

I 研究組織

(1) 研究代表者

| 研究代表者名 | 所属部局名 | 職名 |
|--------|------------------------|----|
| 三宅 孝典 | 先端科学技術推進機構・ 環境都市工学部 | 教授 |

(2) プロジェクト参加研究者数 12 名

(3) 研究プロジェクトに参加する主な研究者

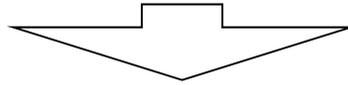
| 研究者名 | 所属・職名 | プロジェクトでの研究課題 | プロジェクトでの役割 |
|--------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| 三宅 孝典 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・教授 | 希薄水溶液中からの鉛等の重金属除去技術に関する研究 | 希薄水溶液からの有害金属除去に関する機構解明 |
| 小田 廣和 | 先端科学技術推進機構・研究員(前環境都市工学部・教授) | 希薄水溶液中からの電気化学的ハロゲンイオン除去に関する研究 | 希薄水溶液からのハロゲン除去に関する機構解明 |
| 池永 直樹 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・教授 | 希薄水溶液中からのフッ素イオン除去技術に関する研究 | 希薄水溶液からのフッ素イオン除去に関する機構解明 |
| 中川 清晴 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・准教授 | 希薄水溶液中からの電気化学的ハロゲンイオン除去に関する研究 | 希薄水溶液からの電気化学的ハロゲンイオン除去に関する機構解明 |
| 村山 憲弘 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・准教授 | 希薄水溶液中からのヒ素の除去技術に関する研究 | 希薄水溶液からの有害金属除去に関する機構解明 |
| 岡田 芳樹 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・教授 | 工業廃水中の希薄有機物の分解除去に関する研究 | 希薄水溶液中の有機物の除去機構の解明 |
| 田中 俊輔 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・准教授(前助教) | 希薄水溶液中からの有機溶剤の除去に関する研究 | 希薄水溶液中の有機溶剤の除去機構の解明 |
| 荒木 貞夫 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・准教授(前助教) | ラジカル酸化剤による希薄水溶液中の有機化合物の分解除去に関する研究 | 希薄水溶液中の有機物のラジカル反応による除去機構の解明 |
| 三宅 義和 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・教授 | 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究 | 希薄水溶液中のレアメタル回収機構の解明 |
| 木下 卓也 | 先端科学技術推進機構・環境都市工学部・准教授 | 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究 | 廃水からの金属イオンの磁気回収を目的とした磁気分離担体開発 |
| (共同研究機関等) 馬場 由成 | 宮崎大学工学部・特任教授 | 希薄水溶液中からのヒ素の除去技術に関する研究 | 希薄水溶液からの有害金属除去に関する機構解明 |
| 牧野 貴至 | 国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員(前:コンパクト化学システム研究センター・研究員) | 希薄水溶液中からの有機溶剤の除去に関する研究 | 希薄水溶液中の有機溶剤の除去機構の解明 |

<研究者の変更状況(研究代表者を含む)>

旧

| プロジェクトでの研究課題 | 所属・職名 | 研究者氏名 | プロジェクトでの役割 |
|--------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------|
| 希薄水溶液中のレアメタルなどの有価物の分離・回収に関する研究 | 先端科学技術推進機構・研究員 (前環境都市工学部・教授) | 芝田 隼次 | 希薄水溶液中のレアメタルなどの分離・回収機構の解明 |

(変更の時期:平成 28 年 4 月 1 日)



新

| 変更前の所属・職名 | 変更(就任)後の所属・職名 | 研究者氏名 | プロジェクトでの役割 |
|----------------------------|----------------------------|-------|-------------------------------|
| 先端科学技術推進機構・ 環境都市工学部・准教授 | 先端科学技術推進機構・ 環境都市工学部・准教授 | 木下 卓也 | 廃水からの金属イオンの磁気回収を目的とした磁気分離担体開発 |

II 研究成果の概要

(1) 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

《 研究プロジェクトの目的・意義 》

水環境技術は国際的に関心の高い課題であり、省エネかつ産業競争力の高い新しい水処理技術を普及させることが急務である。特にアジアにおいて、水環境問題は経済発展を阻害する大きな課題の一つであり、水環境技術開発の研究拠点を創ることにより、関西大学が日本を含むアジア経済の発展に大きく貢献することができる。本プロジェクトでは、従来技術で対応可能な範囲よりもはるかに低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度な水処理技術の創出を目指した。また、世界的に先導的な役割を果たすために、要素技術の開発と水循環システムに対する運営・管理に至る一連の実践的取り組みを試みた。水環境分野は多くの研究領域からなり、本プロジェクトでは、化学工学、触媒化学、電気化学、材料化学などを専門とする幅広い研究者が参画することから、水供給、再利用、資源回収における水の質と量の両面の総合的な最適化が可能であることも、本研究拠点形成の大きな意義である。

具体的には、特に飲料水においては ppm レベルの希薄なヒ素や鉛等の有害物質の新しい除去技術の確立、また、放射性廃棄物による汚染土壌を洗浄した際の水溶液中に含まれる低濃度のセシウム、ストロンチウムなどを選択的に除去する基盤要素技術の確立を目指した。工業用水においては、プラント材料の腐食防止の観点から水中に数%から ppm 濃度で存在する各種イオン、とくにハロゲンイオンの除去技術の確立、また、水中に微量存在する有機物を効率的に除去する技術の開発、さらに、工場廃水からの有価物回収では、希薄水溶液から各種貴金属やレアメタルを回収する技術の確立を目指した。

《 計画の概要 》

本事業では、以下 3 つの要素研究に分け、それぞれの要素の革新・強化からなる先端的かつ経済的に優位な水処理システムの創出を目指した。有害物質の除去については、イオン交換や吸着除去、溶解度を考慮した沈殿除去や溶媒抽出、さらに電気化学的な除去など、幅広く検討した。水中の有機物質の分解・除去・回収については、オゾン、光触媒、in situ で発生したラジカルによる分解や、分離膜による除去を検討した。有価物の分離・回収においては、溶媒抽出などの技術開発に加え、分離メカニズムの原理についても考察を加えた。より具体的な検討を下記にまとめた。

【①希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン等）の除去に関する研究】

高表面積を有する各種酸化物、複合酸化物、イオン交換能を有する層状複水酸化物等による、3 価と 5 価のヒ素種の吸着除去、中性・アニオン性鉛の吸着除去を検討した。吸着除去にあたり、pH や、吸着種と共存化学種の影響や吸着メカニズムの解明、さらに、吸着材改良や安価な新規吸着材の調製を検討し、高価な有機キレート剤を用いない安価な除去プロセスを提案できた。また、放射性廃棄物を水洗した際に発生する共存ナトリウムを含む希薄セシウム水溶液から、セシウムを選択的に除去する材料を探索した。複数のアルカリ金属の中から、いずれかを選択的に除去できるメカニズムを考察し、新規な無機系のイオン交換材料、吸着除去材料を調製し、除去性能を従来のものと比較検討した。廃水中のハロゲンイオンの除去においては、電気化学的、化学的なアプローチを採った。電気二重層原理によるハロゲン種の吸着・脱離特性解析、細孔を制御した炭素系材料の調製を行い、その吸着特性を把握し、吸着量や除去効率を向上させることができた。また、ハロゲン化カルシウムとして不溶化除去するため、カルシウム系の不溶性塩形成材の選択とその更なる高機能化、安価な材料の検討を行った。これらの検討で、高効率な吸着剤が開発でき、経済性、また、環境適応性を著しく改善できる材や技術を提案できた。

【②希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究】

オゾンや光を利用した有機物分解の検討により可能性を確認し、最終的には分解システムの確立を目指した。また、ヒドロキシルラジカルを酸化剤とした検討も行い、安価な空気マイクロバブルからのラジカル生成の解析、フェノール類をターゲットとした分解操作条件の最適化、高効率化を検討した。これらの方法は、従来の薬剤の添加と異なり、空気中の酸素を利用してラジカルを発生させるため、二次廃棄物や二次汚染を発生させない点で大きなメリットを有している。また、希薄水溶液に溶解した有機化合物を膜分離するため、高性能無機系分離膜を調製し、その特性評価を行った。有機化合物の吸着・拡散特性の解析も行い、膜特性と分離特性の総合的評価を行った。本法は、現行の共沸蒸留分離法に比べ、蒸留のためのエネルギーを必要としない点、さらに、蒸留後の共沸剤の分離も必要としない点で、検討した膜の使用で大幅な省エネの達成が期待できる。

【③希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究】

対象として、ニッケル、リン酸種などのレアメタルの回収を検討した。最初に対象となる廃液組成の解析を行い、溶媒抽出法、含浸樹脂法、電気透析法、炭酸塩沈殿法の適用の可能性を判断した。絞り込んだ最適な方法について分離・回収プロセスを確立した。従来よりも容易に高純度で金属成分を回収でき、付加価値を向上するとともに、最終的にはゼロエミッション化につながると思われる。レアメタル回収では、チオール官能基のレアメタル吸着能に着目し、チオール基を有する各種メソポーラス材料を調製した。次いで、調製したメソポーラス材料を用いて、Pd、Ag、Au イオンの分離特性を評価した。また、メソポーラス細孔による速度的分離とメソポーラス細孔内の官能基による化学的分離を複合化させ、分離システムのコンパクト化、効率向上を図った。

従来、無機化合物や有機化合物の分離においては、比較的高濃度の対象物を蒸留・沈殿等により分離する原理・技術が確立されてきた。これに対し、上記のように数%あるいは ppm のオーダーで希薄に存在する有害物質あるいは有価物を分離・回収・分解する幅広い技術を検討し、提案できた。このような希薄水溶液中に存在する無機イオン、無機化合物や有機化合物を、選択的かつ効率的に分離する新しい原理・技術の開発は、日本の産業技術競争力の維持・向上のためにもますます重要性が増してくると考えられ、本研究成果はこれらの課題を総合的に解決することに貢献できると考えられる。

(2) 研究組織

《 研究代表者の役割 》

研究代表者は、3つの要素技術内容にわたるプロジェクトの総括を行うとともに、希薄水溶液中からの鉛等の有害金属除去とその機構解明の研究を担当した。学外の研究分担者と継続的連携を図り、さらに、学外の著名な研究者を招いて講演会を行うことで、プロジェクト全体にかかわる知識の吸収や情報交換を活発にした。

《 各研究者の役割分担や責任体制 》

研究分担者は、研究代表者のもとに以下の3つの要素研究グループに分かれた文鎮型組織とし、個別技術については、グループ内での連携を図りながら、知識・情報を共有して研究を進め、各テーマの独自性が発揮できるようにして研究を円滑に進めた。

【要素研究領域】

- ①希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究：三宅（孝）、池永、小田、中川、村山、馬場
- ②希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究：岡田、荒木、田中、牧野
- ③希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究：芝田、三宅（義）、木下

《 研究者間・研究チーム間の調整・連携の状況 》

各研究者間の交流を通じた研究の促進を意図し、毎年1回全研究者が集まったの進捗報告会を催した。進捗報告会においては、各テーマを担当している学生等が進捗状況を随時報告し、他の研究者が建設的な助言を与えることで、相互に研究の促進が図れるようにした。さらに、先端科学技術推進機構シンポジウムなどの機会を利用し、グループ間に共存する研究課題ならびに共有可能な技術があるため、柔軟かつ機動的な連携を図りながら、グループ間の技術提供、情報交換、シナジー効果により革新的な技術の創生に繋がった。

《 研究支援体制 》

本学先端科学技術推進機構により、研究費の管理・執行、人事（PD、RA 給与等）、会議・講演会等の開催援助、成果報告集の発刊、広報活動、研究施設（HRC）の維持・管理等の業務支援が行われた。試薬や機器等の購入、PDの雇用などに当たり大学の法人部局や進捗状況のチェックする研究推進部からも万全の支援を得た。

《 大学院学生・PD、RA の活用状況 》

各研究テーマは、いずれも大学院修士課程の学生が実験し、データを解析し、まとめや学会での発表を行ってきた。これらにより、学生の成長を図ってきた。大学院博士課程の学生を RA として5年間で3名を雇用し、自身の研究に加え、修士課程等の学生の研究支援を行うことで、幅広い経験を積ませてきた。また、PDとして中国及びタイで博士号を取得した研究員を2名雇用し、専門家として研究を推進するとともに、英語での会話を通じて博士課程、修士課程ならびに卒研究生のグローバル化やモチベーションアップを

図った。

PD: Dr. Liu Huimin(中国・清華大学) 平成 25 年 8 月 1 日～平成 26 年 9 月 30 日

Dr. P. Weerachawanajak(タイ・チュラロンコン大学) 平成 28 年 1 月 11 日～平成 29 年 3 月 31 日

RA: 福留健太 平成 24 年 6 月 1 日～平成 25 年 3 月 31 日

鈴木悠史 平成 25 年 4 月 1 日～平成 29 年 3 月 31 日

来田康司 平成 25 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日

《 共同研究機関等との連携状況 》

学外研究分担者の宮崎大学馬場教授、産総研牧野氏と、関西大学先端科学技術シンポジウム、化学工学会年会、資源素材学会年会等の学会のうちに打ち合わせを行い、また、E-mail 等で月 1 回程度、あるいは電話にて定期的に相談しながら研究を進めてきた。

(3) 研究施設・設備等

《 プロジェクトに適合した装置設備の整備 》

初年度の平成 24 年に X 線光電子分光測定装置、原子吸光光度計、プラズマ発生装置、イオンクロマトグラフィーシステム、熱分析装置システムを計画通り導入し、本研究に十分活用することができた。

《 研究装置・設備の利用状況(利用時間数を含む) 》

HRC207 室:101.48m²(82 名), HRC012 室:45m²(82 名), 第 4 学舎 2 号館研究棟実験室:15m²(20 名)

高感度 X 線回折装置:35 時間/週、透過型電子顕微鏡:40 時間/週、ナノ粒子ゼータ電位・粒径測定装置:40 時間/週、X 線光電子分光測定装置:100 時間/週、原子吸光光度計:20 時間/週、プラズマ発生装置:20 時間/週、イオンクロマトグラフィーシステム:10 時間/週、熱分析装置システム:15 時間/週。

保有していた設備が有効に活用され、また、新たに導入された設備も有効に活用され、研究開発の進捗に大きく貢献している。

《 外部の研究資金の導入状況等 》

学内の研究メンバーの外部資金獲得状況は以下の通りである。

日本学術振興会科学研究費:平成 24 年度 4 件 9,880 千円;平成 25 年度 3 件 8,840 千円;平成 26 年度 6 件 11,960 千円;平成 27 年度 3 件 3,510 千円;平成 28 年度 3 件 4,420 千円

学外共同研究・受託研究・指定寄付等:平成 24 年度 20 件 17,590 千円;平成 25 年度 17 件 23,613 千円;平成 26 年度 13 件 19,641 千円;平成 27 年度 15 件 19,800 千円;平成 28 年度 12 件 10,510 千円

(4) 研究成果の概要 ※下記、IIIに対応する成果には下線及び*を付している。

以下に各テーマにおける進捗結果を記述する。特筆すべき成果については【★】を付記し、「III. 研究発表一覧」の業績と対応させた。

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

(a) 希薄水溶液中の有害金属イオンの定量法の確立、選択吸着剤の探索と吸着の機構説明 (三宅(孝))* 1a

ppb レベルの希薄水溶液中の分析方法を確立し、セシウムを選択的に除去できる材料の開発を行った。その結果、Y 型ゼオライトのスーパーページ内に ship-in-bottle タイプにヘテロポリ酸(HPA)を in-situ で合成した材が、母材のゼオライトに比べ約 4 倍もの高い除去性能を示すことを見出した。しかしながら、単位重量当たりの除去量が十分ではなかったため、層状のチタノシリケート(ETS-1,-2)を用いた検討を行った。本材は、ゼオライトと HPA の組合せよりもさらに 4 倍程度高いセシウム除去性能を示した。本剤では、他イオン共存下でのセシウムの選択的除去は難しいことがわかった。また、Pb 除去において、高表面積・低酸化数のマンガン酸化物が高い除去性能を有することを見出し、さらなる高表面積マンガン酸化物の調製方法を検討した。高いセシウム除去能と選択性を有する剤を探索したところ、ナノチューブ状チタノシリケート(TNT)が、上記 ETS-1,-2 に匹敵するセシウム除去能を有することを見出し、本剤については層状とは異なり、チューブ径がどのようにセシウム除去能に影響するかを検討することで、層状とチューブ状のチタノシリケートの特徴を把握する。現状、セシウム等の除去に用いられているゼオライト(モルデナイト)を上回る剤を探索したところ、ゼオライトの一種である Merlinoite が、イオン交換能が高いと報告されているモルデナイトや A 型、Y 型ゼオライトを上回る性能(約 1.5 倍の除去性能)を有することを見出した。【★1】Merlinoite がセシウムの除去に用いられた例はなく、新しい知見である。人工海水中に所定量のセシウムを加え、セシウム除去試験を行ったところ、除去量が半減した。人工海水中に存在するイオンの影響を検討した結果、Merlinoite は、2 価イオン(例: Ca²⁺、Mg²⁺)が共存してもその影響を受けにくく、セシウム除去能

は維持され、1 価のイオンが共存する場合にはその影響を受け、特にイオン半径に近い K^+ の影響を受けることが分かった。従って、海水が混じったセシウム排水に対しては、Merlinoite はセシウム除去能が下がるが、競争イオンが少ない液中では、従来のゼオライトより高いセシウム除去剤として期待できることが分かった。

(b) 吸収材の微粉化と F イオン吸収能力との関連性の検討並びに吸収剤の調製と、吸収挙動の解明(池永)*1b

・CaO 沈殿剤、CaO スラリー状沈殿剤および酢酸カルシウム沈殿剤によるフッ化物イオンの沈殿除去

フッ素の排出基準は 8 ppm であり、排水中のフッ素濃度をそれ以下に低減できる安価な処理方法が求められている。フッ素の除去方法として、1 次処理で排水に Ca 塩を添加することでフッ素を CaF_2 として沈殿させ、その後 2 次処理として $Al(OH)_3$ などによる吸着処理を行う方法が一般的に行われている。しかし、発生汚泥が膨大な量になることや $Al(OH)_3$ のコストの面で問題となっている。

そこで、Ca の利用効率をさらに向上させることを目的に、CaO 沈殿剤、CaO スラリー状沈殿剤および酢酸カルシウム沈殿剤を調製し、フッ化物イオンの沈殿除去試験を行った。固体で CaO を添加すると、 F^- とカルシウムの接触効率が悪いいため、フッ素残存濃度が下がらなかった。そこで、クエン酸を加えることで、一部がキレート錯体になるスラリー状の沈殿剤を用いたが、固体の CaO を用いたときと比べて、ほとんど変化が見られなかった。次に、酢酸カルシウム水溶液を沈殿剤として用いたところ、フッ素残存濃度は 32 ppm、Ca 利用率は 76 % と向上した。酢酸カルシウム溶液の添加量を増加させることで、フッ素残存濃度を目標としていた 8 ppm 以下に低減できた(3.8 ppm)。さらに、沈殿物の XRD 分析の結果から、 CaF_2 のみの生成が認められた。純度の高い CaF_2 はフッ酸の原料として再利用できる。したがって、酢酸カルシウム水溶液を沈殿剤として使用することがフッ素濃度も排出基準以下に低減することができ、沈殿物も再利用されるため最も効果的と考えられる。【★2】

次に、同じ水溶性で且つ酢酸カルシウムより分子量の小さい $CaCl_2$ を用いることで、投与量の削減および反応時間の短縮を目標とし、フッ素の除去挙動を検討した。 $CaCl_2$ の投与量を変えて F^- 除去を行ったところ、理論量の 1.25 倍の $CaCl_2$ を投与することで F^- 濃度を 7 ppm まで低減できた。この量は酢酸カルシウムの 79 % であり、沈殿剤の使用を削減できた。また、生成した沈殿は CaF_2 のみであった。

・フッ素除去の 2 次処理における F 吸着剤の開発

フッ素除去の 2 次処理において、一般的に使用されている $Al(OH)_3$ より効率的な F^- 吸着剤の開発を試みた。ここでは、Zn-Fe 系および Mg-Fe 系複合金属酸化物について検討した。

Zn-Fe(1:2)および Mg-Fe(1:2)を用いたときには F^- 残存濃度はそれぞれ 44.3、29.0 ppm となり、Mg が F^- 吸着に有効であると考えられる。Mg:Fe 比の F^- 吸着量に及ぼす影響を検討したところ、Mg-Fe(5:1)を用いたときに F^- 残存濃度を 3.2 ppm まで低減することができた。XRD 分析より Zn-Fe(1:2)では $ZnFe_2O_4$ 、Mg-Fe(1:2)と Mg-Fe(1:1)では $MgFe_2O_4$ 、Mg-Fe(5:1)では $MgFe_2O_4$ と MgO の結晶が確認できた。また、 F^- 吸着後の Mg-Fe(5:1)の XRD 分析より層状複水酸化物(LDH)が確認できたことから、LDH が F^- 吸着に影響していると考えられる。【★3】

そこで、Ca、Mg、Al および Fe を用いた LDH を調製し、 F^- 吸着実験を行い、各 LDH の性能を評価した。Ca-Al(2:1)、Ca-Al(3:1)を用いた場合、 F^- 濃度はそれぞれ 3.3 ppm、2.2 ppm となり、排出基準の 8 ppm 以下まで低減することができた。【★2】このことから、2 価の金属として Ca、3 価の金属として Al を用いた LDH の吸着能が優れていることがわかった。 F^- 吸着後の吸着剤を XRD 分析したところ、Mg-Al(3:1)は F^- 吸着前後で LDH 構造に変化が見られなかったのに対し、Ca-Fe(2:1)、Ca-Al(2:1)、Ca-Al(3:1)は、 F^- 吸着後 LDH 構造が確認できず、Ca-Fe(2:1)では CaF_2 、Ca-Al(2:1)、Ca-Al(3:1)では CaF_2 および $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ の結晶構造が新たに確認できた。 CaF_2 として沈殿除去した場合、共存イオン効果により 8 ppm 以下にならないため、元の吸着剤から Ca^{2+} が溶出し LDH の結晶構造が崩れ、正に帯電した $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ の表面上に F^- が吸着することで、8 ppm 以下まで除去できたと考えられる。

・Ca-Al 系 LDH を用いたホウ素とフッ素イオンの同時除去

吸着除去対象をホウ素(B)にも広げ、Ca-Al 系 LDH を用いて、 F^- との同時除去を検討した。

Ca-Al(2:1)および それを 500°C で焼成した Ca-Al(2:1)-500 を用いて F^- と B の同時吸着を行った。同時吸着では B 吸着量は単独の B 吸着実験と同様に B をほとんど吸着せず、 F^- 吸着量は単独吸着実験と比較して著しく低下した。XRD 分析より、吸着後に $Ca_3Al_2O_6 \cdot xH_2O$ のピークが確認できた。水溶液中に B が存在することで F^- の吸着が阻害され、 F^- 吸着性能が低下したと考えられる。一方、Ca-Al(2:1)-500 では、それぞれ 0.45、0.2 ppm となり、吸着剤を焼成することによって F^- 、B とともに排出基準以下まで低減することができた。XRD 分析より、エトリンガイト類似構造の $Ca_6Al_2B_4O_6(OH)_{18} \cdot 30H_2O$ と $Ca_3Al_2O_6 \cdot xH_2O$ のピークが確認できた。したがって、Ca-Al(2:1)-500 では吸着過程で B を取り込んでエトリンガイト類似構造を形成したため、 F^- と B のそれぞれの吸着が阻害されず、同時吸着が可能であったと考えられる。

(c) 燐酸、ハロゲン系イオン、セシウムの電気二重層吸着の挙動の検証および分別定量手法と操作条件の確立(小田、中川)*1c

電気二重層の原理を用いて長期サイクル条件下で各種イオンを除去する装置を開発した。はじめに、小型装置を用いて希薄水からのセシウム、ストロンチウムなどの金属イオン、ハロゲン系イオン、硬度成分処理の基礎実験を行った。その結果、電気二重層によるイオン除去機構を解明することができたので、それに基づくイオン除去手法を確立した。すなわち、電圧印加によって希薄溶液中からイオンを除去し、次いで無電圧状態あるいは逆電圧印加などによって容易に電極を再生できることが分かった。また同時に、高濃度に濃縮されたイオンを回収することも可能になった。実用化に向けて電気二重層吸着の挙動を大型除去装置および捲回型装置により検証した。大容量の処理が可能な大型積層装置の試作ならびにパイロットプラントでの運転操作条件の設定を行った。さらに装置の改善と大型化に加え、新規炭素電極の開発に着手した。これまでに、活性炭電極を用いて希薄溶液中に含まれる重金属イオン、ハロゲン化物イオンや硝酸性窒素などの除去を行い、それらの濃縮分離が可能であることを示した。しかし、ppm 程度の希薄な溶液中では二重層重なり効果の影響によって、マイクロ孔(<2nm)のような細孔径の小さい領域で電気二重層が形成されないことが明らかになった。そこで、マイクロ孔よりも細孔径の大きいメソ孔(2~50nm)が発達した炭素材料を炭素電極に利用することで、希薄溶液中でも良好な二重層の形成が可能となり、イオン除去量、イオン除去速度共にマイクロ孔性炭素電極よりも優れたメソ孔性炭素電極を開発できた。電気二重層の原理を用いた大型除去装置による希薄イオンの除去・濃縮において、高い除去・濃縮性能を示した。

(d) 水溶液中に存在するヒ素の除去に適した金属酸化物系、金属水酸化物系吸着剤の探索(村山、馬場)*1d

鉄やアルミニウム、マグネシウムなどの金属酸化物や層状複水酸化物を中心とする様々な無機化合物に着目し、ヒ素除去を目的とする吸着剤としてこれらを適用することを試みた。ヒ素以外に、六価クロムやホウ素、フッ素などの有害陰イオン種についても除去対象物質に設定した。pH や固液比などの条件を変化させて希薄水溶液からの有害陰イオン種の除去特性を調べた。実際の工業操作を想定して、吸着剤を担持させた充填層を含むガラスカラムを作成し、ヒ素やクロムなどの有害陰イオン種を連続除去する方法を検討した。吸着剤のコストダウンや鉱工業副産物(鉄鋼スラグやアルミドロスなど)の有効利用を目的として、これらをヒ素吸着剤の原料に適用する研究を行った。

研究計画時の目標に対して、概ね予定通りの研究成果が得られた。研究期間の前半では、主にヒ素の除去に適した吸着剤の探索とその機構解明に重点を置いた。各吸着剤のヒ素除去特性の長所・短所を明らかにするとともに、ヒ素を効率よく除去するための吸着剤側および水溶液側の鍵因子をそれぞれ見出すことができた。後半の期間では、主としてヒ素除去に対する工学的側面からの検討、すなわち、ヒ素の連続除去操作、副産物利用による吸着剤の低コスト化に関する研究を行った。いずれの項目に対しても、装置化、実用化の基礎的知見と成りうる工学的価値の高い研究成果を得ることができた。

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究

(a) 空気、酸素マイクロバブルの圧壊とプラズマ分解を利用した希薄水溶液中の有害物質を除去技術の有効性実証およびラジカル生成メカニズムと有害物質の分解反応機構の解明(岡田)*2a

希薄水溶液中の有害有機物質をヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)により分解除去する新技術として、空気マイクロバブルの圧壊を利用する技術の研究を行った。まず、水溶液中で発生した $\cdot\text{OH}$ 量を実測することで、空気マイクロバブルの圧壊によりラジカルが生成するメカニズムを解明した。その結果、 $\cdot\text{OH}$ の発生には、空気中の酸素が関与していることがわかった。次に、メチレンブルーやクロロフェノールの分解除去を例にして、空気マイクロバブルの圧壊の効率を向上させるための反応条件と装置構造の最適化を行った。その結果、圧壊するためのプランジャーポンプ圧力が高い方が有機物の分解がより促進されることがわかった。そして、分解除去の処理量を増加させるために、連続的に圧壊処理ができるような多段式圧壊装置技術を開発し、その有効性を実証した。以上の研究成果により、空気マイクロバブルの圧壊を利用した有害物質の除去技術の有効性を実証できた。

(b) 希薄有機化合物の選択的透過用高性能無機系分離膜の検討とラジカル促進酸化法用装置の作成および分離膜物性評価と有機物透過機構解明(荒木)*2b

水中の微量有害有機物に対してオゾン、紫外光および二酸化チタンの3種類の物理化学的手法を組合せた促進酸化法分解装置の試作を実施し、装置の性能をフェノールの分解により評価を行った。試作した促進酸化法分解装置を用いることにより50ppmのフェノールを処理時間120分で完全に除去することが可能であった。本装置が従来の促進酸化法分解装置よりも省エネルギーで実用的なシステムであることを確認しており、当初の目標を概ね達成していると考えられる。

さらに新しい試みとして促進酸化法が有機物の分解挙動に及ぼす影響および有機物の分子構造が有機物の分解挙動に及ぼす影響について検討を行った。数種類の芳香族化合物および鎖式化合物をオゾン-紫外光-二酸化チタン併用、紫外光-二酸化チタン併用、オゾン-紫外光併用、紫外光単独お

よびオゾン単独の5種類の促進酸化法条件で分解試験を行った。芳香族化合物の分解においてはオゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理で最も高い分解性能を示したのに対して、鎖式化合物の分解においてはオゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理と紫外光-二酸化チタン併用処理は同程度の分解性能を示すことを確認した。この結果より、オゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理で行うことが最適であるが、鎖式化合物の分解に対してはオゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理よりもコスト面を考慮すると紫外光-二酸化チタン併用処理の方が最適な処理法であるという新しい知見が得られた。また、有機物の分解特性に及ぼす炭素数、官能基の種類およびベンゼン環の有無の影響についても検討を行い、有機物の分子構造が有機物の分解挙動に及ぼす影響を明らかにした。

(c)種々の有機溶剤に対する分離膜部材の吸着特性の評価・選定と製膜条件の探索、無機ガスの透過性能の一次評価と製膜条件の最適化 (田中、牧野)*2c

分離膜部材として、メソポーラスカーボン及びゼオライト型錯体結晶に着目し、それらの有機物吸着特性を評価した。バイオブタノールの効率的濃縮用の分離部材として期待される多孔性配位高分子 ZIF-8 の粒子サイズ制御ならびに薄膜化を行った。多孔性材料内におけるゲスト分子の拡散に対する粒子径や粒子形態の依存性を把握することは、吸着・膜分離への展開を検討する上で重要な課題である。本研究では、0.060 から 88 μm までの幅広い範囲で粒子径制御した多孔性金属錯体を用いて、ブタノールの吸着における粒子径の依存性を検討した。粒子径によって、多孔性金属錯体の特徴である構造柔軟性が、ひいては分子ふるい効果に変化することを明らかにした。【★4】

③有価物の分離・回収に関する研究

(a) 無電解ニッケルめっき廃液の廃液組成の分析、ニッケルの分離・回収法検討 (芝田)*3a

希土類や貴金属をはじめとする様々なレアメタルなどを効率よく分離・回収する一連の処理プロセスを構築することを研究目的に設定した。適用する分離技術は、主に溶媒抽出、水酸化物沈殿、炭酸塩沈殿、選択的浸出などであった。具体的な研究対象は、以下に示すとおりである。無電解ニッケルめっき廃液からのニッケルの回収と廃液をすべて有効利用するためのゼロエミッション化プロセスの確立を目指した。当初想定したクロムやセリウムの分離回収より、より緊急性の高くなった酸化チタン製造工程で生じる廃液に含まれている希薄なスカンジウムを分離・回収する方法を検討した。リチウムイオン電池に含まれるリチウムなどを回収対象とし、これらを効率よく回収するための処理プロセスの構築を試みた。

当初の研究目標に対して、ほぼ計画通りの研究成果が得られた。協同効果を利用したニッケルの抽出分離法は、1回の抽出操作でニッケルを 98%以上回収することが可能であり、極めて効率の高い方法であることがわかった。酸化チタン製造工程で大量に発生する廃液にはスカンジウムが 20-30 ppm の低濃度で含まれている。いくつかの分離操作を組み合わせることにより、前述の希薄水溶液からスカンジウムを分離・回収する処理プロセスを確立した。選択的浸出や溶媒抽出、非水溶媒を用いる炭酸塩沈殿などを適用することにより、純度の高いリチウムを分離・回収できる方法が見出された。

(b) チオール基の表面修飾最適化によるレアメタル吸着機能を有する球状メソポーラスシリカ粒子の最適構造設計確立およびレアメタルの溶液中での錯体形成状態の解明 (三宅(義))*3b

本研究では、レアメタルの回収を目指し、球場のキレート樹脂やチオール基で修飾したメソポーラスシリカ粒子による水溶液中の金属イオンの吸着機構、特に吸着速度について検討を行った。吸着剤として、ソフト塩基のチオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子と市販の球状キレート吸着剤(CR11)を用いて、水溶液中の Cd(II)、Pb(II)、Cu(II)および Zn(II)等の金属イオンの、単独系での吸着挙動と二成分系での吸着挙動を平衡とバッチ法での吸着速度を測定した。さらに、これらの吸着剤をカラムに充填して、単成分系と二成分系での破過挙動の検討を行った。単成分系でのバッチ法による吸着速度測定の結果、これらの系での吸着速度は全て擬二次モデルで相関できることを見出した。この擬二次モデルの物理的意味を、球状の吸着剤中を金属イオンが拡散する過程を拡散方程式による解析解を用いて明らかにすることが出来た。【★5】この物理的意味を考慮すると実験結果の相関式から飽和平衡量と拡散係数の値を評価することが出来た。このモデルから得られた飽和吸着量は、吸着平衡の実験結果を Langmuir 式で相関して得られた飽和吸着量と、ほぼ同じ値となった。また、拡散係数の値は、この飽和吸着量の増大により減少することが実験結果から得られた。また、単成分系での破過曲線を、この擬二次モデルを用いて検討を行った結果、ほぼ実験結果を説明することができた。二成分系での破過曲線を測定した結果、吸着し難い成分がカラム出口での濃度が入口濃度より高くなる Overshoot 現象が球状キレート樹脂において観察された。しかしながら、この Overshoot 現象は単成分系での擬二次モデルでは定性的にも説明することが出来ない状況にあり、今後、二成分系での平衡実験、バッチ法での吸着速度過程の詳細な検討を継続する。

(c) 水溶液からの金属イオン回収を目的とした磁気分離担体の開発 (木下)*3c

水溶液中からの金属イオンを迅速に分離回収できる磁気分離の担体として、磁性吸着剤の開発を行った。

磁性酸化鉄ナノ粒子とキレート樹脂を水に分散させた液を噴霧乾燥することで、キレート樹脂に磁性粒子が担持した磁性吸着剤を作製した。この磁性吸着剤は、良好な磁気特性と金属イオン吸着特性を示した。

以上のように、個々のテーマにおいて当初の目標を達成でき、テーマによっては、当初の目標を超える成果も得られた。さらに、低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度水処理技術の要素技術開発と処理システムの運営・管理の両面について、幅広い専門領域の研究者が集い、実践的な取り組みを行うなど、水環境技術開発の継続的な研究拠点形成としても一定の成果を得ることができた。

<優れた成果があがった点> (以下では、各サブテーマは記号((a)(b)(c)(d)等のみを示す)

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究 *1a, *1b, *1c, *1d

(a) セシウム除去剤として、現状使用されているゼオライトを単位重量当たりの除去量で1.5倍上回る除去性能のゼオライトMerlinoiteを見出すことができた。また、このゼオライトは、共存イオン存在下でもCs除去性能の低下が少なかった。

(b) まず工業排水中のフッ素を除去するための一次処理用沈殿剤の開発を行い、酢酸カルシウムおよび塩化カルシウムが優れた性能を示すを明らかにした。さらに、これらの沈殿剤は排水処理後に生成する沈殿がフッ化カルシウムだけであり、フッ酸の原料として再利用できることを明らかにした。一方、CaとAlから成る層状複水酸化物が高い吸着能を示すことを明らかにし、F⁻とBの同時吸着除去の可能性を見出した。実際に、F⁻とBの同時吸着除去において、排出基準以下まで吸着除去できる性能を示す吸着剤を調製することができ、その吸着機構も推察することもできた。

(c) 実用化に向けて大型電気二重層排水処理装置を作製し、ごみ焼却プラントにおいて排水クロードシステムへの適用を試みた。電気二重層排水処理装置の基礎性能確認試験を行い、処理量 2.4m³/日規模にスケールアップした装置開発に成功した。装置を自動化して約半年間連続操作を行い、排水処理水を連続的に機器冷却水補給水の基準を満たす水質まで処理することができた。

(d) 種々の金属酸化物や層状複水酸化物を用いたヒ素除去の研究では、俯瞰的にヒ素の除去機構を考察できる興味深い知見が得られたと考えている。ヒ素の連続除去操作や吸着剤原料の副産物利用に関する一連の研究成果は、データそのものの貴重さに加えて、装置化、実用化の際に有用な情報を与える工学的価値が高いものである。

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究 *2a, *2b, *2c

(a) 空気マイクロバブルの圧壊により希薄水溶液中の有害有機物質を分解除去する技術は、従来の薬剤を添加する方法と異なり、安価な空気を原料としてヒドロキシルラジカル(・OH)を発生させるため非常に経済的であり、かつ二次廃棄物や二次汚染を生まない点で、大きなメリットを有している。数種類の有機物質の分解に対して、この技術の有効性を実証できた。

(b) 試作した促進酸化法分解装置を用いることにより、50ppmのフェノールを完全に分解除去することが可能であることを確認した。試作した促進酸化法分解装置が他の論文にて報告されている促進酸化法分解装置よりも省エネルギーで実用的なシステムであることを確認した。オゾン、紫外光および二酸化チタンを2種類以上併用させることにより分解性能において相乗効果を得られることを確認した。また、促進酸化法を用いたフェノールの分解におけるフェノールの分解経路を解明した。

促進酸化法が有機物の分解挙動に及ぼす影響および有機物の分子構造が有機物の分解挙動に及ぼす影響について検討した。芳香族化合物ではオゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理で最も高い分解性能を示したが、鎖式化合物においてはオゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理と紫外光-二酸化チタン併用処理は同程度の分解性能を示すことを導き出した。この結果より、芳香族化合物をより速く完全分解するためにはオゾン-紫外光-二酸化チタン併用処理で行う必要があるが、鎖式化合物ではコスト面を考慮すると紫外光-二酸化チタン併用処理での分解処理が最適であるという知見が得られた。

(c) 多孔性配位高分子 ZIF-8 のブタノール吸着に関する研究では、粒子径や粒子形態の制御によって分子ふるい効果の高精度調整が可能であることを示し、有機物の高効率分離を目的とする多孔性金属錯体の構造設計指針を示す重要な成果を得た。【★5】

多孔性配位高分子 ZIF-8 の薄膜化に関する研究では、有機溶剤の使用を低減したクリーンな製膜法を提案・実証した。本製膜法は、支持体表面を改質して固定化した表面官能基を足場として、その場での不均一核生成と優先的な膜成長を誘導するものであり、固定化された表面官能基がアンカーとして結晶/支持体間の接合性を担保することも確認した。水を溶媒とし、種結晶を用いない本製膜法は、安全かつ経済的な合成プロセスの提供に貢献するものであり、高度分離膜を合成するための重要な知見を得た。

③有価物の分離・回収に関する研究 * 3a, * 3b, * 3c

(a) 有価物の分離・回収を試みた研究では、希薄な回収対象成分を含み、かつ高濃度の不要物を含む処理の難しい廃液・廃棄物に対して、それらの具体的な処理プロセスフローを提案するまでに至っている。得られた研究成果の一部はすでに特許申請されている。ここで得られた一連の研究成果は、合理的かつ具体性の高い方法であると考えられる。

(b) 吸着速度の実験結果を定量的に評価するのに、多用されていた擬二次モデルの物理的意味として吸着剤中の拡散過程であるとして定量的説明を行った。この考えを用いて、チオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子を用いて、水相中のレアメタルの銀イオンの吸着速度過程を定量的に相関することが出来た。また、この式に含まれる二つのパラメータ、飽和吸着量の値が平衡論的に測定した飽和吸着量とほぼ同じ値になり、また拡散係数の値が飽和吸着量と共に減少することを見出した。この結果を用いて、カラムによる破過曲線を予測できることが期待される。

(c) 磁性粒子にシリカを被覆することで、強酸性下での金属イオン脱着操作も行えるようにした。その結果、金属イオンの吸脱着繰り返しプロセスが可能な磁気分離担体の開発に成功した。

<課題となった点> (以下では、各サブテーマは記号((a)(b)(c)(d)等のみを示す)

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

(a) 有望な Merlinoite を見出したが、粉体としての評価に留まり、実際の使用を考えると成型して連続流通系での性能評価が必須であるが、簡易的な成型試験のみの予備的検討にとどまった。種々の成型方法を検討し、実際の装置設計に必要なデータを収集する。

(b) ハロゲン除去で実験に用いた排水量は数百 mL と少なく、実用化の観点からはまだまだ検討しないといけないことが多い。さらに、再現よく吸着剤が調製できるかも検討しなければならない。

(c) 大型電気二重層排水処理装置の作製に成功したが、1年以上のメンテナンスフリーに向けて電極、セパレーターの耐久試験、電極材料再生法のさらなる検討が必要と思われる。

(d) 各吸着剤のヒ素除去特性には、さまざまな長所や短所を併せ持つ傾向が見られた。例えば、ある限られた条件でしか優れたヒ素の除去特性を示さない、ヒ素の除去はできるが再溶出の可能性を否定出来ない、平衡時のヒ素除去率は高いが除去速度自体が遅い、などである。さらにそれぞれの吸着剤について特性を調査し、吸着剤の開発を進めた。

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究

(a) マイクロバブル技術においては、空気マイクロバブルの径が大きいと、圧壊させて発生するヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)量が少ないことが判明した。そこで、50 μm より小さな直径を持つ空気マイクロバブルを大量に発生させる装置を開発した。そして、 $\cdot\text{OH}$ の生成量をより増やす目的で、一度の圧壊操作で壊れなかった空気分子を原料にして、装置内の液体試料を圧力変動させることにより再度マイクロバブルを生成させ、複数回マイクロバブルを圧壊できる装置技術を開発した。その結果、より多くの $\cdot\text{OH}$ を生成させることが可能になり、有機物質の分解効率の向上を実現することができた。

(b) 試作した促進酸化法分解装置が省エネルギーで実用的なシステムであることを確認したが、分解処理時間は長く、更なる分解性能の向上が必要であると考えられる。

(c) 多孔性配位高分子は、構造の膨張・収縮や細孔開口部の配位子の運動による細孔径の変化のために比較的大きな分子を吸着する一方、脱離させにくいという課題や、既報の測定条件の 3 bar 程度の膜間差圧による分離性能が実プロセスの高圧条件でも保持されるのかという課題を残した。そこで、複数の配位子を利用した構造の精密設計などによる吸脱着とともに、実プロセスを模した長期運用での分離膜の耐久性試験を実施し、課題解決を進めた。

③有価物の分離・回収に関する研究

(a) 本研究で得られた処理プロセスは当面は適用可能であるが、対象とする廃棄物の組成や形状の変化を常に考慮せねばならない。例えば、リチウムイオン電池の正極材料ではレアメタルを極力使用しないという流れがある。このような組成変化はリサイクルの点からは好ましくなく、処理プロセスの一部見直しを迫られる可能性が考えられる。

(b) 二成分系での破過曲線を定量的に表現するモデルの開発が現時点での大きな課題である。特に吸着し難い成分のカラム出口濃度が入口濃度よりも高くなる Overshoot 現象を定量的に表現するモデルの開発が不可欠な課題である。しかしながら Overshoot 現象は他の多くの吸着系においても報告されているが、まだ統一的なモデルの確立には至っていないことが、この分野の大きな課題である。

(c) 現状では、被覆シリカの厚みが 20 nm と比較的厚い。より薄く被覆できれば非磁性のシリカ含有率を抑えることができ、磁化を高めて磁気分離速度をより向上できる。

<自己評価の実施結果と対応状況>

毎年度1月に開催される先端科学技術シンポジウムに参加し、その成果を報告するとともに、議論を通じて自己評価の一助とした。2年目からは、学生を含む全研究者が集まって、研究進捗報告会を実施してきた。これにより、相互の研究の進捗チェックがなされるとともに視点の異なる助言により研究の加速につながった。2年目にあたる平成26年1月には研究推進委員会の専門部会である学内の外部資金審査・評価部会による評価を受けた。評価書には、検討したこと等をより具体的に記述した方がよいという指摘があった。このため、本報告では目標に対する達成状況などをより具体的に記載した。(参考資料1参照)

また、平成27年12月に第2回目の学内の外部資金審査・評価部会による評価を受けた。(参考資料2参照) 研究組織について、外部との協力が十分ではないのではないかとの指摘を受けたが、日常的なe-mailでの意見交換や学会での多くの発表を通じて、内外相互の連携を確保しつつプロジェクトの成果を発信してきた。3つのグループ間での共労的成果を挙げるため、相互に建設的な助言をする機会を確保した。

<外部(第三者)評価の実施結果と対応状況>

3年目にあたる平成26年6月に3名の学外有識者による外部評価を受けた。様々な手法による着実な研究進捗が評価され、3年目以降の研究成果が期待される評価となった。(参考資料3参照) 同年9月には、文部科学省へ研究進捗状況報告書を提出し、評価を受けた。グループ間の連携を図りながら順調な進捗を評価され「AA」判定となった。(参考資料5参照)

また、平成28年4月に実施した2回目の外部評価では、プロジェクトの進展については着実な進展を認めていただいた。問題点・今後の課題として、個別の技術課題についての指摘もあったが、研究・開発した種々の技術をいかに実用化するかについて注力することとのコメントをいただいた。(参考資料4参照) テーマによっては、実証試験を始めたものもあるが、残った課題を克服してできる限りスケールアップ等の実用化に向けた技術の確立を目指した。また、技術の体系化、拠点形成についても更なる進展を期待されており、この点についてはプロジェクト終了後も引き続き担当者間の連携をとりながら充実させていきたい。

<研究期間終了後の展望>(以下では、各サブテーマは記号((a)(b)(c)(d)等のみを示す)

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

(a)Merlinoiteのセシウム除去実用化に向けて、ゼオライトメーカーや電力会社等との連携を模索する。プロジェクトを通じて、種々の無機薬剤の合成技術がブラッシュアップされ、希薄水溶液に対する取り組みも把握できたので、引き続き剤の用途展開を探索する。

(b)FとBの同時吸着に対して優れた性能を示す吸着を開発することができた。今後、工業的に使用するには、吸着剤を安価に、しかも大量に調製する必要がある。また吸着行程も、大量の工業排水中を処理するためには、スケールアップする必要もある。本プロジェクトで得られた知見を基にして、工業化を目指す。

(c)電気二重層の原理を用いた水処理技術の実用化に向けてごみ焼却プラントへの適用に成功した。引き続き家庭用浄水器への適用を目指し、捲回型装置の開発を行う。

(d)ヒ素をはじめとする有害陰イオン種を安価かつ簡便な方法で除去する技術の開発は、引き続き検討されるべき重要な工学的課題である。多岐に渡る除去目的や除去レベルに応じて、それぞれ適切な方法が考案されねばならない。希薄水溶液からの有害イオン種の除去は、この種の技術開発において重要な一課題であると考えられる。

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究

(a)難分解性有機物の分解除去問題に、本プロジェクトのマイクロバブル技術を応用展開したいと考えている。オゾンマイクロバブルによる有機物の直接分解を行う系において、オゾンガス中に含まれる酸素気体を利用して、そのマイクロバブルを圧壊することで、難分解性有機物の分解効率の向上が見込める。そこで、オゾンを含む酸素マイクロバブルの圧壊技術の応用を今後行っていく。

(b)水中微量有害有機物に対する分解性能の更なる向上を図るため、試作した促進酸化法分解装置にゼオライト等の吸着剤を組合せていき、分解処理時間の短縮を行っていく。また、有機窒素化合物などより複雑な化学構造を有する有機物の分解挙動の解明についても検討を行っていく。

(c)ZIF-8などの膜分離について、実用化に向けた検討を継続する。欠陥のない膜の調製と欠陥の評価、さらには、長期耐久性の検討を進める。

③有価物の分離・回収に関する研究

(a)今後も、レアメタルや貴金属などの有価物を微量に含む様々な廃液や廃棄物が排出されるであろう。その時々で効率の良い合理的な回収プロセスを開発するニーズがあり、社会的関心が高いことはいまでも

ない。ここで得られた有価物回収プロセスに関連する基本的な考え方は重要な指針と成りうると考えられる。

(b)二成分系の破過曲線の Overshoot 現象を定量的に評価する一般的なモデルを開発し、本系で得られている実験結果を定量的に相関して、二成分系の破過曲線を予測できる吸着モデルを開発して行かなければならない。

さらにシリカ層の厚みをより薄くするための条件を最適化する。また、シリカ表面にメソポーラス構造をもたせることで、シリカ自体を吸着剤として使えるかを検討する。

(c)本テーマは、最終年度から始めたものであり、引き続き磁気分離可能な剤の検討を行う。特に磁気を持つ部分の厚みを薄くする検討を継続する。

＜研究成果の副次的効果＞

5年間のプロジェクトで2名のポスドクを雇用したが、いずれも海外から招へいすることで、日常会話が英語となり、プロジェクトに参加する学生が英語でコミュニケーションをとる必要が生じたため、国際化の一助となった。

① 害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

ハロゲン除去の研究を始めた当初は、工業排水中のフッ化物イオンの除去のみを対象に考えていたが、平成27年1月に開催された第19回関西大学先端科学技術シンポジウムにおいて、開発した吸着剤であれば、フッ化物イオンとホウ素の同時除去が可能ではないかとの指摘を受けた。それ以降、研究対象がフッ化物イオンとホウ素の同時除去に移り、それに対応する吸着剤の開発に成功した。

当初は希薄水溶液中のセシウムイオン、ストロンチウムイオンを対象に検討を行ってきた。一方で、産業界からごみ焼却プラントにおける廃水処理技術の依頼を受け、実排水の処理も対象に研究を展開した。一般にイオンなどの分離技術には逆浸透膜(RO膜)が用いられることが多いが、価格面や消費電力に課題がある。実排水の処理において本システムは繰り返し使用できるためRO膜と比較して極めて低価格に抑えることができるほか、エネルギー回生が可能であることから経済的にも利用しやすくなった。

ヒ素に限らず、希薄水溶液からの有害陰イオン種の吸着除去が可能であることが示された。陰イオン除去能が高いという吸着剤の性能は、たとえば土壌中に含まれる有害陰イオン種が溶け出さないように固定化する、いわゆる汚染土壌の処理にも応用できる可能性を示していると考えられる。社会のニーズに応じた副次的効果が期待できる。

② 有機物質の分解・除去・回収に関する研究

促進酸分解法は、工業廃水の浄化だけでなく、医療施設等から排出される医薬品類の分解除去にも適応可能であることを確認しており、医療施設における浄化装置として活躍できると考えられる。

本研究で提案実証した多孔性配位高分子の合成方法は、大量生産可能で工業化に適している。また、本研究で開発した製膜法は、分子レベルで核生成サイトを正確に制御する方法で緻密な多結晶膜の製膜を可能にする。本研究提案の粒子合成法ならびに製膜法を体系化することは、高効率な吸着・膜分離プロセスへの展開のみならず、触媒や反応分離、ナノ界面を利用したセンサーなどへの応用展開を拓く役割を担っている。

③ 有価物の分離・回収に関する研究

レアメタルを微量な濃度で含む廃液や廃棄物は多いが、これまで適用できる分離技術がなかったために十分な進展を見ていない。今後も、様々なレアメタル含有廃棄物への適用を目指して、希薄水溶液からのレアメタルの分離・回収技術の開発が切望されると思われる。本プロジェクトで開発した一連の考え方はこれらの分野へ展開・利用が可能であり、工業的な意義は高い。

レアメタルの吸着挙動、特に速度論的な現象を擬二次モデルにより説明できた事により、種々の吸着系でも、この考えが適用でき、実用的なカラム吸着法の定量的な設計指針を与えることが期待出来る。

また、開発した磁気分離担体は有価金属イオンの回収だけでなく、水溶液中の有害物質の除去にも適用できると考えられる。今後、この磁気分離担体をヒ素や鉛などの除去試験を行う。

III 研究発表一覧 ※上記、II(4)に記載した研究成果に対応するものには*を付している。

<雑誌論文>

<特筆すべき成果に対応した業績には【★】を付記した>

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

(a)希薄水溶液中の有害金属イオンの定量法の確立、選択吸着剤の探索と吸着の機構説明(*1aの内容に対応する成果は以下の通りである)(2件)

- (1) H. Liu, M. Sano, T. Suzuki, Y. Kakutani, Y. Adachi, T. Miyake, Engelhard titanosilicate-1 and Engelhard titanosilicate-2 as promising adsorbents in multivalence heavy metal removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 1081-1087 (2015). [査読有]
- (2) H. Liu, A. Yonezawa, K. Kumagai, M. Sano, T. Miyake, Cs and Sr removal over highly effective adsorbents ETS-1 and ETS-2, Journal of Materials Chemistry A, 3, 1562-1568 (2015). [査読有]

(c) 磷酸、ハロゲン系イオン、セシウムの電気二重層吸着の挙動の検証および分別定量手法と操作条件の確立(*1cの内容に対応する成果は以下の通りである)(12件)

- (1) 土田光, 程再冉, 小田廣和, 中川清晴, 有機系電解液におけるカーボンゲル(CG)のキャパシタ電極性能および長期充放電特性の評価, 化学工学論文集, 43(1), 45-49 (2017).
- (2) Y. Kin, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Selective synthesis of marimo carbon using Fluidized-Bed chemical vapor deposition, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 41(1), 59-62 (2016). [査読有]
- (3) K. Muraoka, G. Tsujino, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Electrochemical properties of various carbon nanofilaments for use as Li-ion battery anodes, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 41(1), 81-84 (2016). [査読有]
- (4) 加藤圭, 由良卓也, 中川清晴, 小田廣和, 電解酸化法を用いた活性炭の表面官能基の生成, 炭素, 273, 96-100 (2016). [査読有]
- (5) 辻野凱, 太田拓, 蒲生(西谷)美香, 中川清晴, 小田廣和, 金属複合酸化物担持触媒を用いたCVD法による各種ナノ炭素繊維の合成, 炭素, 266, 2-6 (2015). [査読有]
- (6) 小田廣和, 電気二重層吸着法による希薄水溶液中の各種イオンの除去技術, 理工学と技術, 22, 11-17, (2015). [査読無]
- (7) 佐野誠, 中川清晴, 小田廣和, 小幡斉, 木谷伸二, 山崎憲治, 放射能除染排水中のセシウム除去技術の開発に関する基礎的研究, 化学工学論文集, 40 (3), 261-265 (2014). [査読有]
- (8) G. Tsujino, K. Nakagawa, T. Ando, H. Oda, Carbon nanotube synthesis over nickel-ferrite loaded oxidized diamond catalyst, ECS Transactions, 50(48), 9-15 (2013). [査読有]
- (9) K. Nakagawa, T. Toriyama, G. Tsujino, T. Ando, H. Oda, Catalytic synthesis of carbon nanotube and nanofilament over oxidized diamondsupported Catalysts, ECS Transactions, 50(20), 1-7 (2013). [査読有]
- (10) T. Toriyama, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Electrocatalytic activity of Pt-loaded carbon nanofilament for methanol oxidation reaction in fuel cell, ECS Transactions, 50(48), 55-60 (2013). [査読有]
- (11) G. Tsujino, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Catalytic synthesis of carbon nanotube over nickel ferrite loaded oxidized diamond catalyst, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38(3), 435-438 (2013). [査読有]
- (12) 小田廣和, 水質改善を目的としたイオン除去技術の開発, 分離技術, 42(5), 270-278 (2012). [査読有]

(d) 水溶液中に存在するヒ素の除去に適した金属酸化物系、金属水酸化物系吸着剤の探索(*1dの内容に対応する成果は以下の通りである)(12件)

- (1) Y. Sasaki, T. Oshima, Y. Baba, Mutual separation of indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety, Separation and Purification Technology, 173, 37-43 (2017). [査読有]
- (2) 村山憲弘, 森山佳, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 鉄鋼スラグを原料に用いる層状複水酸化物の製造プロセス

について, 環境資源工学, 63(4), 印刷中 (2016). [査読有]

- (3) N. Murayama, T. Takagi, T. Tsuda, K. Moriyama, J. Shibata, E. Udagawa, Removal of Toxic Anions in Aqueous Solution by Anion Exchanger Synthesized from Steelmaking Slag, Resources Processing, 62(1), 24-29 (2015). [査読有]
- (4) 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグ由来陰イオン除去材を用いる希薄水溶液からの有害陰イオン種の除去, ケミカルエンジニアリング, 60(9), 712-715 (2015). [査読無]
- (5) 吉井功至, 小谷拓哉, 村山憲弘, 芝田隼次, γ - Al_2O_3 と MnO_2 によるAs(III)の酸化吸着挙動, 化学工学論文集, 40(3), 250-254 (2014).[査読有]
- (6) N. Murayama, T. Miyoshi, T. Hayashi, J. Shibata, Application of aluminum dross-derived layered double hydroxides to removal of organic compounds in aqueous solution, Resources Processing, 61(1), 32-38 (2014). [査読有]
- (7) 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグを出発原料に用いる陰イオン交換体の調製について, 理工学と技術, 21, 21-24 (2014). [査読無]
- (8) 三好貴之, 吉井功至, 村山憲弘, 芝田隼次, 陰イオン性界面活性剤による層状複水酸化物の機能化とその利用, 化学工学論文集, 39(5), 445-451 (2013). [査読有]
- (9) N. Murayama, D. Sakamoto, J. Shibata, M. Valix, Removal of Harmful Anions in Aqueous Solution with Various Layered Double Hydroxides, Resources Processing, 60(3), 131-137 (2013). [査読有]
- (10) 南翔子, 三好貴之, 村山憲弘, 芝田隼次, γ - Fe_2O_3 によるヒ素の吸着挙動と温度特性, 化学工学論文集, 38(5), 318-323 (2012). [査読有]
- (11) 村山憲弘, 原良太, 三好貴之, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 共沈法による Ca^{2+} - Mg^{2+} - Al^{3+} 混合溶液からの層状複水酸化物の合成とその有害イオン除去特性, 化学工学論文集, 38(4), 234-241 (2012). [査読有]
- (12) 村山憲弘, 前川育央, 後裕之, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 製鋼スラグからの層状複水酸化物の合成と評価, 化学工学論文集, 38(3), 176-182 (2012). [査読有]

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究

(a) 空気、酸素マイクロバブルの圧壊とプラズマ分解を利用した希薄水溶液中の有害物質を除去技術の有効性実証およびラジカル生成メカニズムと有害物質の分解反応機構の解明(* 2a の内容に対応する成果は以下の通りである)(2件)

- (1) Y. Okada, S. Kanda, Y. Kamon, Degradation of Methylene Blue in Water by Collapse of Air Microbubbles, Science and Technology Reports of Kansai University, 56, 49-55 (2014). [査読無]
- (2) 岡田芳樹, マイクロバブルの圧壊を利用した色素含有水の分解処理, ケミカルエンジニアリング, 58(4), 13-16 (2013). [査読有]

(b)希薄有機化合物の選択的透過用高性能無機系分離膜の検討とラジカル促進酸化法用装置の作成および分離膜物性評価と有機物透過機構解明(* 2b の内容に対応する成果は以下の通りである)(4件)

- (1) H. Suzuki, S. Yamagiwa, S. Araki, H. Yamamoto, Effects of Advanced Oxidation Processes on the Decomposition Properties of Organic Compounds with Different Molecular Structures in water, Journal of Water Resource and Protection, 8, 823-834 (2016).
- (2) S. Araki, D. Gondo, S. Imasaka, H. Yamamoto, Permeation properties of organic compounds from aqueous solutions through hydrophobic silica membranes with different functional groups by pervaporation, Journal of Membrane Science, 514, 458-466 (2016).
- (3) S. Araki, Y. Shirakura, H. Suzuki, H. Yamamoto, Synthesis of spherical porous cross-linked glutaraldehyde/poly (vinyl alcohol) hydrogels, Journal of Polymer Engineering, in press (2016). [査読有]
- (4) H. Suzuki, S. Araki, H. Yamamoto, Evaluation of Advanced Oxidation Processes (AOP) using O_3 , UV and TiO_2 for the degradation of phenol in water, Journal of Water Process Engineering, 7, 54-60

(2015). [査読有]

(c)種々の有機溶剤に対する分離膜部材の吸着特性の評価・選定と製膜条件の探索、無機ガスの透過性能の一次評価と製膜条件の最適化(*2cの内容に対応する成果は以下の通りである)(9件)

- (1) 田中俊輔, ZIF-8の粒子径制御と膜形成, 膜(Membrane), 41, 165-172 (2016). [査読有]
- (2) 田中俊輔, 酸化亜鉛を基礎原料とするゼオライト型錯体の合成とその機能化, 触媒, 58, 135-138 (2016). [査読無]
- (3) 田中俊輔, 水系合成法におけるZIF-8 MOFの形態制御と膜分離への展開, ゼオライト, 33, 1-11 (2016). [査読有]
- (4) S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. Van Der Perre, J. C. S. Remi, T. Van Assche, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Adsorption and diffusion phenomena in crystal size engineered ZIF-8 MOF, The Journal of Physical Chemistry C, 119, 28430-28439 (2015). [査読有] 【★4】
- (5) S. Tanaka, T. Shimada, K. Fujita, Y. Miyake, K. Kida, K. Yogo, J. F. M. Denayer, M. Sugita, T. Takewaki, Seeding-Free Aqueous Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membranes: How to Trigger Preferential Heterogeneous Nucleation and Membrane Growth in Aqueous Rapid Reaction Solution, Journal of Membrane Science, 472, 29-38 (2014). [査読有]
- (6) S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota, Y. Miyake, Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework, Chemical Communications, 49(72), 7884-7886 (2013). [査読有]
- (7) K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake, Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution, CrystEngComm, 15(9), 1794-1801 (2013). [査読有]
- (8) K. Kida, K. Fujita, T. Shimada, S. Tanaka, Y. Miyake, Layer-by-layer aqueous rapid synthesis of ZIF-8 films on a reactive surface, Dalton Transactions, 42(31), 11128-11135 (2013). [査読有]
- (9) S. Tanaka, K. Kida, M. Okita, Y. Ito, Y. Miyake, Size-controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature, Chemistry Letters, 41(10), 1337-1339 (2012). [査読有]

③有価物の分離・回収に関する研究

(a)無電解ニッケルめっき廃液の廃液組成の分析、ニッケルの分離・回収法検討(*3aの内容に対応する成果は以下の通りである)(15件)

- (1) C. Isogawa, N. Murayama, J. Shibata, Solvent extraction of scandium with mixed extractant of Versatic acid+TBP, Science and Technology Reports of Kansai University, 57, 149-156 (2015). [査読無]
- (2) 芝田隼次, 森山佳, 植薄祐介, 村山憲弘, 希薄水溶液中のScの溶媒抽出に関する研究, 化学工学論文集, 41(6), 362-367 (2015). [査読有]
- (3) 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, ニッケル水素電池焼成物の破碎・物理選別特性に関する研究, 環境資源工学, 61(3), 177-184 (2014). [査読有]
- (4) 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和, 粉碎・分級と湿式処理によるリチウムイオン電池のリサイクル, 日本金属学会誌, 78(7), 250-257 (2014). [査読有]
- (5) 蓬萊賢一, 芝田隼次, 村山憲弘, 古屋仲茂樹, 新苗正和, 粉碎・分級と湿式処理によるリチウムイオン電池のリサイクル, 日本金属学会, 78(7), 250-257 (2014). [査読有]
- (6) 新苗正和, 鈴木祐麻, 藤垂季子, 松永菜々恵, 芝田隼次, 塩化アンモニウム水溶液からのモリブデンの晶析に関する研究, 環境資源工学, 60(3), 151-156 (2013). [査読有]
- (7) 藤本沙貴, 村山憲弘, 芝田隼次, 重金属で汚染された土壌の溶出挙動とゼオライト添加による溶出防止, 化学工学論文集, 39(3), 244-249 (2013). [査読有]

- (8) 藤本沙貴, 津田昂志, 中田竜嘉, 村山憲弘, 芝田隼次, リン酸石膏からのレアアースの回収, 化学工学論文集, 39(4), 399-404 (2013). [査読有]
- (9) 田中智史, 椋田裕行, 蓬萊賢一, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則, キレート化剤のマスクング効果を用いた溶媒抽出による Li⁺および Co²⁺の抽出分離, 化学工学論文集, 39(4), 294-300 (2013). [査読有]
- (10) 田中智史, 椋田裕行, 村山憲弘, 芝田隼次, 佐伯智則, リチウムイオン電池焼成・粉碎物のふるい下産物からの Li と Co の選択的浸出, 化学工学論文集, 39(5), 466-471 (2013). [査読有]
- (11) 服部誓哉, 村山憲弘, 芝田隼次, 廃蛍光体粉からのレアアースの浸出と分離・回収, 化学工学論文集, 39(5), 472-478 (2013). [査読有]
- (12) 新苗正和, 鈴木祐麻, 藤亜季子, 松永菜々恵, 芝田隼次, 塩化アンモニウム水溶液からのモリブデンの晶析に関する研究, 環境資源工学, 60(3), 151-156 (2013). [査読有]
- (13) 新苗正和, 鈴木祐麻, 中村友紀, 井上裕太, 芝田隼次, 廃リチウムイオン二次電池塩酸浸出液からの金属の溶媒抽出分離プロセス, 環境資源工学, 59(3), 131-136 (2012). [査読有]
- (14) 芝田隼次, 村山憲弘, 小関亨, 石油脱硫触媒からのレアメタルの環境調和型分離回収プロセスの開発, 化学工学論文集, 38(6), 424-430 (2012). [査読有]
- (15) J. Shibata, N. Murayama, M. Niinae, T. Furuyama, Development of Advanced Separation Technology of Rare Metals Using Extraction and Crystallization Stripping, Materials Transactions, 53(12), 2181-2186 (2012). [査読有]

(b)チオール基の表面修飾最適化によるレアメタル吸着機能を有する球状メソポーラスシリカ粒子の最適構造設計確立およびレアメタルの溶液中での錯体形成状態の解明(* 3b の内容に対応する成果は以下の通りである)(1 件)

- (1) Y. Miyake, H. Ishida, S. Tanaka, S. D. Kolev, Theoretical analysis of the pseudo-second order kinetic model of adsorption. Application to the adsorption of Ag(I) to mesoporous silica microspheres functionalized with thiol groups, Chemical Engineering Journal, 218(1), 350-357 (2013). [査読有] 【★5】

(c)水溶液からの金属イオン回収を目的とした磁気分離担体の開発(* 3c の内容に対応する成果は以下の通りである)(1 件)

- (1) 木下卓也, 山内雄平, 石井俊充, 足立元明, 金属イオンの磁気回収を目的とした超常磁性キレート樹脂複合粒子の噴霧乾燥法による合成, エアロゾル研究, 31(2), 121-129 (2016). [査読有]

<図書>

(a)無電解ニッケルめっき廃液の廃液組成の分析、ニッケルの分離・回収法検討(* 3a の内容に対応する成果は以下の通りである)(4 件)

- (1) 芝田隼次, 「粉体精製と湿式処理の実際: 応用編」, 環境資源工学会, 総ページ数 248 (2014).
- (2) 芝田隼次, 「CSJカレントレビュー11, 未来を拓く元素戦略—持続可能な社会を実現する化学」, 化学同人, 総ページ数 216(2013).
- (3) 芝田隼次, 「粉体精製と湿式処理: 基礎と応用」, 環境資源工学会, 総ページ数 210 (2012).
- (4) 芝田隼次, 「無電解めっき技術」, サイエンス&テクノロジー, 総ページ数 196 (2012).

<学会発表>

【国際学会】

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

(a)希薄水溶液中の有害金属イオンの定量法の確立、選択吸着剤の探索と吸着の機構解明(* 1a の内容に対応する成果は以下の通りである)(3件)

- (1) P. Weerachawanasak, Y. Kakutani, A. Sako, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Adsorption of Cs⁺ from aqueous solutions using Na- and H-type titanosilicate nanotube adsorbents, 6th International IUPAC Conference Green Chemistry, M150, Italy (2016.9).
- (2) Y. Kakutani, W. Patcharaporn, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Ion-exchange of Cs⁺ with Merlinoite zeolite, 6th International IUPAC Conference Green Chemistry, M129, Italy (2016.9).

【★1】

- (3) H. Liu, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Cs removal with modified H-Y zeolite, The 7th International Symposium on Nanoporous Materials, Canada (2014.6).

(c) 燐酸、ハロゲン系イオン、セシウムの電気二重層吸着の挙動の検証および分別定量手法と操作条件の確立(* 1c の内容に対応する成果は以下の通りである)(13件)

- (1) Z. Cheng, H. Oda, K. Nakagawa, Enhancing the Electrochemical Performance of Electric Double-Layer Capacitors by Applying Mesoporous Carbon Gel RFCX to the Electrode, PRiME 2016, #1081, USA (2016.10).
- (2) K. Koyama, H. Oda, K. Nakagawa, T. Ando, Development of Low-Temperature Methane Gas Sensors By Using Cup-Stacked Carbon Nanofilament-Supported Pd Catalyst, PRiME 2016, #1083, USA (2016.10).
- (3) A. Shimizu, H. Oda, K. Nakagawa, Development of the Negative Electrode Using Coin-Stacked CNF for Li Ion Battery, PRiME 2016, #1084, USA (2016.10).
- (4) K. Muraoka, G. Tsujino, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Electrochemical properties of various carbon nanofilaments as Li-ion battery anode, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, Fukuoka, Japan (2014.8).
- (5) Y. Kin, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Synthesis of arimo carbon by Fluidized-Bed CVD, The 15th IUMRS-International Conference in Asia, Fukuoka, Japan (2014.8).
- (6) T. Toriyama, Y. Yamaguchi, K. Nakagawa, H. Oda, Synthesis of carbon nanofilaments using oxidized diamond-supported Pd catalyst for DMFC electrode, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Italy (2013.9).
- (7) K. Nakagawa, T. Toriyama, T. Uenaka, K. Kuwabara, T. Ando, H. Oda, Novel carbon nanofilament electrodes for lithium ion capacitor, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Italy (2013.9).
- (8) G. Tsujino, K. Nakagawa, T. Ando, H. Oda, Carbon nanotube synthesis over nickel-ferrite loaded oxidized diamond catalyst, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2012, USA (2012.10).
- (9) T. Toriyama, K. Nakagawa, T. Ando, H. Oda, Pt-loaded Carbon Nanofilament as an Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2012, USA (2012.10).
- (10) M. Mori, K. Nakagawa, T. Ando, H. Oda, Surface oxidization diamond for dye-sensitized solar cell, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2012, USA (2012.10).
- (11) K. Nakagawa, T. Toriyama, G. Tsujino, T. Ando, H. Oda, Catalytic synthesis of carbon nanotube and nanofilament over oxidized diamondsupported catalysts, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2012, USA (2012.10).

- (12) G. Tsujino, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Catalytic synthesis of carbon nanotube over nickel ferrite loaded oxidized diamond catalyst, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2012, Kanagawa, Japan (2012.9).
- (13) T. Toriyama, K. Nakagawa, H. Oda, T. Ando, Electrocatalytic activity of Pt-loaded carbon nanofilament for methanol oxidation reaction in Fuel cell, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2012, Kanagawa, Japan (2012.9).

(d)水溶液中に存在するヒ素の除去に適した金属酸化物系、金属水酸化物系吸着剤の探索(*1dの内容に対応する成果は以下の通りである)(13件)

- (1) N. Ninomiya, N. Murayama, J. Shibata, Preparation of silicon-containing hydroxyapatite and its application to environmental purification, CHEMECA 2016 Conference, 796-802, Australia (2016.9).
- (2) Y. Fujita, J. Shibata, N. Murayama, Adsorption removal of boron in dilute aqueous solution using magnesium type anion removal agents, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-8, Korea (2016.7).
- (3) M. Hirao, J. Shibata, N. Murayama, Removal of fluorine from dilute aqueous solution with various Ca-Al type adsorbents, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-9, Korea (2016.7).
- (4) Y. Okuda, J. Shibata, N. Murayama, Column adsorption of Cr(VI) with anion removal agent synthesized from steelmaking slag, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-12, Korea (2016.7).
- (5) N. Murayama, J. Shibata, Application of layered double hydroxides synthesized from industrial by-products to environmental purification, The 13th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, K-11, Kyoto, Japan (2015.5).
- (6) C. Isogawa, K. Takeuchi, N. Murayama, J. Shibata, Removal of B and F in dilute solution with various anion removal agents, The 13th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, PO-9, Kyoto, Japan (2015.5).
- (7) Y. Sasaki, T. Oshima, Y. Baba, Development of new extractants with aminocarboxylic acid and phenylphosphinic acid and their selective extraction for In(III) and Ga(III) over Zn(II) and Cu(II) from acidic media, The 13th Japan-Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, K-2, Kyoto (2015.5).
- (8) T. Kotani, N. Murayama, J. Shibata, Adsorption properties of As(III) and As(V) in aqueous solution with γ -Al₂O₃ and MnO₂, The 27th Symposium of Malaysian Chemical Engineers in conjunction with 21st Regional Symposium on Chemical Engineering, Malaysia (2014.10).
- (9) N. Murayama, T. Takagi, T. Tsuda, J. Shibata, E. Udagawa, Removal of dilute toxic anions in aqueous solution using layered double hydroxide synthesized from steelmaking slag, The 12th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-2-4, Korea (2014.4).
- (10) T. Kotani, K. Yoshii, N. Murayama, J. Shibata, Oxidative adsorption behavior of As(III) in aqueous solution using γ -Al₂O₃ and MnO₂, The 12th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Korea (2014.4).
- (11) N. Murayama, T. Takagi, T. Tsuda, J. Shibata, E. Udagawa, Removal of dilute toxic anions in aqueous solution using layered double hydroxide synthesized from steelmaking slag, The 12th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Korea (2014.4).
- (12) N. Murayama, J. Shibata, Synthesis of Layered Double Hydroxide using Various Industrial By-products, The 11th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and

Materials Science, Osaka (2013.6).

- (13) K. Yoshii, T. Kotani, N. Murayama, J. Shibata, Oxidation adsorption of As(III) with γ -Al₂O₃ and MnO₂, The 11th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Osaka, Japan (2013.6).

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究

(b)希薄有機化合物の選択的透過用高性能無機系分離膜の検討とラジカル促進酸化法用装置の作成および分離膜物性評価と有機物透過機構解明(*2bの内容に対応する成果は以下の通りである)(17件)

- (1) A. Okabe, D. Gondo, A. Ogawa, Y. Hasegawa, K. Sato, S. Araki, H. Yamamoto, Development of High-Performance Hydrophobic Silica Membranes on Alumina Hollow Fibers for Pervaporation, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), Nara, Japan (2016.7).
- (2) T. Nakai, S. Araki, S. Imasaka, Y. Hasegawa, K. Sato, H. Yamamoto, Preparation of All-Silica STT-Type Zeolite Membranes, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS10), Nara, Japan (2016.7).
- (3) S. Araki, D. Gondo, S. Imasaka, H. Yamamoto, Organic Permeation Properties of Hydrophobic Silica Membranes with Different Functional Groups, 18th International Conference on Chemical and Process Engineering, 97, United Kingdom (2016.1).
- (4) D. Gondo, A. Ogawa, S. Araki, H. Yamamoto, Separation of Ethyl Acetate by Hydrophobic Silica Membrane with Vinyl Groups Using Pervaporation Method, 18th International Conference on Chemical and Process Engineering, 100, United Kingdom (2016.1).
- (5) A. Okabe, D. Gondo, A. Ogawa, Y. Hasegawa, K. Sato, S. Araki, H. Yamamoto, Preparation of Hydrophobic Silica Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Pervaporation Applications, 18th International Conference on Chemical and Process Engineering, 104, United Kingdom (2016.1).
- (6) R. Okumura, S. Araki, H. Yamamoto, Adsorption Properties of Glutaraldehyde-crosslinked Poly(vinylalcohol)/Sodium Alginate Polymer Gel for Hazardous Organics Removal from Water, 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Spain (2014.9-10).
- (7) D. Gondoh, S. Araki, H. Yamamoto, Influence of Reaction Time and Concentration of Acid Catalyst for Silica Sol on Membrane Performance of Hydrophobic Silica Membranes, 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Spain (2014.9-10).
- (8) D. Gondoh, S. Araki, H. Yamamoto, Influence of reaction time and concentration of acid catalyst for silica sol on membrane performance of hydrophobic silica membranes, The 13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (13MCCE), Spain (2014.9).
- (9) H. Suzuki, S. Yamauchi, S. Araki, H. Yamamoto, Development of a Compact AOP Reactor and its Phenol Decomposition Properties, 63rd Canadian Chemical Engineering Conference, Canada (2013.10).
- (10) S. Yamauchi, H. Suzuki, S. Araki, H. Yamamoto, Decomposition of the Pharmaceutical Compounds in Waste Water using Advanced Oxidation Process, 63rd Canadian Chemical Engineering Conference, Canada (2013.10).
- (11) S. Araki, D. Gondou, G. Iwabuchi, H. Yamamoto, Acetic Acid Separation from Acetic Acid/Water Mixtures by Pervaporation using Hydrophobic Silica Membrane, 63rd Canadian Chemical Engineering Conference, Canada (2013.10).
- (12) S. Hasegawa, S. Araki, H. Yamamoto, The controlled release behavior and thermo-sensitivity of alginate/poly vinyl alcohol blended gels crosslinked with glutaraldehyde, 8th International Symposium in Science and Technology at Kansai University 2013, Osaka (2013.8).

- (13) H. Suzuki, S. Yamauchi, S. Araki, H. Yamamoto, Development of a compact AOP reactor and its phenol decomposition properties, 8th International Symposium in Science and Technology at Kansai University 2013, Osaka (2013.8).
- (14) S. Yamauchi, H. Suzuki, S. Araki, Hideki Yamamoto, Decomposition of model pharmaceutical compounds by using advanced oxidation processes, 8th International Symposium in Science and Technology at Kansai University 2013, Osaka (2013.8).
- (15) S. Hasegawa, Y. Shirakura, S. Araki, H. Yamamoto, The Controlled Release Behavior and Thermo-Sensitivity of Alginate/Poly (vinyl alcohol) Blended Gels Crosslinked with Glutaraldehyde, The 4th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 19th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Thailand (2013.4).
- (16) H. Yamamoto, S. Hasegawa, Y. Shirakura, S. Araki, Adsorption and Desorption of Harmful Organic Materials onto Polymer Gel Synthesized from PVA, The 4th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 19th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers, Thailand (2013.4).
- (17) S. Araki, T. Fukuda, H. Yamamoto, Preparation and pervaporation properties of phenyl functionalized silica membranes prepared by using alkyltrimethyl ammonium bromide, 12th International Conference on Inorganic Membranes, Netherlands (2012.7).

(c)種々の有機溶剤に対する分離膜部材の吸着特性の評価・選定と製膜条件の探索、無機ガスの透過性能の一次評価と製膜条件の最適化 (* 2c の内容に対応する成果は以下の通りである) (20 件)

- (1) S. Tanaka, K. Okubo, Seeding-free aqueous synthesis of metal organic framework ZIF-8 membranes, The 7th International Zeolite Membrane Meeting, China (2016.8).
- (2) S. Tanaka, K. Okubo, T. Shimada, Y. Miyake, J. F. M. Denayer, Seeding-free Aqueous Synthesis of Metal Organic Framework ZIF-8 Membranes with High Hydrogen Permeance, Global Symposium on Engineering and Applied Science, 208, Thailand (2016.3).
- (3) S. Tanaka, A. Yasuyoshi, Y. Miyake, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Solvent-free mechanochemical synthesis of hierarchical ZIF-8 MOF, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 303, USA (2015.12).
- (4) S. Tanaka, Y. Aya, Y. Miyake, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Solvent-free mechanochemical synthesis of hierarchical ZIF-8 MOF, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, USA (2015.12).
- (5) S. Tanaka, A. Yasuyoshi, Y. Miyake, G. V. Baron, J. F. Denayer, C. Abe, T. Makino, Y. Hasegawa, Mechanochemical Strategy for the Construction of Zeolitic Imidazolate Frameworks, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, OD29, Hokkaido, Japan (2015.6).
- (6) S. Tanaka, T. Shimada, Y. Miyake, Aqueous Synthesis of ZIF-8 Membranes on Imidazoline-End-Group- Functionalized Porous Alumina Supports, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, P2-110, Hokkaido, Japan (2015.6).
- (7) K. Fujita, Y. Miyake, K. Kida, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, S. Tanaka, Study on Crystallization of Zeolitic Imidazolate Framework-8 in Aqueous Medium, 10th International Conference on Separation Science and Technology, DP-12, Nara, Japan (2014.10-11).
- (8) A. Yasuyoshi, T. Nishiyama, T. Nagaoka, Y. Miyake, K. Kida, C. Abe, Y. Hasegawa, J. F. M. Denayer, S. Tanaka, Hierarchical Zeolitic Imidazolate Framework-8 Prepared by Mechanochemical Method, 10th International Conference on Separation Science and Technology, DP-13, Nara, Japan (2014.10-11).
- (9) T. Shimada, K. Fujita, Y. Miyake, K. Kida, K. Yogo, M. Sugita, T. Takewaki, J. F. M. Denayer, S.

Tanaka, Aqueous Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membranes on Reactive Surface, 10th International Conference on Separation Science and Technology, EP-27, Nara, Japan (2014.10-11).

- (10) S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, Y. Miyake, Mechanochemical Synthesis of Polycrystalline Zeolitic Imidazolate Frameworks, 6th International the Federation of European Zeolite Associations Conference, PA4.19, Germany (2014.9).
- (11) S. Tanaka, T. Shimada, K. Kida, Y. Miyake, Seed-Free, Aqueous Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membranes, 6th International the Federation of European Zeolite Associations Conference, PA4.20, Germany (2014.9).
- (12) A. Yasuyoshi, K. Kida, T. Nagaoka, T. Nishiyama, R. Konishi, S. Tanaka, Y. Miyake, Adsorption Properties of Polycrystalline Zeolitic Imidazolate Frameworks, 6th International the Federation of European Zeolite Associations Conference, PA4.21, Germany (2014.9).
- (13) K. Fujita, S. Tanaka, Y. Miyake, Exposed Crystal Face Controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8, 6th International the Federation of European Zeolite Associations Conference, PA4.22, Germany (2014.9).
- (14) S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota, Y. Miyake, Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Framework ZIF-8, The 11th International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, P112, Belgium (2014.7).
- (15) T. Shimada, K. Kida, S. Tanaka, Y. Miyake, Seed-free, aqueous synthesis of metal-organic framework ZIF-8 membranes, Chemeca 2013, Australia (2013.9-10).
- (16) S. Tanaka, K. Kida, T. Shimada, K. Fujita, M. Miyamoto, Y. Miyake, Seed-Free, Aqueous Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Films, 6th International Zeolite Membrane Meeting, Korea (2013.6).
- (17) S. Tanaka, K. Nishimura, N. Nakatani, A. Doi, Y. Miyake, Ordered Mesoporous Carbon Membranes from Organic-Organic Self-Assembly, 6th International Zeolite Membrane Meeting, Korea (2013.6).
- (18) S. Tanaka, K. Kida, K. Fujita, M. Okita, Y. Miyake, Room-Temperature Synthesis of Highly Crystalline ZIF-8 in an Aqueous System, 8th International Mesoporous Materials Symposium, Hyogo, Japan (2013.5).
- (19) K. Kida, M. Okita, Y. Ito, S. Tanaka, Y. Miyake, Preparation and Size Control of ZIF-8 Particles in Aqueous Solution, Chemeca 2012, New Zealand (2012.9).
- (20) K. Kida, M. Okita, Y. Ito, S. Tanaka, Y. Miyake, Room-Temperature Synthesis of ZIF-8 Crystals in an Aqueous Solution, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012, Hiroshima, Japan (2012.7).

③有価物の分離・回収に関する研究

(a)無電解ニッケルめっき廃液の廃液組成の分析、ニッケルの分離・回収法検討(* 3aの内容に対応する成果は以下の通りである)(8件)

- (1) J. Shibata, N. Murayama, LIB recycling technology for sustainable society of critical metals, Canada-Korea Conference on Science and Tchnology, Canada (2016.8).
- (2) J. Shibata, N. Murayama, Solvent extraction of scandium from dilute aqueous solution, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, I-4, Korea (2016.7).
- (3) J. Shibata, N. Murayama, Science and Technology for Critical Metal Recovery, The 13th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, RU-O-030, Thailand (2015.11).
- (4) C. Isogawa, N. Murayama, J. Shibata, Solvent extraction of scandium with mixed extractant of

Versatic acid 10+TBP, The 27th Symposium of Malaysian Chemical Engineers in conjunction with The 21st Regional Symposium on Chemical Engineering, Malaysia (2014.8).

- (5) J. Shibata, N. Murayama, Recovery of Rare Earths from By-products in Phosphoric Acid Manufacturing Process, The 7th International Symposium on Hydrometallurgy, 8277, Canada (2014.6).
- (6) J. Shibata, N. Murayama, Development of environmentally friendly separation and recovery process of rare metals from oil desulfurization spent catalyst, The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, USA (2013.8). [Keynote Lecture]
- (7) J. Shibata, N. Murayama, K. Otani, Zero Emission Process for Treatment of Electroless Nickel Plating Waste Liquor, The 9th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy & Environmental Technologies, Chiba (2013.7). [Keynote Lecture]
- (8) J. Shibata, N. Murayama, Behavior of Ultra Fine Particles in Electric Field, Nano Korea 2013, Korea (2013.7). [Invited lecture]

(b)チオール基の表面修飾最適化によるレアメタル吸着機能を有する球状メソポーラスシリカ粒子の最適構造設計確立およびレアメタルの溶液中での錯体形成状態の解明(* 3b の内容に対応する成果は以下の通りである)(5件)

- (1) S. Tanaka, K. Nishimura, N. Nakatani, Y. Miyake, Ordered mesoporous carbon membranes prepared by soft-templating method, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, Nara, Japan (2016.7).
- (2) K. Kishimoto, S. Tanaka, Y. Miyake, Pore Size Control of Soft-Templated Mesoporous Carbons, 6th International the Federation of European Zeolite Associations Conference, PA1.16, Germany (2014.9).
- (3) Y. Miyake, J. Kawai, S. Yamamura, S. Tanaka, S. D. Kolev, Adsorption Behavior for Pseudo-second Order Kinetic Model, The 26th International Symposium on Chemical Engineering, Korea (2013.12).
- (4) H. Takayama, T. Yamada, R. Iwaki, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Adsorption of Cd²⁺ in aqueous solution with manganese oxide, 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, France (2013.10).
- (5) Y. Miyake, S. Yamamura, M. Yoshizawa, S. Tanaka, S. D. Kolev, Physical Meaning of “Pseudo-Second Order Kinetic Model” for Chemisorptions, Chemeca 2013, Australia (2013.9-10).

【国内学会】

①有害物質(ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン)の除去に関する研究

(a)希薄水溶液中の有害金属イオンの定量法の確立、選択吸着剤の探索と吸着の機構解明(* 1a の内容に対応する成果は以下の通りである)(6件)

- (1) P. Weerachawanasak, Y. Kakutani, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Adsorption of Cs⁺ from aqueous solutions by titanate nanotubes, 第9回触媒表面化学研究発表会, p-15, 吹田 (2016.10).
- (2) 中田慎吾, 角谷祐樹, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, アルミノシリケートを用いたCs⁺のイオン交換, 第9回触媒表面化学研究発表会, p-25, 大阪 (2016.10).
- (3) 角谷祐樹, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, Merlinoiteを用いたCs⁺のイオン交換, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, C-60, 兵庫 (2016.6).
- (4) 角谷祐樹, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, Merlinoiteを用いたCsイオンのイオン交換, 化学工学会第81年会, ZAA330, 大阪 (2016.3).
- (5) 山田武司, 高山寛弥, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, マンガン酸化物を用いた水溶液中からの有害金属イオンの除去, 第7回触媒表面化学研究発表会, 22, 大阪 (2014.10).

(6) 山田武司, 岩城遼, 高山寛弥, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, マンガン酸化物への水溶液中の二価カチオンの吸着に関する研究, 第 5 回触媒表面化学研究発表会, 大阪 (2012.11).

(b) 吸収材の微粉化とFイオン吸収能力との関連性の検討並びに吸収剤の調製と、吸収挙動の解明(* 1bの内容に対応する成果は以下の通りである)(3件)

(1) 清川貴康, 前田雄亮, 池永直樹, 層状複水酸化物を用いる工業廃水からのフッ素およびホウ素の吸着除去, 日本化学会第 97 春季年会, 1A5-43, 神奈川 (2017.3).

(2) 清川貴康, 小林慎太郎, 池永直樹, 層状複水酸化物を用いるフッ化物イオン含有排水からのフッ素除去, 日本化学会第 96 春季年会, 2PC-031, 京都 (2016.3). 【★2】

(3) 池永直樹, 小島久美子, 藤本悟史, 小林慎太郎, フッ素含有排水処理用沈殿剤および吸着剤の開発, 第 19 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 大阪 (2015.1). 【★3】

(c) 磷酸、ハロゲン系イオン、セシウム の電気二重層吸着の挙動の検証および分別定量手法と操作条件の確立(* 1cの内容に対応する成果は以下の通りである)(24件)

(1) 中谷直樹, 中川清晴, 酸化黒鉛電極が二次電池用電荷担体に Ca^{2+} を用いた際の SEI 生成反応に及ぼす影響, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14-P4-72, 神奈川 (2017).

(2) 穂田貴士, 中川清晴, 希薄水溶液中での電気二重層形成に対するマリモナノカーボン電極の細孔構造の影響, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 14-P4-74, 神奈川 (2017).

(3) 神山研太, 小田廣和, 中川清晴, 安藤寿浩, カップ積層カーボンナノフィラメントの合成およびメタンの低温燃焼触媒への応用, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 神奈川 (2016.12).

(4) 清水章弘, 小田廣和, 中川清晴, 安藤寿浩, コイン積層構造 CNF を用いたリチウムイオン電池用負極の開発, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 神奈川 (2016.12).

(5) 程再冉, 小田廣和, 中川清晴, 電極へメソ孔性カーボンゲルの応用による電気二重層キャパシタの電気化学性能の向上, 第 43 回炭素材料学会年会, PI10, 千葉 (2016.12).

(6) 中谷直樹, 中川清晴, 小田廣和, 黒鉛電極の層間距離が二次電池用電荷担体としての Ca^{2+} の挿入脱離に与える影響, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟 (2016.9).

(7) 程再冉, 小田廣和, 中川清晴, メソ孔性ナノ炭素材料ナノカーボンゲルの作製と電気二重層キャパシタ電極への応用, ナノファイバー学会第 7 回年次大会, 京都 (2016.7).

(8) 村岡恭輔, 中川清晴, 小田廣和, 安藤寿浩, 結晶性が異なる新規炭素ナノ繊維を負極に用いたリチウムイオンキャパシタの特性, 第 41 回炭素材料学会年会, PI20, 福岡 (2014.12).

(9) 金有泰, 中川清晴, 小田廣和, 安藤寿浩, 球状炭素繊維を用いた燃料電池用電極触媒の調製及び特性, 第 41 回炭素材料学会年会, PI24, 福岡 (2014.12).

(10) 岸田和久, 中川清晴, 小田廣和, 黒鉛負極の表面皮膜がリチウムイオンのインターカレーション反応に与える影響, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-PB4-5, 北海道 (2014.9).

(11) 辻野凱, 上中寿文, 中川清晴, 小田廣和, 内部構造を制御したナノ炭素繊維のリチウムイオンキャパシタ電極特性, 第 40 回炭素材料学会年会, 京都 (2013.12).

(12) 林田佑介, 中川清晴, 安藤寿浩, 小田廣和, ナノ金属酸化物/酸化ダイヤモンド複合材料の合成及び有機物の分解性能, 第 40 回炭素材料学会年会, 京都 (2013.12).

(13) 野々村成人, 中川清晴, 小田廣和, 各種活性炭素繊維電極を用いた容量性脱イオン法による硬水の軟水化, 第 40 回炭素材料学会年会, 京都 (2013.12).

(14) 野々村成人, 木原淳介, 中川清晴, 小田廣和, 容量性脱イオン法を用いた自然通水による硬水の軟水化, 第 27 回日本吸着学会研究発表会, 千葉 (2013.11).

(15) 勝山拓磨, 中川清晴, 小田廣和, 黒鉛への Ca イオンの電気化学的インターカレーションに関する研究, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都 (2013.9).

(16) 上中寿文, 中川清晴, 小田廣和, リチウムイオンキャパシタ負極における黒鉛粒子の形態が電気化学特

性に及ぼす影響, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都 (2013.9).

- (17) 林田佑介, 中川清晴, 安藤寿浩, 小田廣和, 酸化チタン/ダイヤモンド複合材料の光触媒特性評価, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都 (2013.9).
- (18) 山口優佳, 中川清晴, 小田廣和, カーボンナノフィラメントを用いた燃料電池用電極触媒の調製および特性, 表面技術協会第 128 回講演大会, 福岡 (2013.9).
- (19) 鳥山貴広, 金有泰, 中川清晴, 小田廣和, 安藤寿浩, CVD 法による微粒子球状ナノ炭素繊維の合成及びその構造, 表面技術協会第 128 回講演大会, 福岡 (2013.9).
- (20) 鳥山貴広, 山口優佳, 中川清晴, 小田廣和, 安藤寿浩, 酸化ダイヤモンド担持 Pd 触媒を用いた低級炭化水素の接触分解反応によるナノ炭素繊維の合成, 第 4 回ナノファイバー学会, 茨城 (2013.7).
- (21) 辻野凱, 中川清晴, 小田廣和, 安藤寿浩, 炭化水素の接触分解反応によるナノ炭素繊維の合成～フェライト複合酸化物が CNT の形態・微細構造に与える影響～, 第 4 回ナノファイバー学会, 茨城 (2013.7).
- (22) 金有泰, 中川清晴, 小田廣和, 安藤寿浩, 流動層 CVD 法による球状ナノ炭素繊維の合成, 第 4 回ナノファイバー学会, 茨城 (2013.7).
- (23) 木原淳介, 野々村成人, 中川清晴, 小田廣和, 電気二重層の原理を用いた硬水の軟水化に関する研究, 第 26 回日本吸着学会研究発表会, 茨城 (2012.11).
- (24) 上中寿文, 勝山拓磨, 中川清晴, 小田廣和, リチウムイオンキャパシタ黒鉛負極の配向性がインターカレーション反応に及ぼす影響, 第 39 回炭素材料学会年会, 長野 (2012.11).

(d) 水溶液中に存在するヒ素の除去に適した金属酸化物系、金属水酸化物系吸着剤の探索 (* 1d の内容に対応する成果は以下の通りである) (15 件)

- (1) 武智大輔, 村山憲弘, 合成シュベルトマナイトによるヒ素の吸・脱着特性に関する基礎研究, 資源・素材学会, 資源・素材 2016, 若手ポスター発表, PY-27, 岩手(2016.9).
- (2) 平尾充, 村山憲弘, 芝田隼次, Ca-Al 系吸着剤による希薄水溶液中からのフッ素の除去とその機構, 資源・素材学会資源・素材 2016, 若手ポスター発表, PY-26, 岩手 (2016.9).
- (3) 藤田裕気, 村山憲弘, 芝田隼次, Mg 系無機化合物による希薄水溶液中のホウ素の吸着挙動とその温度特性, 資源・素材学会資源・素材 2016, PY-25, 岩手 (2016.9).
- (4) 奥田優也, 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグ由来陰イオン除去剤を充填した吸着カラムによる Cr(VI)の除去, 化学工学会第 48 回秋季大会, IP210, 徳島 (2016.9).
- (5) 村山憲弘, 芝田隼次, 関西大学における分離工学研究—副産物を原料に用いるイオン交換体の合成と環境浄化への適用—, 環境資源工学会第 135 回学術講演会, 57-60, 東京 (2016.6). [依頼講演]
- (6) 奥田優也, 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグから合成されたイオン除去剤による有害陰イオン種の除去・固定化について, 環境資源工学会第 135 回学術講演会, 東京 (2016.6).
- (7) 武智大輔, 村山憲弘, シュベルトマナイト合成におけるアルカリ添加法に関する考察, 環境資源工学会第 135 回学術講演会, 東京 (2016.6).
- (8) 村山憲弘, 五十川知里, 芝田隼次, Mg-Ca-Al 系複合水酸化物の有害陰イオン除去剤への適用, 化学工学会 第 81 年会, C209, 大阪(2016.3).
- (9) 竹山千晴, 吉田翔, 村山憲弘, 芝田隼次, Mg-Al-Fe 系複合酸化物による希薄水溶液中の As の除去について, 化学工学会, 第 18 回西日本地区化工学生発表会, 福岡 (2016.3).
- (10) 五十川知里, 村山憲弘, 芝田隼次, Ca-Mg-Al 系層状複水酸化物による希薄水溶液中のホウ素, フッ素の除去, 環境資源工学会第 134 回学術講演会, P2, 大阪 (2015.11).
- (11) 吉田翔, 村山憲弘, 芝田隼次, Fe-Al 系複合酸化物による As(III)と As(V)の吸着除去とその機構, 環境資源工学会第 134 回学術講演会, P7, 大阪 (2015.11).
- (12) 井上明, 長崎裕司, 津田昂志, 村山憲弘, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 製鋼スラグ由来陰イオン交換体による希薄水溶液中の フッ素の除去, 化学工学会第 47 回秋季大会, I203, 北海道 (2015.9).
- (13) 村山憲弘, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 鉄鋼スラグを原料とする陰イオン除去剤の創製と環境浄化への適

用, 資源・素材 2014 (平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会), A1-7, 熊本 (2014.9).

(14) 吉田翔, 大和哲也, 村山憲弘, 芝田隼次, Fe-Al 複合酸化物によるヒ素の吸着除去, 資源・素材学会, 資源・素材 2014 (平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会), C5-2, 熊本 (2014.9).

(15) 小谷拓哉, 吉井功至, 村山憲弘, 芝田隼次, Fe 系および Al 系酸化物を用いる希薄水溶液からの As の除去, 化学工学会第 46 回秋季大会, X204, 福岡 (2014.9).

②有機物質の分解・除去・回収に関する研究

(a) 空気、酸素マイクロバブルの圧壊とプラズマ分解を利用した希薄水溶液中の有害物質を除去技術の有効性実証およびラジカル生成メカニズムと有害物質の分解反応機構の解明 (* 2a の内容に対応する成果は以下の通りである) (2 件)

(1) 岡田芳樹, マイクロバブルの圧壊を利用した水中の有機物分解処理に関する研究, 第 17 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 大阪 (2013.1).

(2) 神田繁希, 加門義人, 岡田芳樹, マイクロバブルを用いた色素含有水の分解処理に関する研究, 化学工学会第 44 回秋季大会, 宮城 (2012.9).

(b) 希薄有機化合物の選択的透過用高性能無機系分離膜の検討とラジカル促進酸化法用装置の作成および分離膜物性評価と有機物透過機構解明 (* 2b の内容に対応する成果は以下の通りである) (20 件)

(1) 中井堯志, 荒木貞夫, 今坂怜史, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 山本秀樹, オールシリカ STT 型ゼオライト膜の合成, 化学工学会第 81 年会, ZBA311, 大阪 (2016.3).

(2) 荒木貞夫, 権藤大亮, 岡部有未, 藤原暢之, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 山本秀樹, ビニル基を有する疎水性シリカ膜の浸透 気化分離特性, 膜シンポジウム 2015, 215, 兵庫 (2015.11).

(3) 岡部有未, 荒木貞夫, 権藤大亮, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 山本秀樹, 中空糸状アルミナ支持体を用いた疎水性シリカ膜の 調製および分離性能の評価, 膜シンポジウム 2015, P-26S, 兵庫 (2015.11).

(4) 荒木貞夫, 権藤大亮, 山本秀樹, Hansen 溶解度パラメータによる疎水性シリカ膜における透過性の検討, 化学工学会第 80 年会, B209, 東京 (2015.3).

(5) 権藤大亮, 小川曜, 荒木貞夫, 山本秀樹, ビニルトリメトキシシランを前駆体とした疎水性シリカ膜の調製と酢酸エチルの分離特性, 化学工学会第 80 年会, XE310, 東京 (2015.3).

(6) 鈴木悠史, 山究翔一, 荒木貞夫, 山本秀樹, 促進酸化法が及ぼす有機物の分解挙動に関する研究, 化学工学会第 80 年会, I318, 東京 (2015.3).

(7) 鈴木悠史, 山究翔一, 荒木貞夫, 山本秀樹, 促進酸化法を用いた有機物の分解性に関する研究, 化学工学会姫路大会 2014, A235, 兵庫 (2014.12).

(8) 権藤大亮, 荒木貞夫, 山本秀樹, 疎水性シリカ膜の分離性能に及ぼす疎水性官能基の影響, 化学工学会第 46 回秋季大会, Q120, 福岡 (2014.9).

(9) 長谷川翔一, 荒木貞夫, 山本秀樹, アルギン酸含有 PVA 高分子ゲルの合成と有機物の吸着特性, 化学工学会第 46 回秋季大会, X106, 福岡 (2014.9).

(10) 山内翔太, 鈴木悠史, 荒木貞夫, 山本秀樹, 促進酸化法を用いた水中の医薬品類の分解処理技術の開発, 化学工学会第 46 回秋季大会, ZB1P19, 福岡 (2014.9).

(11) 長谷川翔一, 荒木貞夫, 山本秀樹, アルギン酸含有 PVA 高分子ゲルの合成と有機物の吸着特性, 化学工学会第 46 回秋季大会, 福岡 (2014.9).

(12) 権藤大亮, 荒木貞夫, 山本秀樹, 疎水性シリカ膜の分離性能に及ぼす疎水性官能基の影響, 化学工学会第 46 回秋季大会, 福岡, (2014.9).

(13) 山内翔太, 荒木貞夫, 山本秀樹, 促進酸化法を用いた水中の医薬品類の分解処理技術の開発, 化学工学会第 46 回秋季大会, 福岡 (2014.9).

(14) 権藤大亮, 荒木貞夫, 山本秀樹, 疎水性シリカ膜の膜性能に及ぼすシリカゾルの反応時間および酸触媒濃度の影響, 化学工学会第 79 年会, 岐阜 (2014.3).

- (15) 権藤大亮, 岩淵玄太, 荒木貞夫, 山本秀樹, 疎水性シリカ膜を用いた浸透気化分離による酢酸/水からの酢酸の選択分離, 化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山 (2013.9).
- (16) 鈴木悠史, 山内翔太, 荒木貞夫, 山本秀樹, 医療施設の排水中に含まれる有害物質の AOP 法による分解処理, 化学工学会第 78 年会, 大阪 (2013.3).
- (17) 山内翔太, 鈴木悠史, 荒木貞夫, 山本秀樹, 促進酸化法を用いた水中の医薬品物質の分解および分解速度論解析, 第 17 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 大阪 (2013.1).
- (18) 荒木貞夫, 鈴木悠史, 山本秀樹, 疎水性シリカ膜による水中有機物の分離・回収技術の開発, 第 17 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 大阪 (2013.1).
- (19) 白倉由布子, 荒木貞夫, 山本秀樹, Glutaraldehyde により架橋した PVA 高分子ゲルの物性評価と吸着特性, 化学工学会第 44 回秋季大会, 宮城 (2012.9).
- (20) 白倉由布子, 野呂国大, 荒木貞夫, 山本秀樹, Glutaraldehyde により架橋した PVA 高分子ゲルの合成および水中微量有機物質の吸着分離特性, 分離技術会年会 2012, 大阪 (2012.6).

(c)種々の有機溶剤に対する分離膜部材の吸着特性の評価・選定と製膜条件の探索、無機ガスの透過性能の一次評価と製膜条件の最適化(*2cの内容に対応する成果は以下の通りである)(21件)

- (1) 宮下凌, 三宅義和, 田中俊輔, 亜鉛/イミダゾール非晶性錯体の噴霧乾燥合成とその結晶化, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島 (2016.9).
- (2) 田中俊輔, 西山達一郎, 砂田直哉, 酒本和樹, 三宅義和, ゼオライト型錯体結晶の微細空間空隙設計, 化学工学会第 81 年会, O209, 大阪 (2016.3).
- (3) 谷口剛志, 酒徳拓弥, 西山達一郎, 三宅義和, 田中俊輔, ゼオライト型錯体結晶 ZIF-8 のメカノケミカル合成と造粒化, 化学工学会第 81 年会, ZAA329, 大阪 (2016.3).
- (4) 宮下凌, 三宅義和, 田中俊輔, 噴霧乾燥法を利用したゼオライト型錯体結晶の合成, 化学工学会第 81 年会, ZAP228, 大阪 (2016.3).
- (5) 大久保健太, 三宅義和, 田中俊輔, ゼオライト型錯体結晶 ZIF-8 の種結晶フリー製膜とガス透過特性, 化学工学会第 81 年会, ZBA302, 大阪 (2016.3).
- (6) 大久保健太, 嶋田智子, 三宅義和, 田中俊輔, ゼオライト型錯体結晶 ZIF-8 の製膜と気体透過特性, 膜シンポジウム 2015, P-29S, 兵庫 (2015.11).
- (7) 田中俊輔, 藤田浩介, 三宅義和, S. Van der Perre, J. C. S. Remi, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, ゼオライト型錯体結晶 ZIF-8 の静的・動的吸着特性, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 2-23, 徳島 (2015.11).
- (8) 田中俊輔, ゼオライト型亜鉛錯体の形態制御と膜分離への展開, 反応分離講習会, 京都 (2015.10).
- (9) 田中俊輔, ゼオライト型亜鉛錯体の形態制御と膜分離への展開, 化学工学会反応分離分科会反応分離講習会 2015, 京都 (2015.10).
- (10) 田中俊輔, 藤田浩輔, 三宅義和, S. Van Der Perre, J. C. S. Remi, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, 粒子径制御したゼオライト型錯体結晶 ZIF-8 の静的・動的吸着特性, 化学工学会第 47 回秋季大会, Q206, 北海道 (2015.9).
- (11) 酒本和樹, 稲田英明, 三宅義和, 田中俊輔, 気固反応によるゼオライト型錯体 ZIF-8 の合成, 化学工学会第 47 回秋季大会, ZB2P06, 北海道 (2015.9).
- (12) 西山達一郎, 安好彩, 三宅義和, 田中俊輔, メカノケミカル法によるゼオライト型錯体結晶の合成, 化学工学会第 47 回 秋季大会, ZB2P37, 北海道 (2015.9).
- (13) 西山達一郎, 三宅義和, 田中俊輔, 非多孔性酸化亜鉛を多孔性結晶に変える技術!, 化学工学会関西支部第 3 回技術シーズフォーラム, P30, 大阪 (2014.10).
- (14) 嶋田智子, 田中俊輔, 三宅義和, ZIF-8 膜の合成と気体透過特性, 化学工学会第 79 年会, 岐阜 (2014.3).
- (15) 来田康司, 田中俊輔, 三宅義和, ZIF-8 の低環境負荷型製造プロセスの開発, 化学工学会第 79 年会,

岐阜 (2014.3).

- (16) 田中俊輔, 来田康司, 長岡卓弥, 三宅義和, メカノケミカル法を利用したゼオライト型錯体結晶の調製, 第 29 回ゼオライト研究発表会, 宮城 (2013.11).
- (17) 田中俊輔, 来田康司, 長岡卓弥, 太田文博, 三宅義和, メカノケミカル法を利用したゼオライト型錯体結晶の合成, 第 27 回日本吸着学会研究発表会, 千葉 (2013.11).
- (18) 来田康司, 長岡卓弥, 太田文博, 田中俊輔, 三宅義和, 酸化亜鉛を出発原料として用いる ZIF-8 の乾式合成, 化学工学会第 45 回秋季大会, 岡山 (2013.9).
- (19) 来田康司, 沖田宗之, 伊藤陽亮, 田中俊輔, 三宅義和, 水系における ZIF-8 結晶の合成, 第 28 回ゼオライト研究発表会, 東京 (2012.11).
- (20) 来田康司, 藤本治貴, 田中俊輔, 三宅義和, 牧野貴至, 杉野公昭, 山口敏男, イオン液体複合材料の二酸化炭素吸着挙動, 分離技術会年会 2012, 大阪 (2012.6).
- (21) 来田康司, 沖田宗之, 伊藤陽亮, 田中俊輔, 三宅義和, ゼオライト型イミダゾレート構造体 (ZIF-8) の構造安定性と分離膜の調製, 分離技術会年会 2012, S7-P11, 大阪 (2012.6).

③有価物の分離・回収に関する研究

(a)無電解ニッケルめっき廃液の廃液組成の分析、ニッケルの分離・回収法検討(* 3a の内容に対応する成果は以下の通りである)(3 件)

- (1) 小谷拓哉, 村山憲弘, 芝田隼次, 希薄溶液からの Sc³⁺の分離・回収プロセスに関する検討, 環境資源工学会第 134 回学術講演会, P3, 大阪 (2015.11).
- (2) 森山佳, 五十川知里, 石井大翔, 村山憲弘, 芝田隼次, 酸化チタン製造工程より生じる廃液からの Sc の分離・回収, 資源・素材 2014(平成 26 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会), A1-13, 熊本 (2014.9).
- (3) 五十川知里, 森山佳, 村山憲弘, 芝田隼次, VA10+TBP 混合抽出剤による Sc³⁺の溶媒抽出, 環境資源工学会第 132 回例会, 大阪 (2014.6).

(b)チオール基の表面修飾最適化によるレアメタル吸着機能を有する球状メソポーラスシリカ粒子の最適構造設計確立およびレアメタルの溶液中での錯体形成状態の解明(* 3b の内容に対応する成果は以下の通りである)(2 件)

- (1) 岸本恭兵, 奥野太一, 三宅義和, 田中俊輔, 有機鋳型法を用いて合成したメソポーラスカーボンのビスフェノール A 吸着特性, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, P-05, 徳島 (2015.11).
- (2) 長岡卓弥, 来田康司, 田中俊輔, 三宅義和, 多結晶型ゼオライト様イミダゾレート構造体の吸着特性, 第 27 回日本吸着学会研究発表会, 千葉 (2013.11).

<研究成果の公開状況>(上記以外)

シンポジウム・学会等の実施状況、インターネットでの公開状況等

※ホームページで公開している場合には、URL を記載

<既に実施しているもの>

- 第 17 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 関西大学 100 周年記念会館, (2013.1.29-30).
第 18 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 関西大学 100 周年記念会館, (2014.1.23-24).
第 19 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 関西大学 100 周年記念会館, (2015.1.22-23).
第 20 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 関西大学 100 周年記念会館, (2016.1.21-22).
第 21 回関西大学先端科学技術シンポジウム, 関西大学 100 周年記念会館, (2017.1.19-20).
URL:<http://www.kansai-u.ac.jp/ordist/symposium/index.html>

<その他の研究成果等>

【受賞】

- (1) 優秀ポスター賞:奥田優也, 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグから合成されたイオン除去剤による有害陰イオン種の除去・固定化について, 環境資源工学会第 135 回学術講演会, 東京 (2016.6).

【指定寄付・共同研究】

- (1) JFE ミネラル(株):「鉄鋼スラグの有効利用技術の開発」 (2013 年度指定寄付) * 3a
- (2) (株)タクマ:「電気二重層による廃水処理に関する研究」 (2014 年 5 月~2015 年 3 月 学外共同研究) * 1c

【評価委員】

- (1) 芝田隼次:「吸着法や沈殿法による塩水からのリチウムイオンの分離研究」, 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)技術評価委員 (2013 年 2 月) * 3a

【特許】

共同研究の成果として、下記の特許を出願している。

- (1) 芝田隼次, 大谷勝己, 無電解ニッケルめっき廃液からニッケルを回収する方法及びそれに用いるニッケルイオン抽出剤, 特許第 5360483 号 (2013.9.13) * 3a
- (2) 芝田隼次, 植薄祐介, スカンジウム分離方法, 特願 2014-027364 (2014.2.17) * 3a
- (3) 芝田隼次, 村山憲弘, 垣内暢之, 濱田敏正, 特願 2014-184503 (2012.9.27) * 3a