

11. 磁性吸着剤を利用した環境汚染物質の高度処理技術に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 野村 明

重点強化事項 水環境

研究期間 平成10年度～平成14年度

研究予算総額 81,473千円

研究の背景と目的

現在、水質や大気等の環境汚染は深刻な問題となっている。通常、排水処理や大気汚染処理においては汚染物質を除去する工程で種々の吸着処理が行われているが、その際に吸着剤はカラムに充填するか、フィルター等の適当な基材上に固定化するか、または沈降や遠心分離等により分離・回収されている。このような吸着剤の使用形態では、カラムやフィルターの目詰まり、大きな圧損、吸着剤の流出等の欠点により、処理効率が低下し、コストも上昇するため、早急な改善が望まれている。そこで、本研究は各種吸着機能を有し、かつ磁場で捕集できる磁性吸着剤を用いた重金属、有害有機物等の環境汚染物質の高度処理技術を開発することを目的とする。磁性吸着剤は多孔体の細孔内に超微粒子状の強磁性体を担持させた多孔性磁性体をベースとし、その内部に水質や大気中の汚染物質を選択的に捕捉する物質を固定化したものであり、吸着後の磁性吸着剤は磁場を利用して捕集・分離し、汚染物質を抽出し、再生・再利用されるものである。磁性粒子は磁場で簡単に捕集できるため、微粒子状とすることができ、加えて多孔体であるため、大きな表面積が実現できる。

研究の成果

本研究の磁性多孔質体の一般的な調製方法は以下の通りである。0.5 gをキャップ付き試験管にとり、これに所定の濃度のクエン酸一水和物エタノール溶液 3mlを加え、超音波洗浄器中で30分間超音波をかけた。遠心分離器で10分間遠心分離した後、上澄みのクエン酸エタノール溶液を除去し、乾燥器中にて60℃で一夜乾燥した。このシリカゲルは元素分析を行い、その炭素含有量から担持されたクエン酸の量を求めた。次にこのクエン酸含有シリカゲルに所定の濃度の硝酸鉄九水和物エタノール溶液 3mlを加え、10分間超音波をかけた。遠心分離器で10分間遠心分離した後、上澄みの硝酸鉄エタノール溶液を除去し、乾燥器中にて60℃で一夜乾燥した。このシリカゲルをアルミナ製ボートにとり、400℃に加熱した石英管中で窒素を送りながら1時間熱処理した。図1にその簡単なフローチャートを示す。この製造工程によりマグヘマイト構造を有する酸化鉄を担持した磁性多孔質体が得られた。得られた異なる細孔径を有する酸化鉄担持多孔体のVSM曲線を図2に示す。その際に、細孔内に生じる酸化鉄微粒子の大きさにより、磁性の発現が影響されると考えられたため、担体であるシリカゲルの細孔特性による粉末X線構造解析のパターンと、その $2\theta = 38^\circ$ 近辺のピークの半値幅から計算により求めた担持酸化鉄の粒径について図3に示す。これらの結果から、磁性を有するためには担体は150Å程度以上の細孔径が必要であり、マグヘマイト構造の酸化鉄でも約6nm程度以上の粒径のものでないと常温では磁性を示さないことが推定された。また、表面状態を直接調べるために、SEM及びTEM像を観察した結果、SEM像においてはいずれの試料においても表面状態は未処理シリカゲルと変化はなく、大きな粒子が細孔外表面に生じていないことが確認され、また細孔径500Åのシリカゲルに担持されたマグヘマイト構造酸化鉄のTEM像を図4に示すが、粉末X線による結果とほぼ同様の粒径の酸化鉄微粒子の生成が観察された。

EDTAを細孔内表面に化学的に固定化した磁性吸着剤を調製する方法の概略は以下の通りである。上記

の方法で調製した平均細孔径 150、300、500 及び 800 A の磁性多孔体をベースとして用い、その 0.5g に 10 %-アミノプロピルトリエトキシシランのトルエン溶液 20ml を加え、攪拌しながら還流下で 2 時間加熱し、アミノプロピル基を導入した。このものに EDTA 二無水物 1mmol を加え、更にピリジン 30ml を加えて還流下で 2 時間加熱し、次に 0.5M-炭酸水素ナトリウム水溶液 50ml で処理し、EDTA 修飾磁性多孔体を得た。それぞれの工程により得られた生成物は CHN 元素分析により導入された官能基量を求めた。これらの反応工程を図 5 に、処理による表面修飾の過程を表 1 にそれぞれまとめて示す。EDTA の導入量は細孔径の小さい、表面積の大きな磁性多孔質体で大きく、また、アミノ基 1 個に対する EDTA 二無水物の反応量は細孔径の大きい、表面積の小さな磁性多孔質体で大きく、即ち EDTA 二無水物の反応性が高く、その理由としては細孔の大きなものの方が立体障害が少なく、容易にアミノ基に近づくことができるためと考えられた。かくして得られた EDTA 修飾磁性多孔質体 50mg を金属イオンとしてそれぞれ Cd、Cu 及び Pb イオンを 10ppm 含み、所定の pH に調整された水溶液 25ml 中に加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 2 時間放置し、次に重金属を吸着した EDTA 修飾磁性多孔質体をろ過し、その残液中の金属イオン濃度を測定して金属イオン除去率を調べた。いずれも中性付近の pH で良好に吸着することが判明した。また、処理時間もほぼ 30 分間程度で十分であり、迅速な処理が行えることが判明した。全体的には EDTA 分子 1 個当たり金属イオンは 0.5 ~ 0.8 個程度の割合で配位しており、その際に EDTA は 1 座配位子として配位結合に関与していることが予想されるが、細孔内での反応であるために、均一系の反応と異なっていわゆる立体障害によって全ての EDTA 分子が重金属と配位できないものと考えられた。EDTA 担持磁性吸着剤を再利用するために、重金属を吸着した EDTA 担持磁性吸着剤の再生法を検討した。pH 調整での脱離は脱離後の溶液を再度 pH 調整することにより重金属を沈殿させることができ、極めて有効な方法と考えられ、シリカゲルベースの磁性吸着剤には pH の影響を大きく受ける要因が 2 つあることが予想され、その 1 つはベースのシリカゲルは強アルカリで溶解し、2 つ目としてはシリカゲル細孔内に担持された γ -酸化鉄が強い酸で溶解することにある。即ち、重金属の脱離には強い酸及び強いアルカリの使用が制限される。そこで、有機酸に的を絞って検討を行い、トリクロロ酢酸及びトリフルオロ酢酸を用いて pH を 1~2 程度に変化させて検討したところ、pH 1.5 程度の 1 回の操作で 80% 程度の重金属が回収され、その際の鉄の溶解量は 1% 程度に抑えられたため、実用に供せるレベルにあると考えられる。また、比較的濃厚な EDTA 溶液を用いて逆抽出しても吸着された重金属を脱着させることができた。

活性炭担持磁性吸着剤を調製するために、平均細孔径 150、300、500 及び 800A の磁性多孔体をベースとして用い、この細孔内に活性炭を担持させた。図 6 に活性炭担持磁性吸着剤の調製の概念的なフローチャートを示す。炭素源用重合体としてはフェノール樹脂オリゴマーを用い、これをエタノールに溶解して重合体溶液を調製した。この溶液を磁性多孔体に含浸させ、超音波を 15 分間かけ、余分な重合体溶液を遠心分離後に除去し、真空乾燥器で一夜乾燥して溶媒を除去した後、ボートに移して電気炉中で窒素を通しながら所定の温度で 45 分間炭化させた。炭化した磁性体を室温に冷却した後、ロータリーキルン型電気炉を用い、所定の温度で窒素を流しながら賦活剤として水を HPLC 用ポンプを用いて所定量 (通常 10 μ l/min) 送って 10 分間水蒸気賦活を行った。炭化及び賦活の温度は水蒸気流速、窒素ガス流速及び加熱時間等を一定に保ってそれぞれ 550 $^{\circ}$ C ~ 950 $^{\circ}$ C の範囲で検討した。得られた活性炭担持磁性吸着剤とその活性化前の炭素担持磁性吸着剤の細孔特性は BET 法及び水銀圧入法で行った。メチレンブルーの吸着実験は紫外-可視分光光度計を用いて行い、試料の活性化前後の吸着特性を評価した。吸着実験に用いたメチレンブルー水溶液はメチレンブルー三水和物 20mg を水 1,000mL に溶解して調製し、その 25mL を試料 10mg と混合した。振とう及び遠心分離後、水溶液中の未吸着のメチレンブルーの濃度を分光光度計で測定することにより吸着されたメチレンブルーの量を推定した。水相中からのベンゼンの吸着実験は吸着

後に水相に残存するベンゼンをヘキサンで抽出した後、ガスクロマトグラフ質量分析計でベンゼン濃度を測定することにより行った。その結果、フェノール樹脂オリゴマーは 20%のエタノール溶液を用い、炭化温度は 600℃で、賦活についても 600℃程度で行えば炭素含有量も磁性も低下せずに賦活が行えることを見いだした。炭化や賦活の際には窒素気流中で加熱処理を行っているが、その際の窒素ガス流速は炭化については 130mL/min が最適であり、そして賦活に対しては 100mL/min が最適であった。また、賦活の際の水蒸気流速の影響を検討した結果、流速が高くなるに従って炭素の含有量は若干低下する傾向にあり、また、磁化についても低下した。メチレンブルー吸着を指標とした得られた細孔内活性炭の細孔特性については水蒸気量はそれ程影響を与えず、少量反応に供すれば良いことが分かったため、水の流速は 10 μ L/min の最低量に保持することとした。炭化及び賦活による磁性多孔体の外観について SEM ($\times 1,000$) により観察した結果、賦活前では多孔体表面にフェノール樹脂の炭化に起因されると思われる小さな炭素粒子の存在が認められたが、賦活後にはその粒子が消失していることが分かり、炭素への吸着はすべて細孔内で行われていることが推定された。これらの条件で調製された磁性吸着剤について、600℃での水蒸気による賦活前後の細孔分布について、窒素を用いた BET 法により測定した結果を図 7 に示す。この結果から、賦活前後のパターンは賦活によって細孔分布は全体的に小さい方向へシフトしており、また賦活後のものでは 2nm のあたりに新たな細孔が生じていることが分かった。この微細孔は水蒸気による酸化により炭素が二酸化炭素に転化されて炭素に小さい細孔が形成されたためと考えられる。これによってベンゼン等の分子量の小さい有機化合物を効率よく吸着できる磁性吸着剤を調製することができた。

更に、生化学関係の汚染物質処理を念頭に、グルコースオキシダーゼ (GOD) を例として酵素の固定化法を検討した。平均細孔径 150、300、500 及び 800Å の磁性多孔体をベースとして用い、その 0.5 g に 10%-アミノプロピルトリエトキシシランのトルエン溶液 20ml を加え、攪拌しながら還流下で 2 時間加熱し、アミノプロピル基を導入した。次に、2%-グルタルアルデヒドの 0.1M-リン酸塩緩衝液(pH 7.0) 20 ml を加え、室温で 2 時間放置してグルタルアルデヒド基を導入し、洗浄した後、2mg/ml の GOD を含む 0.03M-リン酸緩衝液 (pH 5.1) 20ml を加え、4℃の冷蔵庫中で時々振り混ぜながら 8 時間酵素の固定化を行った。これを用いて化学発光法により血清や尿中のグルコースの定量を行い、良い結果が得られた。

また、実際の処理工程を想定して 1.7T を有する電磁石を用い、必要に応じて捕集管内に透磁性ステンレス線メッシュを充填した磁気捕集装置をセットアップし、磁性体を捕集・分離することができた。

研究のまとめ

磁性吸着剤のベースとなる磁性多孔体の製造条件を検討し、最適化することによりシリカゲル細孔内に γ -酸化鉄を担持した磁性多孔体を調製することができた。また、重金属処理用の磁性吸着剤を開発するために、磁性多孔質体に EDTA を化学的に固定化し、Cd、Cu、Pb を選んで吸着実験を行った結果、いずれも中性付近の pH で良好に吸着することが判明した。その再生法については、比較的濃厚な EDTA 溶液を用いて逆抽出するか、強い有機酸で pH を調整することにより吸着された重金属を脱着させることができた。有機汚染物質の処理用として、磁性多孔体に炭素源としてフェノール樹脂オリゴマーのエタノール溶液を含浸させ、窒素気流中で炭化し、その後水蒸気により賦活を行って活性炭担持磁性吸着剤を調製することができた。また、1.7T を有する電磁石を用いた磁性吸着剤の磁気分離装置をセットアップした。

なお、本研究の成果をもとに、本公害特研終了後の平成 15 年度に「中小企業支援型研究開発制度(共同研究型)」において「磁性吸着剤の用途開発」なるテーマで本吸着剤の実用化を目指して中小企業と共同研究を行う。

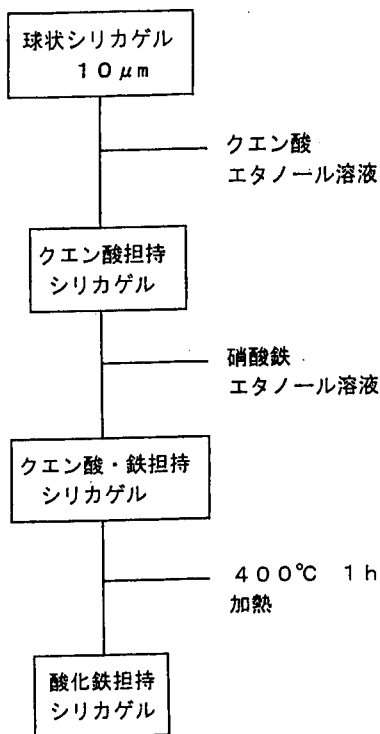


図1 磁性多孔質体の調製方法

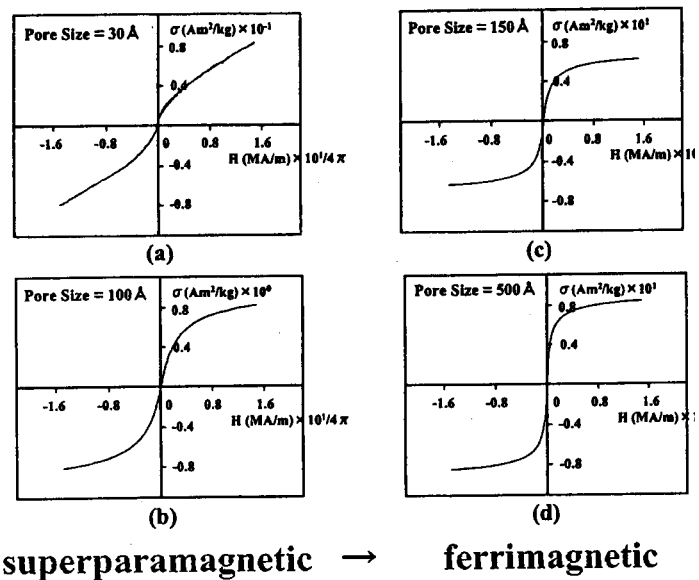


図2 シリカゲル細孔径による VSM 曲線の変化

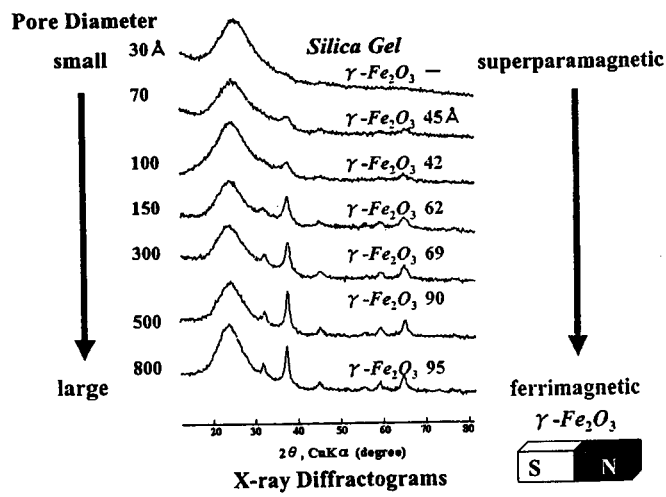


図3 酸化鉄担持シリカゲルの粉末 X 線回折パターン

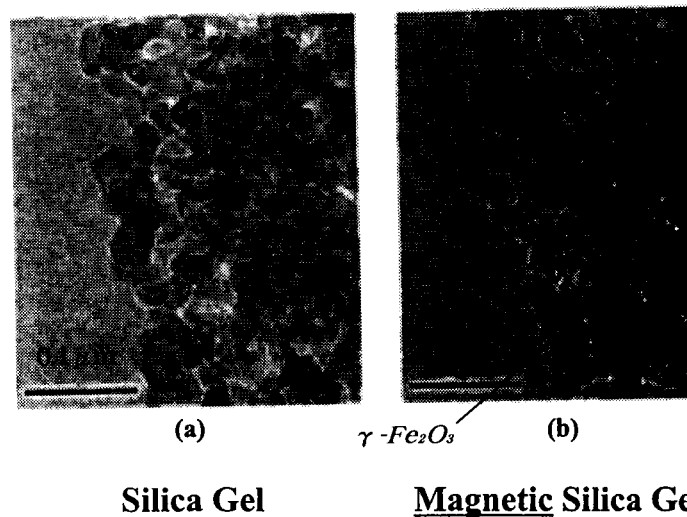


図4 未処理シリカゲルとγ-酸化鉄担持シリカゲルの TEM 像
(a) 未処理 ; (b) γ-酸化鉄担持

表1 EDTA 二無水物による磁性シリカゲルの表面修飾

Non-pore dia. (Å)	150	300	500	800
Sp. sur. area (m ² /g)	112	77	66	38
Pore vol. (ml/g)	1.02	0.88	0.84	0.90
Pore dia. (Å)	204	350	520	835
AP group (mmol/g)	1.066	0.632	0.467	0.209
EDTA group (mmol/g)	0.306	0.197	0.174	0.096
EDTA/AP	0.287	0.312	0.373	0.459

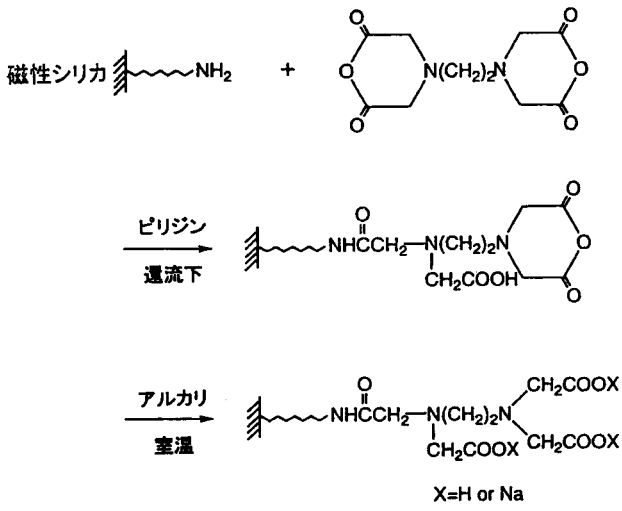


図5 EDTA 修飾磁性吸着剤の製造工程

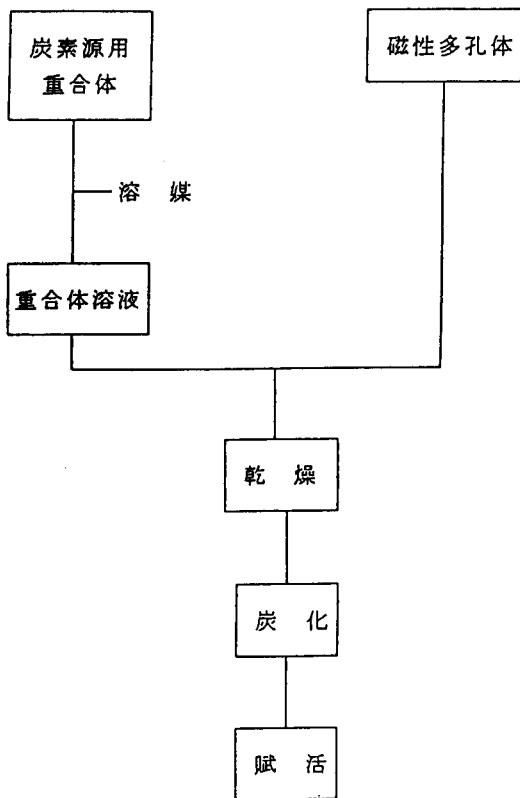


図6 活性炭担持磁性吸着剤の調製方法

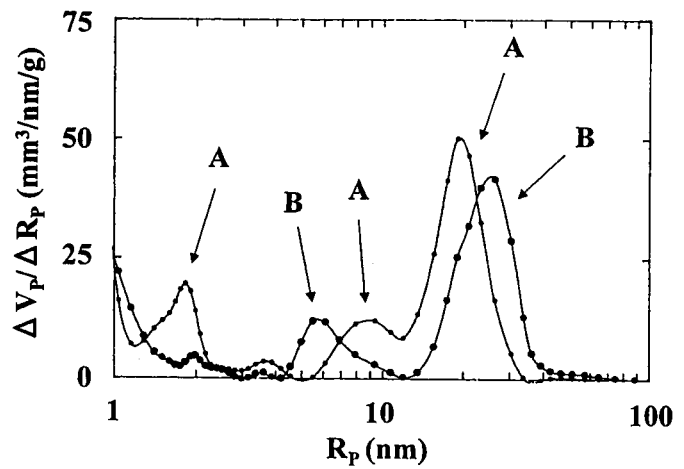


図7 細孔分布曲線 (D-H 法)

A:活性化後 B:活性化前

研究発表

発表題名	掲載法／学会等	発表年月	発表者
(紙上発表) ・ Superparamagnetic behavior of iron oxides supported on porous silica gels	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 239, No. 2	H11.2	飯島、野村、水上、新、水谷
(口頭発表) ・ 磁性吸着剤による有害物質除去技術	技術者交流セミナー／茨城県・(財)茨城県科学技術振興財団	H11.2	野村
・ 磁性吸着剤を利用した排水環境汚染物質の除去・処理技術	凝集剤・重金属捕集剤の活用 法セミナー／技術情報センター	H13.7	野村

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	公告番号	公告期日	登録番号
・ 吸着剤及びそれを用いた有機化合物の吸着分離方法	H14.1	特願 2001-391089		