

第2章 吸着剤の調製

2.1 目的

ペクチン酸に担持させる金属はジルコニウムとした。最近、ジルコニウムとリンの親和性が着目されており吸着材としてはフェライト^{[10][11][12]}、シリカゲル^[13]に担持させたものや活性炭^{[14][15]}に担持させたものが提案されている。

本提案の方法はペクチン酸の官能基であるメチルカルボン酸基にジルコニウムを担持させる方法で、焼成なしに担持できることに特徴をもつ。ここでは

1. リン吸着剤の作製および密度・粒度・沈降速度の測定
2. 作製した吸着剤のジルコニウム含有量の測定をおこなう。

2.1 合成経路

1) 合成の戦略

調製法の概要を **Fig.2.1** に示す。ミカンジュース中のペクチンを水酸化カルシウムでけん化処理することでペクチン酸が得られる。同時に Ca^{2+} で架橋し、分子量を増加させることにより水への溶解度を小さくしている。この粒子を SOJR と称し、その後、酸化塩化ジルコニウム八水和物を加えて Zr(IV) を担持させた粒子を Zr-SOJR と称する。

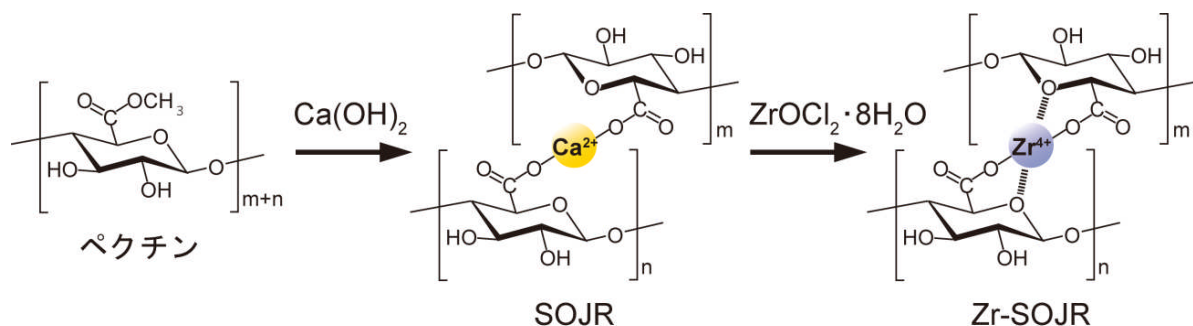


Fig.2.1 吸着剤調製法の概要

2) 吸・脱着機構

Zr(IV)に結合している OH^- が溶液中の H_2PO_4^- 及び HPO_4^{2-} と交換される陰イオン交換, また, Zr(IV)に配位している H_2O が H_3PO_4 と交換される配位子交換によりリン酸を吸着すると考えられる. これらの反応は平衡反応であるため, 逆反応によりリン酸を脱着でき, 吸着剤の再利用が可能である. 吸着剤のリン酸に対する吸着機構 **Fig.2.2** に示す.

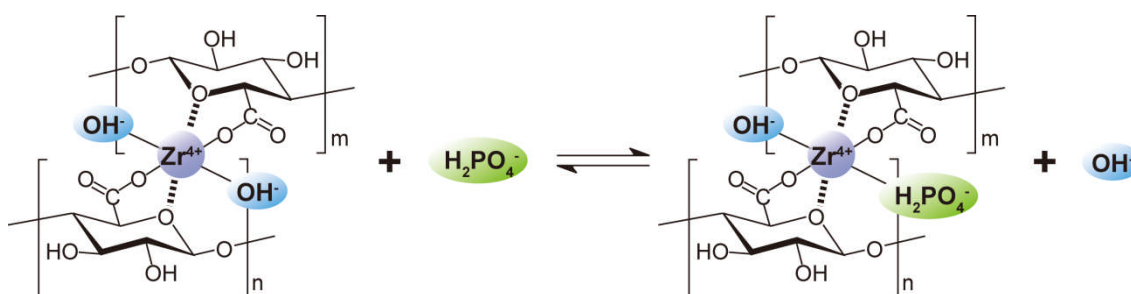


Fig.2.2 Zr 担持 SOJR のリン酸吸着機構

2.2 合成方法

2.2.1 実験室レベル

1) 母剤

凍結したミカンジュースカス約 300 g に蒸留水 800 cm^3 を加え, ミキサーで粉碎した. これに水酸化カルシウム 8.0 g 及び蒸留水 2000 cm^3 を加え, 24 h 攪拌した. 攪拌後ろ過し, ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した. 得られたろ物を 60℃で 100 h 乾燥した後, ミキサー及び乳鉢で粉碎し, ふるいにより粒径を調整した.

2) ジルコニウム担持方法と設定 pH

塩化オキシジルコニウム八水和物を用いて過剰濃度の Zr(IV)溶液を調製し, 先に得られた SOJR 100 g を加え, 24 h 攪拌した (酸性条件下). 攪拌後ろ過し, ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した. 得られたろ物を 60℃で 100 h 乾燥した後, 乳鉢で粉碎し, ふるいにより粒径を調整した.

ジルコニウム(IV)の担持条件を決定するためジルコニウム(IV)吸着の pH 依存性の測定をバッチ法で行った。実験操作を以下に示す。

オキシ塩化ジルコニウム八水和物を蒸留水に加え 2 mM の Zr 溶液とし、pH 調整に 6 M HCl、緩衝液に 0.1 M HEPES を用い pH をそれぞれ 1-6 に調製した。50 cm³ 三角フラスコに SOJR を 25 mg ずつとり、これに Zr 溶液を 15 cm³ 加え 30℃で 24 時間振とうした。振とう後、固体をろ過し、平衡後の pH を測定し、溶液中の Zr(IV)イオン濃度を原子発光分光光度計 (shimadzu-ICPS-8100)により測定した。評価指標の 吸着率 Adsorption(%)の算出方法を示す。

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

ここで、 C_i : Initial concentration (mol/dm³)および C_e : Equilibrium concentration (mol/ dm³)である。

母剤調製の段階で得られた SOJR の収量は 186.4 g で、収率は 58.6%であった。この SOJR による Zr(IV)吸着の pH 依存性を **Fig. 2.3** に示す。吸着率は pH 1-2 付近で高く、pH 3-4 で低くなり、pH 5-6 では 100%となった。pH が 5 より高くなると Zr が沈殿しろ紙上に残ることから、ろ液の Zr 濃度が低下し吸着率が高くなったように見えてしまったと思われる。よって、SOJR への Zr(IV)の担持は pH 1-2 付近が適していると思われる。以上の検討から担持に最適な pH を 1.1 とした。

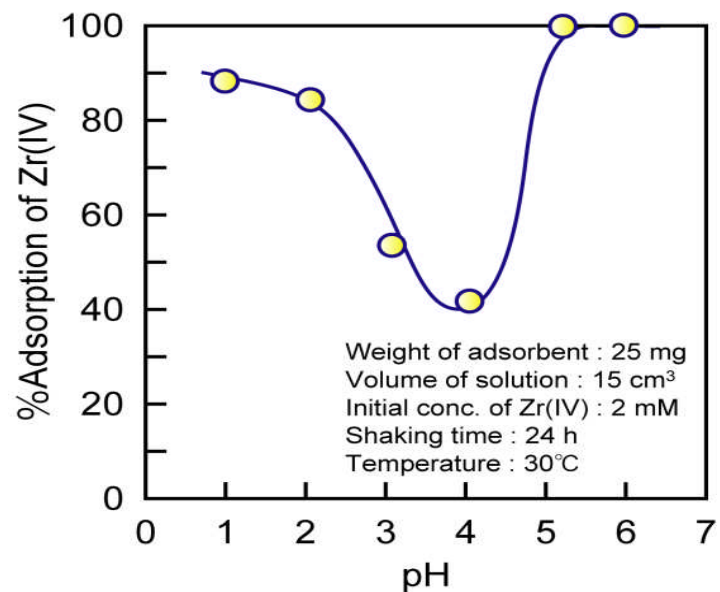


Fig. 2.3 Zr(IV)担持 pH 依存性

得られた吸着剤の外観を **Fig.2.4** および SEM 写真を **Fig.2.5** に示す。



Fig.2.4 吸着剤外観

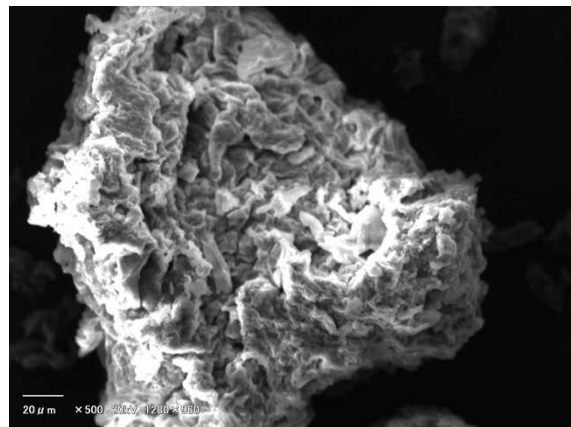


Fig.2.5 SEM 写真

また、同様の操作で Zr-SOJR を調製し粒径をふるいによって 3 段階に調整した。

粒子径 150 μ m 以下の SOJR の Zr の担持量は 1.66 mol/kg であった。市販されている Zr 系吸着剤(Zr-Ferrite)の Zr 担持量は 1.01 mol/kg であり SOJR の方が高い担持量を示した。

またシリカゲルを母剤としたときには約 3mol/kg^[13]とされる。しかしながら、4 章で述べるように

Zr-SOJR の吸着容量はより高い値であった。

2.2.2 大量合成レベル

試験プラントを有する協力会社の大量合成に向けての試作検討で、大量合成には次の点がコストに反映することがわかった。

- ・石灰による加水分解で pH が高くなるが、その後の pH 調整のために加水分解の温度制御が重要である。温度を 30℃以上にすると加水分解の進行により pH が 10.5 から 8.7 まで 9 時間で低下するので、時間を短縮できるとともに、pH 調整の 35%塩酸を加える量を削減できる。一方で 18℃では 24 時間でも 9.6 までにしか下らない。

- ・加水分解で COD の高い廃液がでるので、この処理コストが全体のコストに反映する。

この段階でのコストは 250 円/kg となる。一方でジルコニウムフェライトは制作している会社（武田製薬）に電話調査したところ 1500 円/kg とのことであった。またジルコニウムフェライトは焙焼操作が必要であるのに対して、本吸着剤であるミカンジュースカスゲルやシカゲル、活性炭を母剤とするときには焙焼の必要がないメリットもある。

2.3 吸着材の性状評価

2.3.1 実験方法と材料

| | |---------| | (1)膨潤試験 | |---------|

乾燥状態から膨潤させたときの体積変化量を測定した。

(2) 密度測定

よく乾いたピクノメーターに中栓をして重量を測定した。中栓を抜いたピクノメーターに蒸留水 20℃を入れ、中栓をして重量を測定した。ピクノメーターを乾燥後、吸着剤 100 mg 入れ中栓をして重量を測定し、さらに蒸留水を加え空気抜き後重量を測定した。以下の式より吸着剤の密度 ρ_s (g/cm³) を算出した。

$$\rho_s = \frac{w_2 \rho_1}{w_1 - w_3} \quad (1)$$

ここで、 ρ_1 (g/cm³) は蒸留水の密度、 w_1 (g) , w_2 (g) および w_3 (g) は蒸留水、試料および隙間に入れた蒸留水の重量である。

(3) 粒度分布

吸着剤 50 mg を蒸留水 50 cm³ に加え、24 時間 30℃で振とうした。膨潤後、レーザー回折式粒度分布測定装置(Shimadzu SALD-3100)を用いて吸着剤の粒度分布を測定した。

(4) 沈降速度測定

沈降速度が速ければ吸着剤の分離操作を簡便に行うことができる。そこで、Zr-SOJR の沈降速度を 2 つの方法で測定した。

蒸留水 25 cm³ にふるいによって分けた三段階の粒子径の吸着材 50 mg 混合し、攪拌した。その後、静置し時間毎の濁度を水質分析計(KYORITSU L-9000)で測定した。また、沈降速度を以下の式より算出した。

$$Sh \frac{dT}{dt} = -wTS \quad (3)$$

ここで, S :セルの面積(m^2), h :セルの高さ(m), T :濁度(-), t :時間(s), w :沈降速度(m/s)である.

また, 確認としてストークスの式を用いて沈降速度 v_s (cm/s)を求めた.

$$v_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta} \quad (5)$$

ここで, D_p (cm)は粒径、 ρ_p (g/cm^3)および ρ_f (g/cm^3)は粒子および流体の密度, g (cm/s^2)は重力加速度、 η (g/cm s)は流体の粘度である.

(5) 吸着に及ぼす温度の影響

リン濃度 30 mg/dm^3 pH 7.00 に調整した溶液に Zr-SOJR 25 mg を加え攪拌し, 30°C で 30-24 時間攪拌した. 時間毎にろ過し, リン濃度を ICP 原子発光分光光度計 (Shimadzu-ICPS-8100)で測定した. また, 20°C および 40°C において同様の操作を繰り返した. 比較のため, Zr-Ferrite についても同じ操作で実験を行った.

(6) 膨潤後の吸着剤を用いた平衡到達時間

Zr-SOJR 25 mg を pH 7.00 に調整した蒸留水 5 cm^3 と混合し, 30°C で 24 時間攪拌した. 攪拌後, リン濃度 45 mg/dm^3 ・pH 7.0 の溶液を 10 cm^3 加えさらに 30°C で 10-180 分間攪拌した. 時間毎にろ過し、リン濃度を ICP 原子発光分光光度計 (Shimadzu-ICPS-8100)で測定した.

2.3.2 結果と考察

乾燥状態、 H_2O 膨潤状態および NaOH 膨潤状態の結果を **Fig. 2.6** に示す。 H_2O 膨潤状態で 1.6 倍、 NaOH 膨潤状態で 2.7 倍の膨潤率だった。これはセルロースなどに水和しているためである。 NaOH でさらに膨潤するのは担持している Zr に OH^- が増え、電子反発が大きくなるためである。

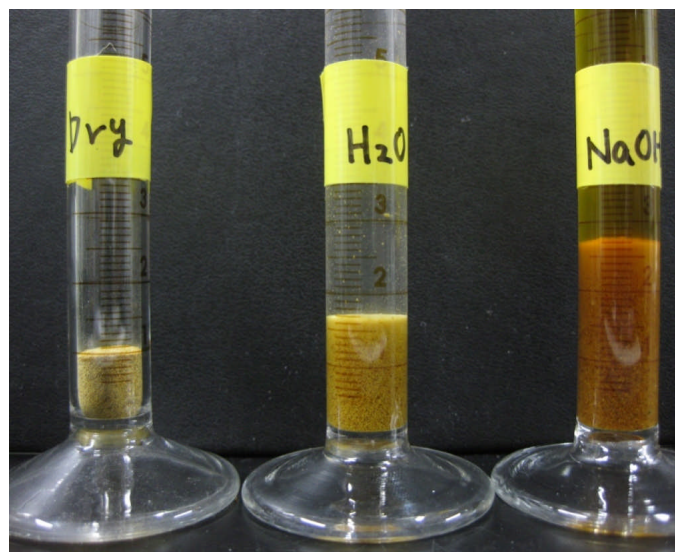


Fig. 2.6 乾燥状態、 H_2O 膨潤状態および NaOH 膨潤状態

それぞれの粒径別の密度および 50%径(メディアン径)と沈降速度を **Table2.1** に示す。粒径が大きいほど密度は小さかった。また粒径が大きい吸着剤は沈降速度が速い結果となった。粒径が大きい吸着剤は沈降速度が速く分離が簡便に行えることがわかった。平衡到達時間の吸着率への温度依存性を **Fig. 2.7** に示す。どの温度でも 20 時間で平衡に達して 20-40℃の範囲において温度の影響は見られなかった膨潤後の吸着の平衡到達時間を **Fig. 2.8** に示す。乾燥状態に比べ、膨潤後は速い平衡到達時間となった。しかし、吸着量が低くなった。今回行った攪拌では吸着剤表面のみの吸着となり細孔内部までリン酸が行きつかなかったためである。

Table 2.1 吸着剤の特性

密度 (g/cm ³)	平均粒子径 (μm)	沈降速度 (cm/s)
1.53	568	9.3
1.67	324	3.8
1.72	106	0.4

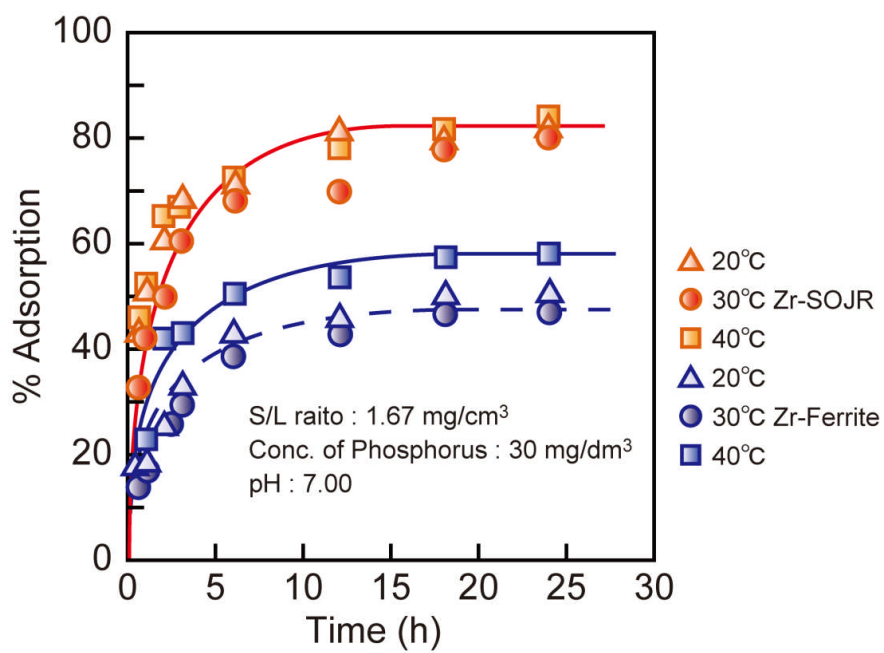


Fig.2.7 吸着に及ぼす温度の影響

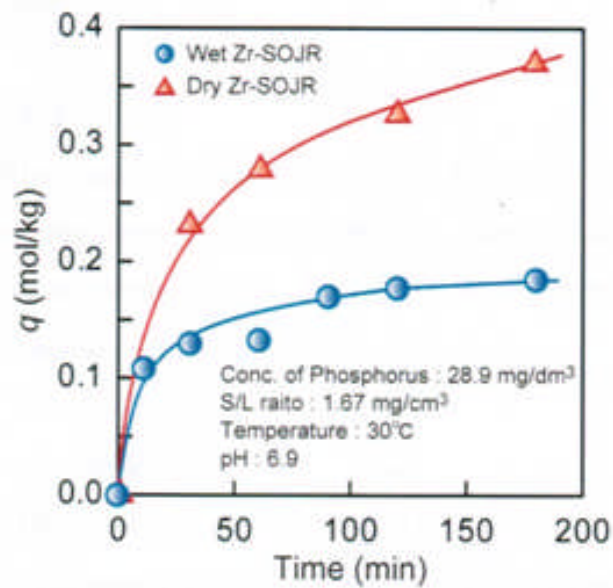


Fig.2.8 乾燥状態の違いによる吸着量の違い

2.4 まとめ

- ・ジルコニウムの担持量は実験と文献によるとシリカゲル>ケン化ミカンジュースカスゲル>フェライトであった。Zr-SOJR の粒子径が 300 μ m以上では沈降速度が速いので連続処理での分離が容易となる。これらの粒子は溶液中で膨潤する。
- ・ケン化したミカンジュース粕にジルコニウムを担持させることにより、リン吸着剤を作製した。
- ・作製した吸着剤のジルコニウム含有量を、ICP発光分析装置により測定したところ、吸着剤 1 g あたり約 64mg (1.66mol) であった