

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 分子インプリント感温性ゲルを用いた土壌洗浄排水中の重金属類の新規な吸着分離法に関する研究 (K 1 7 3 8)

国庫補助金精算所要額 (円) = 19,769,000 (15 - 17 年度の所要額)

研究期間 (西暦) = 2003 - 2006

研究年度 (西暦) = 2003 - 2005

代表研究者名 = 迫原修治 (広島大学)

共同研究者名 = 後藤健彦 (広島大学)、徳山英昭 (名古屋大学)

研究目的 =

近年、土壌汚染が判明する事例が多発しており、その浄化技術として環境負荷の小さい新規な分離プロセスの開発が期待されている。本研究は、重金属の新規な吸着材である分子インプリント感温性ゲルの合成と、これを用いた土壌洗浄液中の有害重金属の分離プロセスの開発を目的としたものである。この吸着材は、温度変化によって可逆的に体積が膨潤・収縮する感温性ゲルに、重金属との相互作用基を分子インプリント法で付加したものであり、温度スイングによって鑄型重金属の吸着サイトが形成・破壊することで鑄型重金属を選択的に吸・脱着できる。温度スイング操作はプロセス廃熱で行えること、吸着材再生のための薬品等を要しないことから、環境負荷の小さいプロセスの構築が期待できる。

本研究で提案する新規な分離プロセスの構築を目指して、以下に示すような、分離の高速化、吸着材の高機能化およびモジュール化等に関する検討を3年間で行った。

- 1) 銅を鑄型重金属とした分子インプリント微粒子感温性ゲル吸着材の合成 (15 年度)
- 2) ゲル吸着材への銅吸着量の温度依存性および選択吸着性の評価 (15 年度)
- 3) 温度スイングによる吸・脱着平衡および速度の測定と解析 (15 年度)
- 4) 新規なキレートモノマーの開発によるゲル吸着材の吸・脱着性能の向上 (16 年度)
- 5) リン酸配位子を共重合した感温性ポリマー吸着材およびゲル吸着材の開発と吸・脱着メカニズムの検討 (16 年度、17 年度)
- 6) プラズマ開始重合法による分子インプリント感温性ゲルの支持体への複合化と吸・脱着特性の評価 (16 年度、17 年度)

研究方法 =

- 1) 感温性成分の *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) とキレートモノマーの 4-ビニルベンジルエチレンジアミン (VBEDA) の共重合体である NIPA-VBEDA ゲル微粒子を、NIPA

ポリマーの転移温度以上である 50 の水中でアニオン性反応性界面活性剤を用いた乳化重合により合成した。重合の際、銅をモデル重金属としてインプリントを行った。

2) 吸・脱着試験は回分操作で行った。所定量の乾燥ゲル微粒子吸着材および銅水溶液を試験管に仕込み、乾燥ゲルを十分に膨潤させるために転移温度よりも十分に低い 10 で 1 日置いた。その後、試験管を所定温度の恒温振とう槽に移し、1 日後の溶液中の銅濃度をプラズマ発光分光分析によって測定し、物質収支から吸着量を算出した。また、選択吸着実験には銅、ニッケル、マンガンの金属混合溶液を用いた。

3) 吸・脱着平衡および速度の測定・解析には、エタノール中で合成した塊状ゲル吸着材を乾燥し、粉碎・分級したものをを用いた。吸・脱着実験は 2) とほぼ同様の回分操作で行った。なお、温度スイングは 10 と 30 で行った。

4) 新規なキレートモノマーとして、両末端にビニル基をもちネットワークに架橋的に結合するジ-4-ビニルベンジルエチレンジアミン(DVBEDA)を VBEDA と同様のアルキル化反応で合成した。銅をインプリントした NIPA-DVBEDA ゲルを合成し、温度スイングによる吸・脱着特性および選択性を調べた。実験方法は 2) および 3) と同様である。

5) 種々の共重合率からなる NIPA-co-MEP ポリマーおよびゲルをラジカル重合で合成した。ゲル吸着材への銅の吸着特性は 2) および 3) とほぼ同様の方法で調べた。ポリマー吸着材については、水中での転移挙動から共重合の様子を考察すると共に、吸・脱着のメカニズムを MEP の共重合の様子から検討した。なお、吸着実験は所定濃度のポリマー水溶液を所定量透析膜に入れ、これを所定濃度の銅水溶液中に浸すことによって行った。

6) 本研究で作製したプラズマ開始重合装置は、周波数 13.56 MHz の高周波電源、電源出力の反射波を調節するマッチングユニット、銅製の誘導結合コイルおよびガラストラップ型反応器から構成されている。支持体にポリプロピレン (PP) 不織布 (2×2 cm、厚さ 0.82 mm) を用い、種々のプラズマ照射条件および重合条件でゲルの合成を行い、適切な量の分子インプリント感温性ゲルを支持体上に均一に合成できる条件を調べた。さらに、作製した複合化ゲル吸着材の温度スイングによる銅の吸・脱着特性を調べた。

結果と考察 =

1) 生成する NIPA-VBEDA ゲル微粒子吸着材の粒子径はキレートモノマーの VBEDA 濃度に依存し、濃度 0.6 - 3.6 mol/m³ で合成したゲルの粒子径は 0.16 - 0.52 μm であり、VBEDA 濃度の増加に伴い粒子径は増大した。これは反応性界面活性剤の負電荷が Cu-VBEDA 錯体の正電荷に打ち消され、粒子同士が会合しやすくなった結果と考えられる。

2) NIPA-VBEDA ゲル微粒子吸着材への銅吸着量は温度上昇に伴い増加し、30 以上ではほぼ一定となった。この挙動は、ゲルの膨潤径の温度依存性と対応しており、合成時の大きさと同じになる温度で期待通り吸着サイトが再現されると考えられる。また、温度スイングによる吸・脱着が可能であり、インプリントした銅が選択的に吸着された。

3) NIPA-VBEDA ゲルを用いた吸着等温線はラングミュア式で表せることを見いだした。飽和吸着量 S の温度依存性から、10 および 34 では、キレートの VBEDA と銅はそれぞれ 1:1 および 2:1 で配位結合しており、狙い通り温度により吸着サイトが形成・破壊していることが確認された。吸・脱着速度の解析では、吸・脱着速度はゲル相での拡散が律速であり、有効拡散係数で評価すると、その値は脱着の方が約 60 倍大きく、吸着速度に

比べて脱着速度が著しく大きいことが見いだされた。これは、ゲルネットワークの拡がりという物理的影響よりも、吸着サイトの破壊による錯体形成能の低下によると考えられる。

4) NIPA-DVBEDA ゲルは、温度スイングによるほぼ可逆的な吸・脱着を示し、鋳型に用いた銅の選択性も非常に高いことから、NIPA-VBEDA ゲルに比べて吸着性能が著しく向上したといえる。これは、VBEDA の場合は末端に自由度があるのに対して、DVBEDA の場合はネットワークに架橋的に結合させることで末端の自由度を抑制したことで、狙い通り吸着サイトの形成・破壊がより厳密に行えるようになったためと考えられる。

5) NIPA-co-MEP ゲルについても温度スイングによる銅の吸・脱着、すなわち高温で吸着、低温で脱着が可能であった。リン酸基の解離定数から、吸着実験を行った pH 約 5 では一段解離した MEP と銅が 2 : 1 で相互作用していることが示唆された。一方、NIPA-co-MEP ポリマーは低温で吸着、高温で脱着し、ゲルとは逆の温度依存性を示した。これは、高温でのポリマーの収縮の際に MEP 周りの水分子とともに銅イオンを排除するためと考えられる。ただし、このような特性は MEP 共重合率および溶液中の銅濃度に大きく依存した。

6) プラズマ照射条件（出力および照射時間と支持体への NIPA ポリマーのグラフト量の関係）および重合条件（架橋剤濃度、溶媒等）について詳細に調べ、支持体の PP 上に所定量の NIPA-VBEDA ゲルを一様にグラフトできる条件を明らかにした。複合化ゲルへの銅の吸・脱着特性はこれまでの粒子状ゲルとほぼ同様であった。また、吸着量は複合化してもほとんど変わらなかった。なお、NIPA-DVBEDA ゲルは合成できなかった。この点およびゲルの合成にはエタノール水溶液が好ましいことは今後の課題である。

結論 =

本研究では、環境負荷の小さい重金属分離プロセスの開発を目指して、目的重金属を選択的に温度スイングによって吸・脱着できる分子インプリント感温性ゲルの吸着材を合成し、吸・脱着のメカニズムを明らかにすると共に、高性能化に向けてのキレートの開発を行った。さらに、実用化に必須の支持体への複合化をプラズマ開始重合法により可能にした。今後は、実用化に向けて吸着量の増加についての更なる検討が必要と考える。