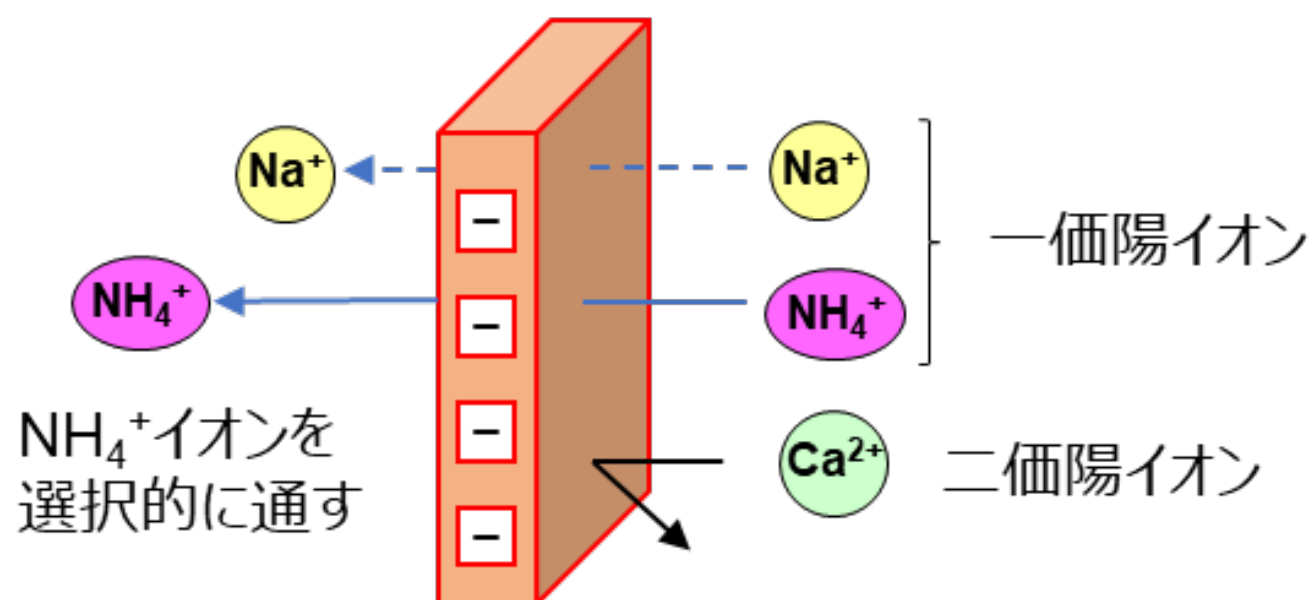
汚れ成分を含む溶液中に極微量存在する目的イオンのみを高選択的に濃縮・分離が可能

- ・一価選択性膜を使い、模擬廃水から NH_4^+ の**10倍**濃縮、回収率**96%**を達成
- ・新たに開発した NH_4^+ 選択膜により NH_4^+ を高選択的に濃縮することに成功

廃水の濃縮試験



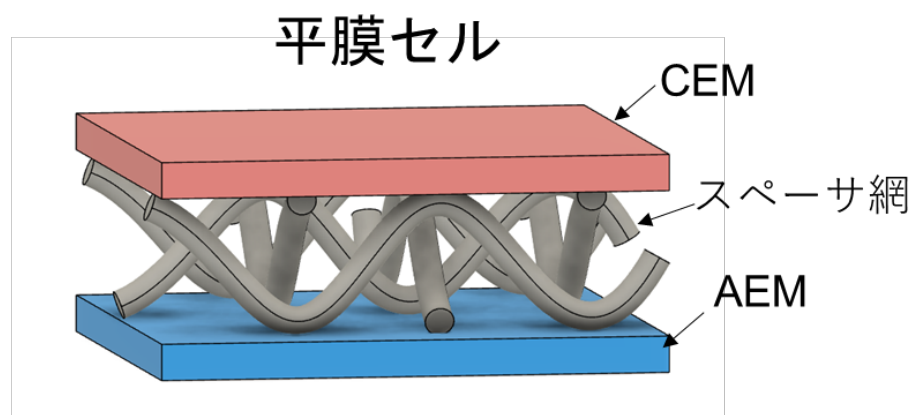
NH_4^+ イオン選択膜(AS-CEM)



プロファイル膜
イオン交換膜に凹凸構造を付ける
ことでED装置にスペーサ網が不要
となり電力低減が期待される

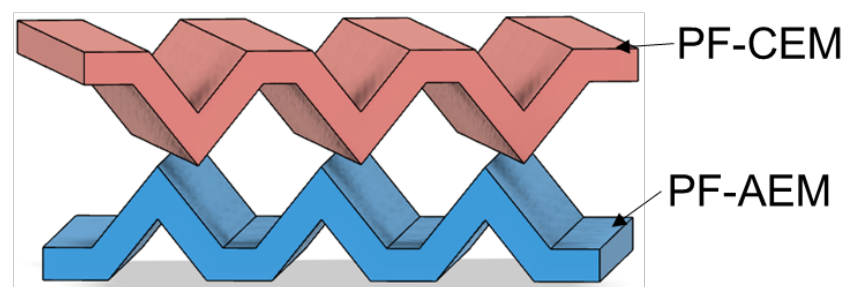
- ・膜に凹凸を形成したプロファイル（PF）膜の開発
- ・プロファイル膜により電気透析の電力の削減を実現

平膜とプロファイル（PF）膜使用ED装置

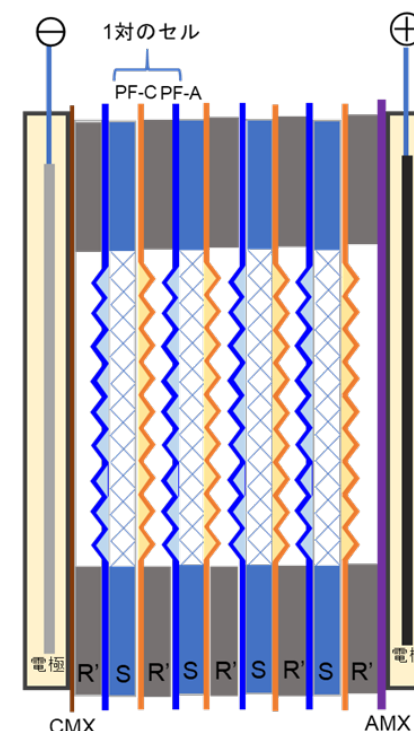


- ・スペーサ網（絶縁体）がイオン流れを阻害
- ・供給水の流れを阻害
- ・供給水中の汚れ物質に汚染されやすい

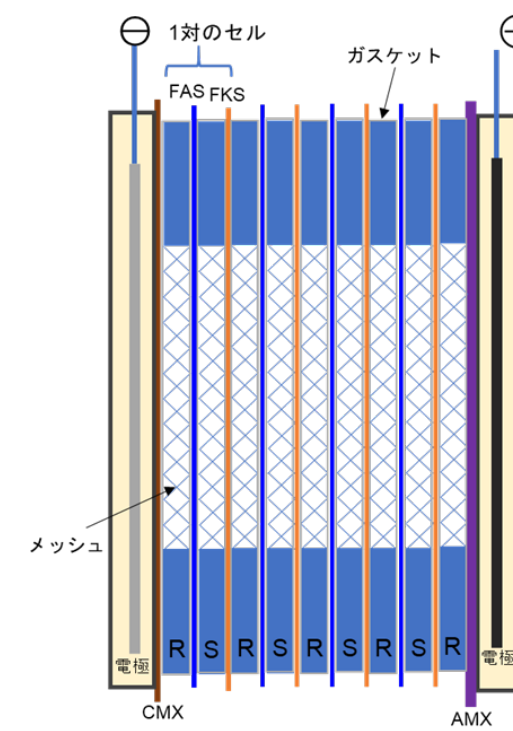
プロファイル(PF)セル



- ・イオン流れが容易（電気抵抗が低減）
- ・供給水の流れが容易（圧力損失が低減）
- ・汚れ物質の汚染に強い



実施例（PF膜使用）



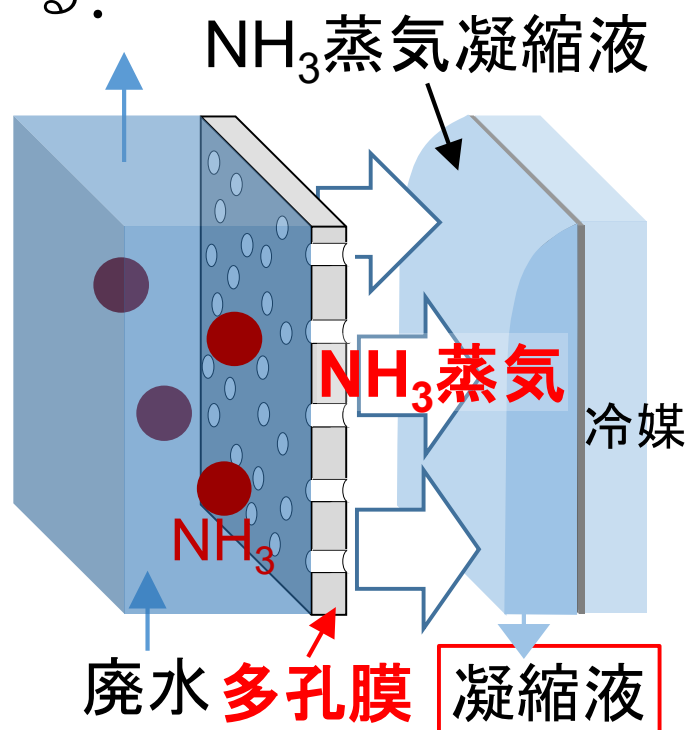
比較例（平膜使用）

	電位(V)
平膜	2.62
PF膜	1.87
減少率(%)	25

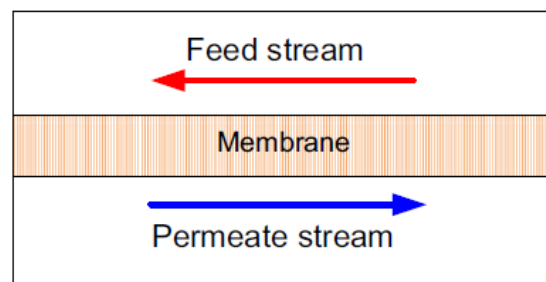
電気透析（ED）の電力を
平膜比25%以上の削減を
実現

膜蒸留 (Membrane Distillation, MD) 法

疎水性の多孔性膜の片側に溶液を供給し、膜の反対側に揮発性の高いアンモニア分子を優先的に蒸発・透過・凝縮（溶解）させることで透過側にアンモニア濃縮溶液を得る。

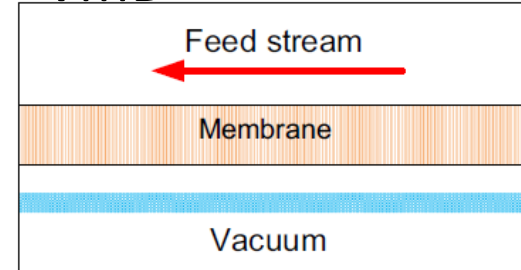


DCMD



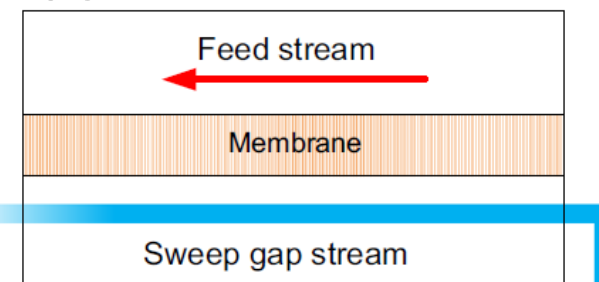
Direct contact
membrane distillation
(直接接触膜蒸留)

VMD



Vacuum membrane distillation
(真空膜蒸留)

SGMD



Sweep gas membrane distillation
(掃引ガス膜蒸留)

P. Wang, T.-S. Chung, *J. Membr. Sci.*, **474** 39-56 (2015)

高透過性膜，膜面積・モジュール構成の最適化で
回収エネルギーを低減

NH₃回収エネルギー(kWh/m³)

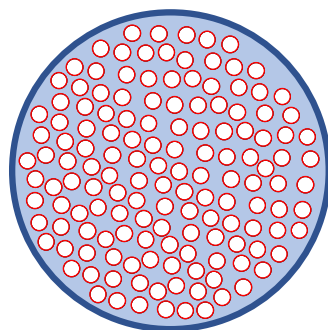
ガス掃引膜蒸留 (SGMD)	0.791-0.814
直接接触膜蒸留 (DCMD)	9.24
容量性脱イオン (CDI)	0.844
移動床バイリアクター (MBBR)	1.44

H. Jiang et al., *ACS EST Eng.* (2022)



蒸発界面面積：約 1 m²

0.2 m



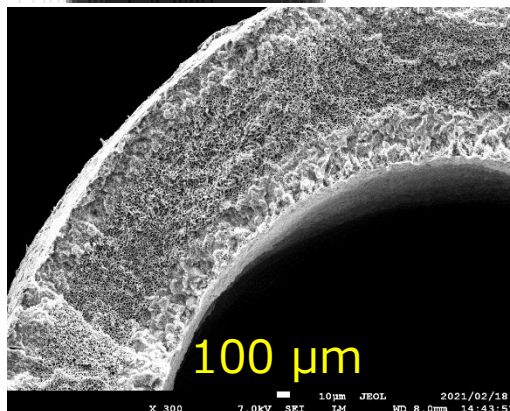
膜モジュール断面図

中空糸膜の特性

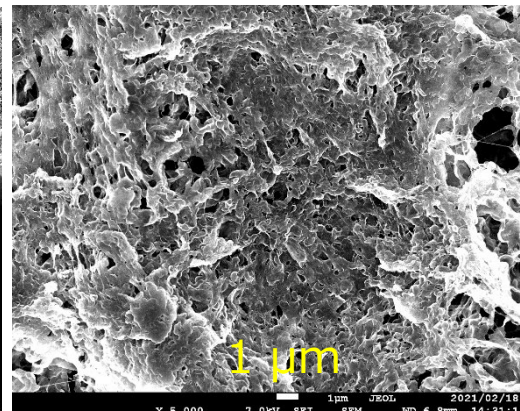
- ・アンモニア水を膜蒸留法により濃縮可能な疎水性の多孔性中空糸膜を開発
- ・流通式の真空膜蒸留操作により高回収率でアンモニア水の濃縮に成功



アンモニア水をはじく



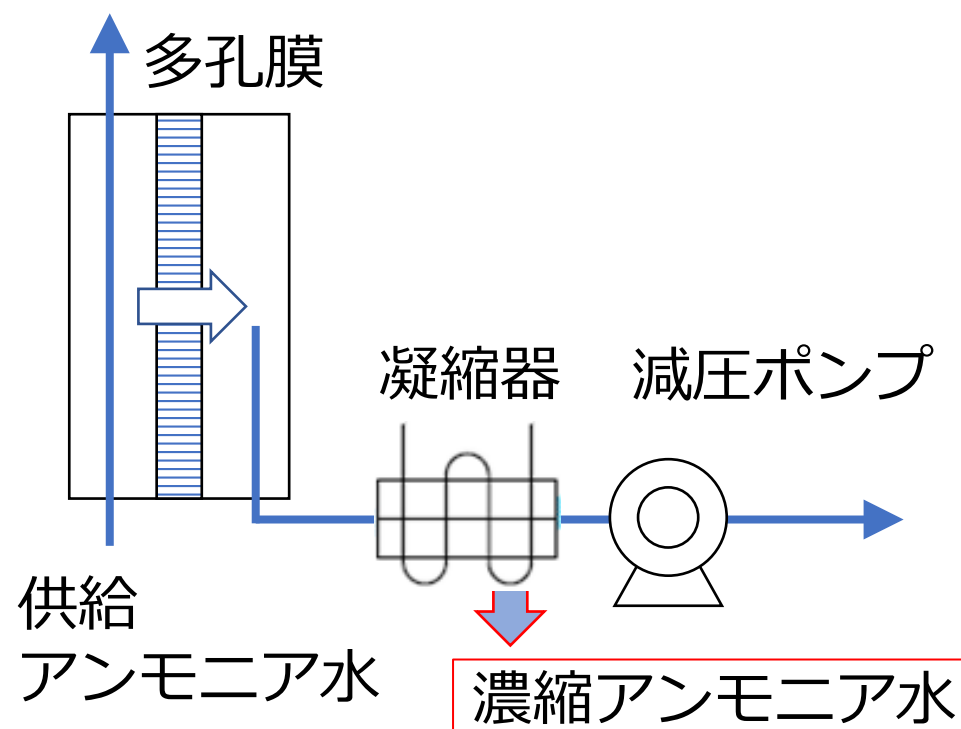
断面



外表面

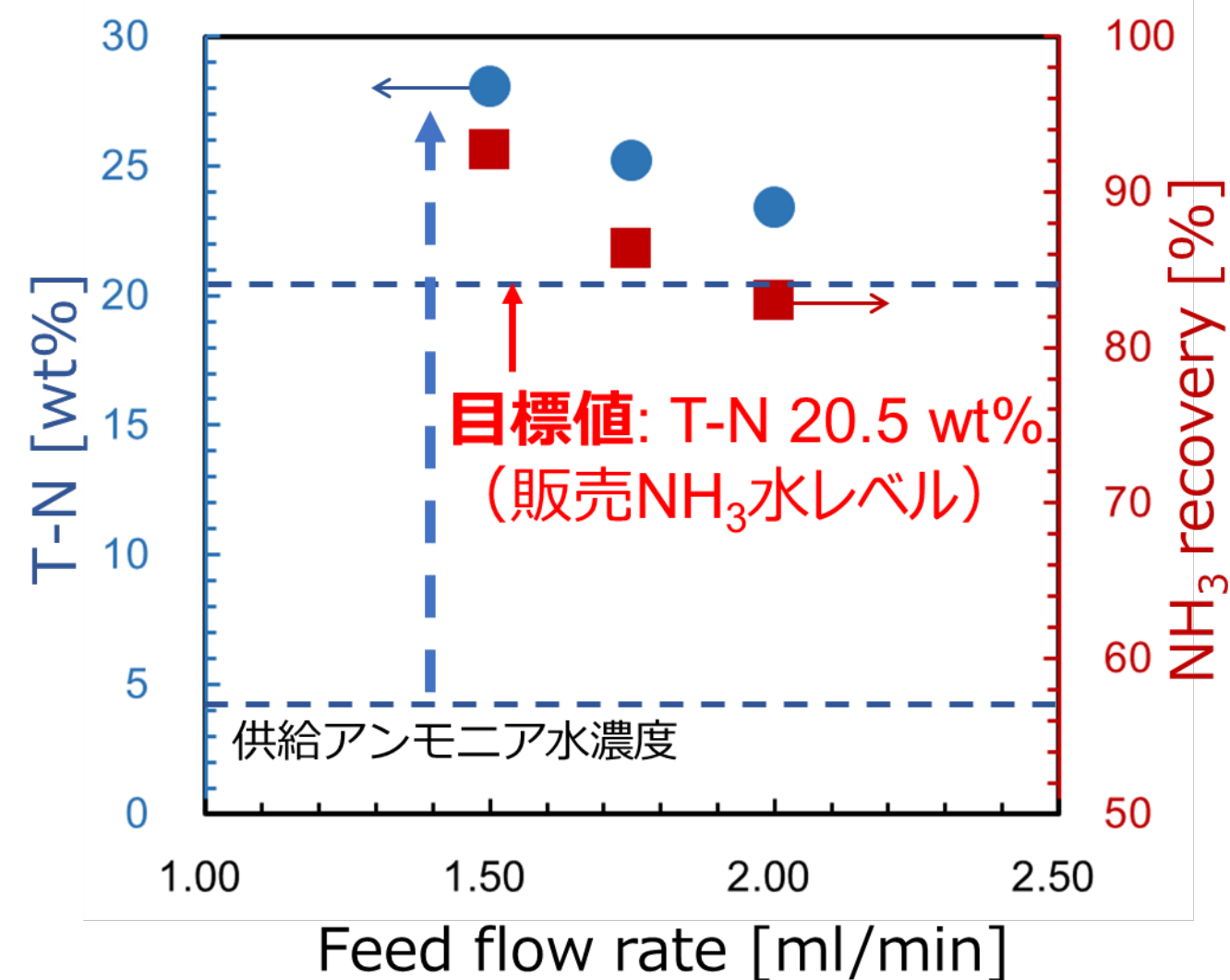
疎水的な多孔性中空糸膜の作製に成功

真空膜蒸留試験装置



アンモニア水濃縮試験結果

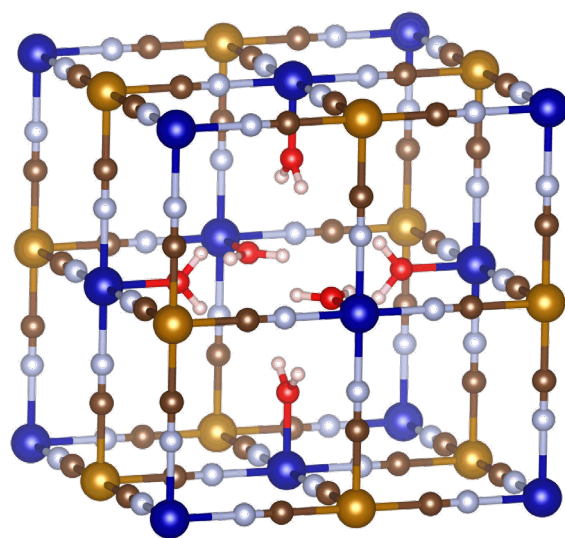
NH₃水製造としてT-N25wt% 達成



高回収率でアンモニア水を濃縮可能

選択性を有するアンモニア吸着材を利用し、水中アンモニウムイオンを分離・濃縮し、燃料・原料として利用可能な形態を、省エネで回収する

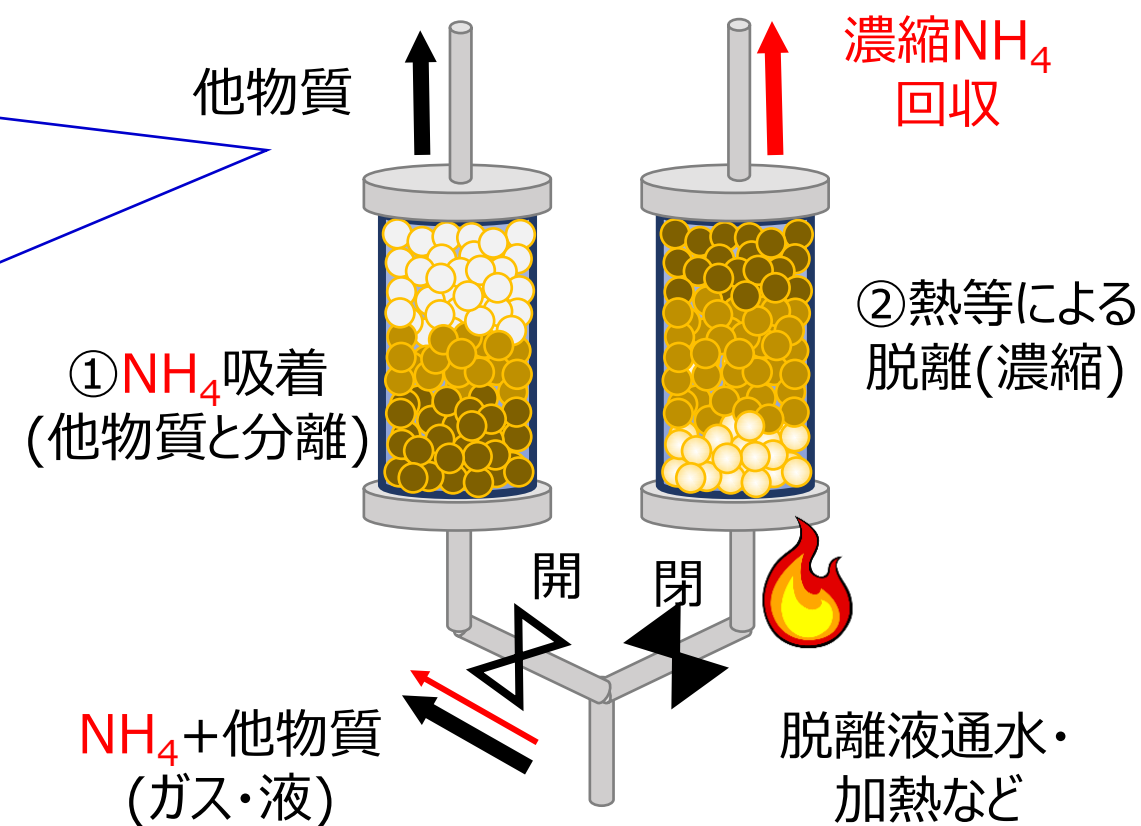
多孔性配位高分子等



構造制御により、条件(温度・共存物質)ごとに最適な吸着材を合成



造粒体
(高容量)

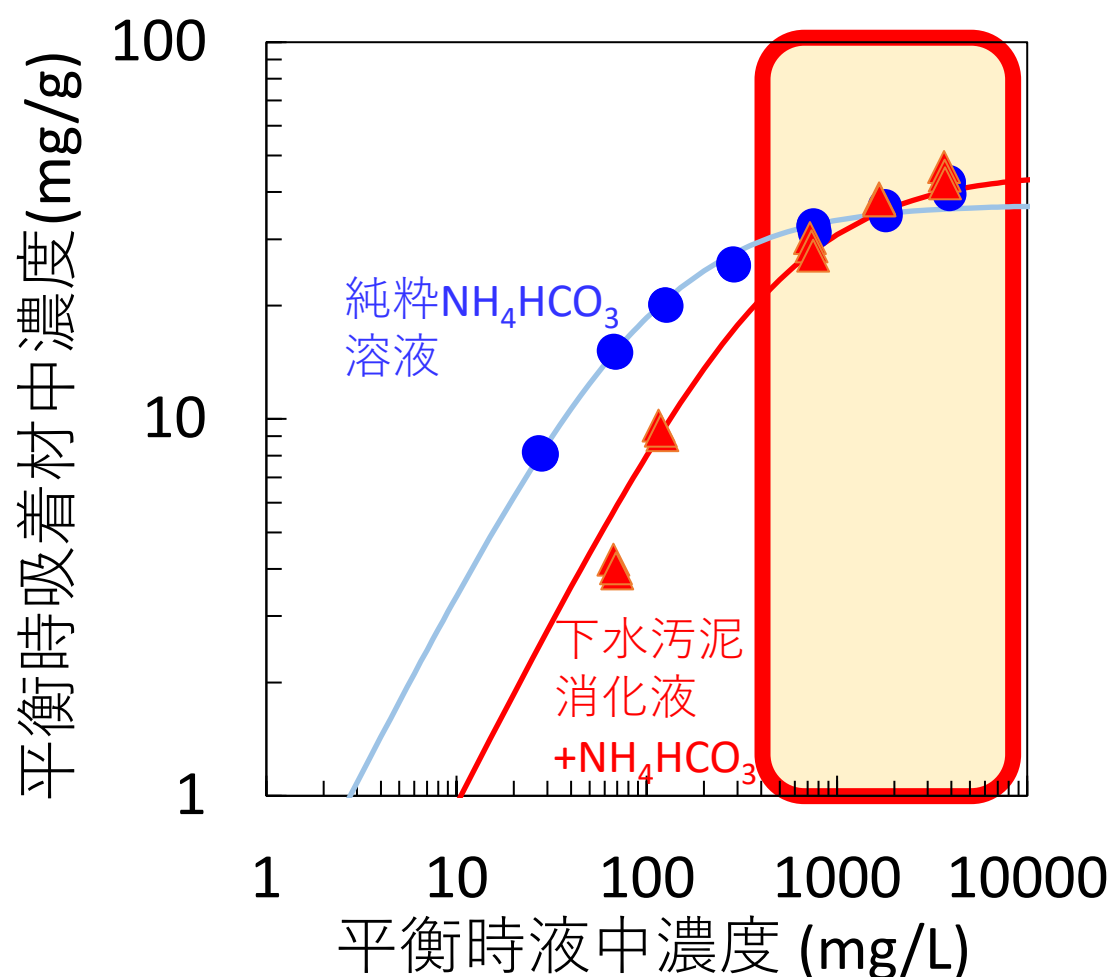


【開発内容】

- 水中 NH_4^+ イオンを選択的に吸着回収し、濃縮できる吸着材の研究開発
- 吸着材を活用し、資源化アンモニアを製造するシステムの基本設計

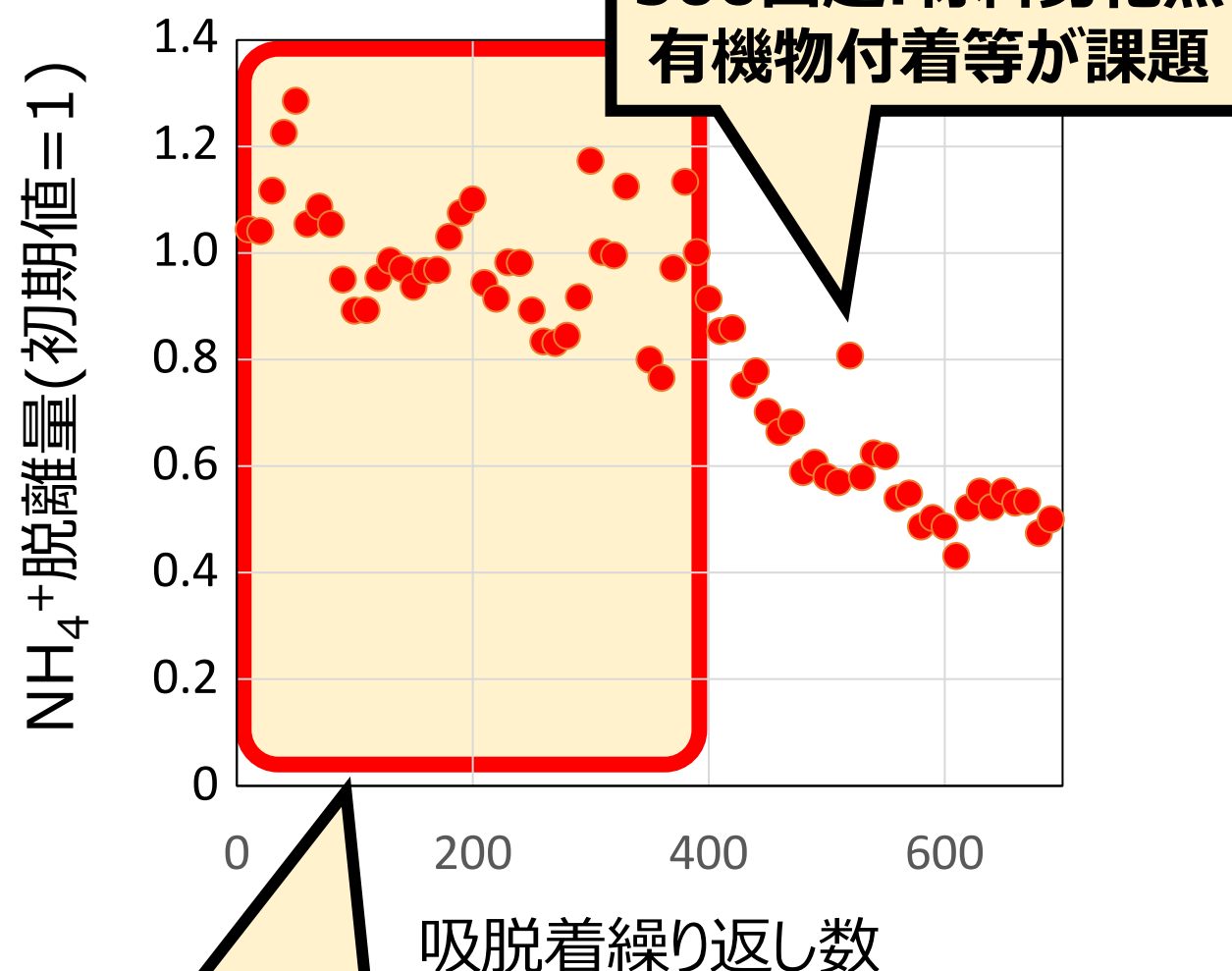
- 廃水中からでも NH_4^+ を選択的に吸着できる吸着材を開発
- K^+ 水溶液を利用し、吸着した NH_4 を回収。400回の繰り返し吸脱着で脱離量に大きな変化なし。それ以上は洗浄等を検討中

純水 NH_4HCO_3 溶液・下水汚泥消化液からの NH_4^+ イオン吸着に関する吸着等温線



想定廃水濃度では純水中と消化液中でほぼ変わらない吸着特性→選択的吸着の実現

NH_4^+ イオンの繰り返し吸脱着量に関する脱離量変化(カラム試験)



400回の吸脱着でほぼ脱離量に変化なし