

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360337

研究課題名(和文) 磁気化フェライトバルーンポリマー複合凝集沈殿処剤による革新的水処理プロセス

研究課題名(英文) Revolutionary water treatment process including with Ferrite balloon polymer composite fluctuants

研究代表者

小林 高臣 (Kobayashi, Takaomi)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：90225516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フェライトバルーンタイプの有機-無機ハイブリッド凝集沈殿処理剤を提案し、特に磁気吸着性を有するバルーン状のフェライトやナノサイズ酸化鉄を核とし、それに生体ポリマーをグラフトした複合体を凝集剤として磁石による回収を視野に入れた次世代の環境浄化システム開発を実施した。複合化するキトサンやアルギン酸などの水溶性バイオ高分子とナノサイズの酸化鉄を複合化した凝集沈殿処理剤を調製に成功した。磁気を活用した磁石による新規機能性発現でき、プルシアンブルーを用いたセシウム分離に磁気法が有効である事がわかった。またイオンインプリント技術を凝集剤に導入した新規材料の開発についても検討を行った。

研究成果の概要(英文)：In this project, magnet fluctuants composited with Ferrite balloon or nano sized ferrioxide and biopolyelectrolytes, Chitosan or Alginic acid were prepared and then the characters were examined after poly aluminum oxide was added to the composites. The composited fluctuant in nano iron oxide and alginic acid made good results to separate organic dye in the coagulation experiments. Also the cesium adsorption ability was enhanced when coagulation process was carried out using Prussian blue and the magnetic fluctuant. Moreover, imprinted technology was applied for introducing recognicity of heavy metal ions to the fluctuant.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：水処理 凝集剤 フェライトバルーン 複合化 ナノ鉄 アルギン酸 キトサン プルシアンブルー

1. 研究開始当初の背景

理剤を提案し、これを利用し水環境浄化の革新的技術開発を展開することにある。すなわち、地球環境保全は、我々、人類全ての使命であり、これを効率よく遂行する技術開発は急務である。凝集剤は、無機系では硫酸アルミナ、有機系では水溶性ポリマーが、既に実用されており、これらの研究・実用例は極めて多い。しかし、除去物を凝集吸着後の処理水からの使用済み凝集剤の回収には濾過等のプロセスに頼らざるを得ないのが現状であり、廃棄濾紙など二次的産廃も次世代のエコプロセスの観点から好ましいものではない。本研究では、バルーン状のフェライトを核とし、それに生体ポリマーをグラフトした複合体を環境浄化用凝集剤として活用する事を提案し、磁性特性を利用し、磁石による回収を視野に入れた次世代の環境浄化システム開発を実施する。

本提案で、電解質ポリマーとフェライトバルーンを複合化したフェライトバルーン凝集沈殿処理剤を提案し、これを利用した新規高度化水処理システムの開発を目指す。この凝集沈殿処理剤は、表面積の大きなフェライトバルーンを核とし、その表面に高分子電解質を共有結合により導入したこれまでに無い凝集沈殿処理剤である。従って研究期間内に下記の1)～5)について検討する。1) フェライトバルーンとキトサン、アルギン酸等のバイオポリマーの複合化凝集沈殿処理剤の開発。

2) フェライトバルーン表面に水溶性ビニルモノマーをグラフトと重合した複合化凝集沈殿処理剤の開発。

3) 重金属インプリントフェライトバルーンを用いた複合化凝集沈殿処理剤の開発。

4) 上記1-3)の複合化凝集沈殿処理剤の特性評価

5) 凝集沈殿処理後の磁石による回収プロセス開発

2. 研究の目的

本研究の目的は、フェライトバルーンを複合化した凝集沈殿処理剤を調製し、これを利用した新規高度化水処理システムの開発を目指す他、ナノサイズの酸化鉄微粉末を用いても同様に検討する。また重金属インプリント粉体に磁石応答性を持たせた凝集吸着剤も新規に検討する。これらの凝集沈殿処理剤は、表面積の大きなフェライトバルーンを核とし、その表面に高分子電解質を共有結合により導入したこれまでに無い凝集沈殿処理剤であり、磁気を活用した磁石による新規機能性発現を期待し、検討する。本提案で、電解質ポリマーとフェライトバルーンを複合化したフェライトバルーン凝集沈殿処理剤を提案し、これを利用した新規高度化水処理システムの開発を目指す。この凝集沈殿処理剤は、表面積の大きなフェライトバルーンを核とし、その表面に高分子電解質を共有結合に

より導入したこれまでに無い凝集沈殿処理剤である。従って研究期間内に下記の1)～5)について検討する。1) フェライトバルーンとキトサン、アルギン酸等のバイオポリマーの複合化凝集沈殿処理剤の開発。

2) フェライトバルーン表面に水溶性ビニルモノマーをグラフトと重合した複合化凝集沈殿処理剤の開発。

3) 重金属インプリントフェライトバルーンを用いた複合化凝集沈殿処理剤の開発。

4) 上記1-3)の複合化凝集沈殿処理剤の特性評価

5) 凝集沈殿処理後の磁石による回収プロセス開発

3. 研究の方法

研究計画・方法の具体的研究分担は、研究分担者の于海峰特任講師(長岡技術科学大学)との連携体制で実施し、研究協力者である(株)カサイの大城優氏が参加する。于氏は、H23年度に中国に帰国し、研究協力者から外れる形で研究を継続した。具体的には、フェライトバルーン複合体の電磁吸着特性について検討し、主に、磁石を組み込んだフロク廃液から使用済みフェライトバルーン複合体を回収するプロセスについて検討を行う。これらの研究分担者ならびに研究協力者の研究の総括は小林が行ない、これらの結果に加えて、フェライトバルーンの合成、ならびにバイオポリマー層を表面にグラフトした複合化凝集沈殿処理剤を開発し、その処理特性評価並びに磁気による回収プロセスを組み込んだ廃液処理システムの開発を行った。加えて、後段処理プロセスを必要としない、高度化処理システムをフェライトバルーン複合体により成し得るために、分子インプリント化した重金属吸着特性の高いフェライトバルーンもしくは、グラフトポリマー化により、次世代高機能化沈殿処理剤へと展開した。

さらに、アルギン酸、キトサン等のバイオポリマーを利用したフェライトバルーン複合化凝集沈殿処理剤を作製し、これを利用した水処理特性改善を行なう。また、フェライトバルーン表面にイオン性モノマーをグラフト化したフェライトバルーンの複合化を更に行うとともに、重金属である銅やコバルト等をインプリントしたフェライトバルーンを作製し、さらにポリマーを複合化した凝集沈殿処理剤を開発する。これらの水処理高度化性能を評価するとともに、生じたフロクを磁石により回収する技術についても展開し、これらによる新規水処理の高度化技術を確立する

4. 研究成果

本研究では、フェライトバルーンタイプの有機-無機ハイブリッド凝集沈殿処理剤を提案し、これを利用し水環境浄化の革新的技術開発を展開してきた。特に磁気吸着性を有する

バルーン状のフェライトを核とし、それに生体ポリマーをグラフトした複合体を環境浄化用凝集剤として活用する事を提案し、磁性特性を利用し、磁石による回収を視野に入れた次世代の環境浄化システム開発を実施した。さらに、これに複合化するキトサンやアルギン酸などの水溶性バイオ高分子とナノサイズの酸化鉄を複合化した凝集沈殿処理剤を調製し、これを利用した新規高度化水処理システムの開発を目指した。結果としてフェライトバルーンに比べてナノサイズ酸化鉄とアルギン酸をポリアルミニウムと複合させた凝集剤が、磁気的分離に有効である事が確認できた。また水処理用の分離膜内にナノサイズ酸化鉄を複合化した分離膜を製作し、磁気を活用した磁石による新規機能性発現を期待して、検討を行った。さらに、プルシアンブルーによりセシウムを吸着させた系にこの凝集剤を適応した所、高効率でセシウムを除去できる事が判明した。重金属を効率よく除去するためインプリント技術を適応した凝集剤も開発できた。特に、包摂作用があるカリクスアレンが持つ3次元的空間を活用したインプリント技術を開発できた。その結果、ナノ鉄-アルギン酸系の複合化が担体として優れている事がわかり、研究成果の公表の準備を現在行っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5件)

- 1) Cesium Adsorbent Geopolymer Foams Based on Silica from Rice Husk and Metakaolin, Lopez, Francisco; Sugita, Satoshi; Kobayashi, Takaomi, Chemistry Letters, 43(1), 128-130(2014). 査読あり
- 2) Molecularly Imprinted Polymer Particles Having coordinated Hydrogen bonding in Covalent-Imprinting for Efficient Recognition towards Vanillin, Nor Nadiah Mohamad Yusof, Eri Tanioka, Takaomi Kobayashi, Separation and Purification Technology, 122, 341-349 (2014). 査読あり
- 3) Predominant Hosting Lead (II) in Ternary Mixtures of Heavy Metal Ions by a Novel of Diethylaminomethyl-Calix[4] Resorcinarene, Nor Nadiah Mohamad Yusof, Yasuaki Kikuchi, Takaomi Kobayashi, International Journal of Environmental Science and Technology, 11(4), 1063-1072 (2014). 査読あり
- 4) Ionic Imprinted Calix[4]resorcinarene Host for Pb (II) Adsorbent Using Diallylaminomethyl-calix[4]resorcinarene Copolymer Mohamad Yusof Nor Nadiah, Yasuaki Kikuchi, Takaomi Kobayashi, Chemistry Letters,

42(10),1119-1121(2013). 査読あり
5) Facile Syntheses of Conjugated Polyaminoanthracenes by Chemical Oxidation Polymerization for Sensitive Fluorometric Detection of Heavy Metal Ions Kun Wang, Motohiro Tagaya, Shijun Zheng, Takaomi Kobayashi, Chemistry Letters, 42(4),427-429 (2013). 査読あり

〔学会発表〕(計 6件)

- 1) Masaru Ohshiro, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, Using Hydrotalcite- cerium adsorbents to boron for waste water treatment, Joint Seminar For USM-NUT Research Collaboration, October 21st-22nd, 2013 (Bilik Almanda, Perpustakaan, Hamzah Sendut, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia. 011.
- 2) 清水猛, 大城優, 小林高臣, リモナイトCA複合膜のリン酸イオンに対する吸着性能の評価、2013年支部合同新潟地方大会(第62回高分子学会北陸支部研究発表会)
- 3) 中本昂太郎, 小林高臣, 重金属吸着挙動を持つゼオライト-ポリマー複合繊維、2013年支部合同新潟地方大会(第62回高分子学会北陸支部研究発表会)
- 4) Selective Removal of Lead Ion from Mixed Heavy Metal Waters by Using Zeolite - Polymer Composite Fiber " Kohtaroh Nakamoto, Ayaya Mikazuki, Masaru Ohshiro, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, The 2nd International GIGAKU Conference in Nagaoka, June 23, 2013 (Nagaoka)
- 5) 産学連携による環境浄化技術の開発, 小林高臣, 平成 25 年日本化学会関東支部新潟地域懇談会(基調講演) 長岡技術科学大学、平成 25 年 7 月 16 日
- 6) Masaru Ohshiro, Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, Using Hydrotalcite -cerium adsorbents to boron for waste water treatment, Joint Seminar For USM-NUT Research Collaboration, October 21st-22nd, 2013 (Bilik Almanda, Perpustakaan, Hamzah Sendut, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia. 011.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 環境中の有害物質の吸着剤及びその製造方法
発明者: 羽切正英、内田修司、小林高臣、大城優

権利者：(株)カサイ
種類：特許出願抄録
番号：特願 2013-089699
出願年月日：H25 年 4 月 22 日
国内外の別： 国

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
[HTTP://:WWW.MST.NAGAOKAUT.AC.JP](http://www.mst.nagaokaut.ac.jp)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 高臣 (KOBAYASHI Takaomi)
長岡技術科学大学・工学部・教授
研究者番号：90225516

(2) 研究分担者

于 海峰 (YU Haifeng)
長岡技術科学大学・工学部・特任助教
研究者番号：
70509744

(3) 連携研究者

()

研究者番号：