

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 22 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420533

研究課題名(和文)官能基装飾磁性活性炭と高勾配磁気分離による新浄水処理技術の開発

研究課題名(英文)New water purification and resource recovery system by high gradient magnetic separation and functionalized magnetic adsorbents

研究代表者

三浦 大介(Miura, Osuke)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：50281241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：水環境中の有害物質除去と有価資源回収を目的に籾殻磁性活性炭、磁性ゼオライトと高勾配磁気分離を使った新しい水処理システムの開発を行なった。籾殻磁性活性炭は賦活処理と坦磁処理によりメソ孔とマグネタイトが導入され、難分解性有機物のフミン酸の有効除去や有害重金属イオンの吸着特性に優れた性能を有する。0.5Tの永久磁石を使った新型の磁性線フィルタードラム式高勾配磁気分離実験により、低コストで高性能な水処理システムの可能性を示した。共沈法により作製した磁性ゼオライトは、アンモニアイオンや有価資源のストロンチウムやリチウムに対する吸着特性に優れ、Naイオンとのイオン交換により簡単に脱離、再使用が可能である。

研究成果の概要(英文)：We have developed a high gradient magnetic separation system (HGMS) utilizing a rice hull magnetic activated carbon (RH-MAC) and a magnetic zeolite (MZL) as magnetic adsorbents to remove various hazardous materials and to recover valuable resource from water environment. RH-MAC has a lot of mesopores and nano-size magnetite inside. It adsorbed humic acid as a persistent organic material effectively. Furthermore it adsorbed hazardous metals of Pb, As, Hg and Cd effectively. We developed the new magnetic wire filtering system rounded on a 0.5 T permanent magnet drum. Therefore 99.4% of RH-MAC in the 100 mg/L slurry was captured in the magnetic filter at a flow rate of 230 mL/min. MZL was synthesized by the coprecipitation process using fly ash, sodium hydroxide and ferric chloride solution. It absorbed ammonia nitrogen and Sr, Rb and Li ions for recovery resource, effectively The adsorbed materials were able to be easily released due to the ion exchange of Na⁺ in NaCl solution.

研究分野：超伝導応用

キーワード：磁気分離 磁性吸着剤 有害物質除去 有価資源回収

1. 研究開始当初の背景

近年、地球規模の人口増加や新興国等の急激な経済成長に伴う様々な問題が起きているが、特に水環境は悪化の一途を辿り、効果的な水質浄化による水資源の確保は最重要課題である。一方、資源枯渇問題も喫緊の課題として認識されている。我々はこれらの課題を解決する為に磁性吸着剤と磁気分離による磁気力を使った新しい浄水処理と有価資源回収法を提案している。

水問題は発展途上国を中心に、特に経済発展の著しい東南アジア諸国において顕在化しており、その上水インフラの普及率は低く、安全な生活用水の確保が困難な状況にある。ところで世界のもみ殻発生量は毎年約1.6億tにもなり、そのうちの9割以上がアジア地域で発生しているが、現状ではその多くが廃棄されている。そこで、もみ殻を現地調達可能かつ持続的な炭素材料とみなし、これを原料としたもみ殻磁性活性炭を作製し、水中の有害物質を吸着除去させ、飲料水を確保することを考案した。一方、途上国や新興国の急激な産業発達に伴う資源不足も世界的な問題となっている。特に付加価値が高く幅広い分野で用いられるレアメタルは、将来に渡っての供給が不安視されており、その再資源化も重要な課題の一つとなっている。

2. 研究の目的

以上の状況を鑑みて、本研究ではもみ殻に担磁処理と熱賦活処理によりメソ孔と強磁性体であるマグネタイトを生成させたもみ殻磁性活性炭(RH-MAC = Rice Hull Magnetic Activated Carbon)を新規開発し、水中からの有害物質の吸着除去及び効率的な磁気分離処理を検討した。さらに有価資源回収に関しては無機系の吸着材であるゼオライトに着目し、これに磁性を付加した磁性ゼオライトを新たに開発し、水環境からのレアース等の有価資源回収の試みに着手した。

3. 研究の方法

(1) RH-MAC の作製

もみ殻を硝酸鉄水溶液に含浸させた後、窒素ガス及び二酸化炭素ガスによる熱賦活処理を行い、内部にメソ孔と数十ナノサイズのマグネタイト(Fe_3O_4)を均一生成させることで、難分解性有機系高分子への吸着性能と強い磁化を持つ磁性活性炭を作製した。その磁化は硝酸鉄水溶液の濃度にほぼ比例し、0.5 Tの磁界中で最大 $20.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ に達した。また、RH-MACの吸着能力活性化のために粒径 $10 \mu\text{m}$ 程度に微粉末化した。

(2) 磁性ゼオライトの作製

廃棄物であるフライアッシュを主原料にして環境・コスト面共に配慮した、 $Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$ を塩化鉄溶液と共に熱攪拌し、共沈法により磁性ゼオライトを作製した。さらに結晶性を改善するために高

圧ペレット化+アニール処理を施し、結晶化度を高め、物理的安定性を向上させることで粒子強度の増加を試みた。

(3) RH-MAC の吸着能の評価

環境水中には多くの難分解性有機物や有害物質が含まれているが、これらの代表例としてフミン酸(トリハロメタン前駆体)、鉛、ヒ素、水銀、カドミウムに着目し、RH-MACの吸着能力を調査した。実験方法はバッチ法により行い、50 ppmの各溶液に対してRH-MACを500 mg/Lの割合で投入し、24時間十分に攪拌吸着させた。実験後の溶液中の残留物質濃度を分光光度計またはICP-OESにより測定した。実験結果をFig. 1に示す。RH-MACは各物質に対して有効な吸着能力を持つことが判明した。また、フミン酸、鉛、ヒ素、水銀の吸着量は其々RH-MACの磁化とトレードオフの関係にあり、カドミウムの吸着量はRH-MACの磁化に対する依存度は小さいことがわかった。ラングミュア解析により得られたRH-MAC単位質量あたりの最大吸着量は、フミン酸、鉛、ヒ素、水銀、カドミウムにおいて、それぞれ 36.5 mg/g 、 2.19 mg/g 、 2.61 mg/g 、 22.0 mg/g 、 1.67 mg/g と非常に大きな値を示した。

(4) MZLの吸着性能評価

今回作製したMZLの結晶構造内部には Na^+ が埋め込まれているが、ゼオライトの特徴として、陽イオン交換により周りの有害物質や有価イオンを吸着できる特徴を備えている。この特徴を利用することで、選択的吸着が可能になる。今回の吸着質対象は、水質浄化においてはアンモニア態窒素(NH_4^+)であり、有価資源においては経済的価値の高いストロンチウム(Sr^{2+})、ルビジウム(Rb^+)、リチウ

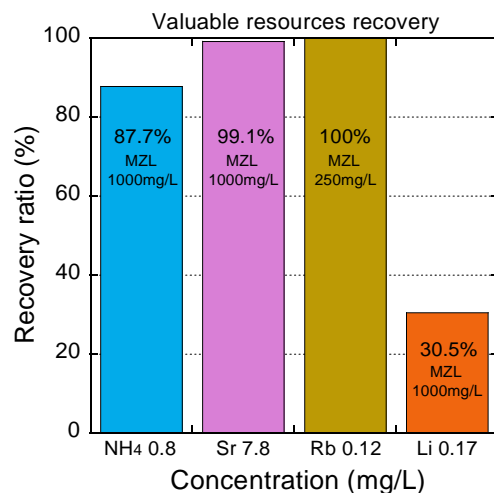


Fig.1 吸着量と再生率

ム(Li^+)の回収を行った。いずれも水中にイオンとして溶け込んだ状態で、工場排水や海水と同程度の含有濃度での吸着実験を試みた。 NH_4^+ はMZL投入量1000 mg/Lで87.7%の

NH₄⁺吸着率を達成した。この値は、NH₄⁺の濃度は工場排水濃度である 0.8 mg/L として吸着実験を行ったことから、水質基準 0.1 mg/L 以下を満たす。また、吸着等温線測定より、飽和吸着量 19.69 mg/g-MZL と高い値を示した。

有価資源においては、海水濃度に基づき吸着実験を行った。その結果、Sr²⁺において初期濃度 7.8 mg/L に対し 1000 mg/L で 99.1% の吸着率を、Rb⁺において初期濃度 0.12 mg/L に対し 250 mg/L でほぼ 100% の高い吸着率を達成した。また、Li⁺においても初期濃度 0.17 mg/L に対し 1000 mg/L で 30.5% の吸着率を得た。さらに、Sr²⁺及びRb⁺の飽和吸着量については、20.1 mg/g-MZL と 65.8 mg/g-MZL を示し、共に優れた吸着性能を確認できた。

(5) 資源回収と再生実験

吸着実験で使用された MZL は、十分な濃度の NaCl 溶液中に投入攪拌することでイオン交換により容易に再生することができる。NH₄⁺ と Rb⁺ を代表例とした再生実験では 1 回目の吸着除去率の半減期まで実験を行ったところ、10 回までの再生を行うことができた。

(6) 磁気分離シミュレーション

吸着剤の回収には磁気分離法を用いた。磁場空間内の流体中における、磁性粒子にかかる磁気力 F_m 、抗力 F_d は次のようになる。

$$F_m = V_p \cdot \mu_0 \cdot M \cdot \text{grad}H \quad (1)$$

$$F_d = 6 \pi \eta r_p (v_f - v_p) \quad (2)$$

ここで、 V_p は磁性粒子の体積、 μ_0 は真空の透磁率、 M は磁性粒子の有効磁化、 $\text{grad}H$ は磁界勾配、 η は水の粘性係数、 v_f は流体速度、 v_p は粒子速度である。これらを元にして、有限要素法(FEM)ベースの汎用物理シミュレーションソフトウェア COMSOL Multiphysics ver. 5.1 を用いて磁界、流速、及び粒子追跡の解析を行った。

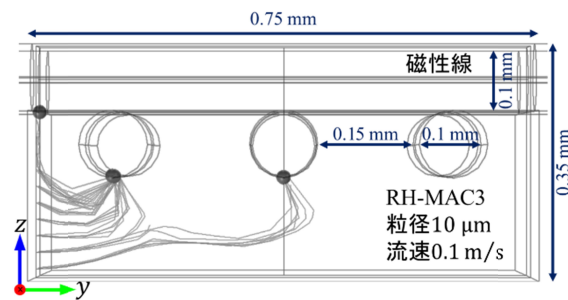


Fig. 2 3D 解析モデルの粒子追跡の結果例

Fig. 2は粒子追跡のシミュレーション結果である。z 軸負方向に 0.5 T の永久磁石付近と同様の磁界を発生させた空間に、線径 100 μm の SUS430 磁性細線を配置した。さらに y 軸正方向に 0.1 m/s の初期流速を印加した。ここに粒径 10 μm の RH-MAC3 を流したときの軌跡である。

同様にして、磁性線の有無、磁性粒子の磁化(RH-MAC1 - 3)及び粒径(4, 10 μm)、流速

(0.1, 0.5 m/s)を変えたときの、解析範囲における磁性粒子の最大捕捉可能範囲を Fig. 3 に示す。磁性線フィルタを用いることで効率的に回収でき、このとき粒径 10 μm の RH-MAC3 は流路高さ 0.3 mm、流速 0.1 m/s でほぼ確実に分離回収できると解析された。

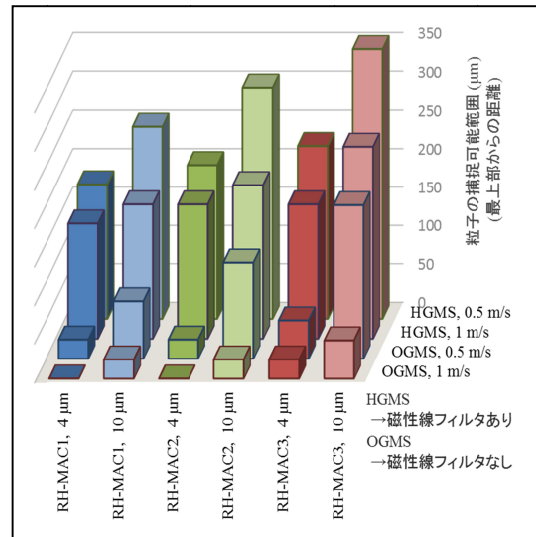


Fig. 3 磁性粒子の最大捕捉可能範囲

(7) 磁気分離による RH-MAC の固液分離

RH-MAC の被磁気分離性能を、新たに作製した永久磁石を用いたロータリー式高勾配磁気分離(HGMS = High Gradient Magnetic Separation)装置による実験で評価した。

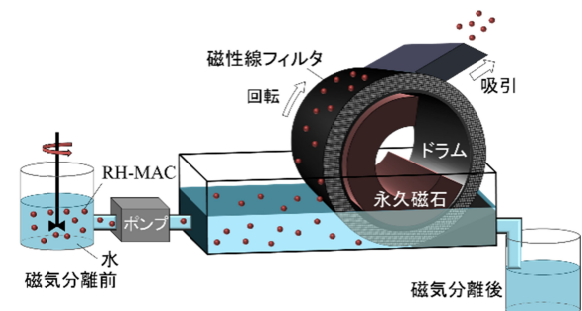


Fig. 4 回転ドラム型高勾配磁気分離装置の概略図

Fig. 4はその実験装置の概略図である。線径 100 μm、目開き 150 μm の SUS430 磁性線フィルタを、0.5 T のマグネットドラムに巻いた。また、流路幅は 85 mm であり、流路高さはシミュレーション結果から 0.3 mm とした。この装置に 100 mg/L の RH-MAC 試料水 2 L を流速可変のポンプで送り込み、排水中に残留した RH-MAC の量を電子天秤にて測定し、回収率を算出した。Fig. 5 に実験結果を示す。マグネットドラムに磁性線フィルタを用いることで回収率が向上し、また磁化が高い RH-MAC ほど回収率が高かった。RH-MAC3 において、流量 230 mL/min. で磁性線フィルタを用いたときに、試料水 2L 中 99.4% の回収率を達成した。また、この結果は磁気分離シミュ

レーションの結果に対して半定量的に一致することが確認された。

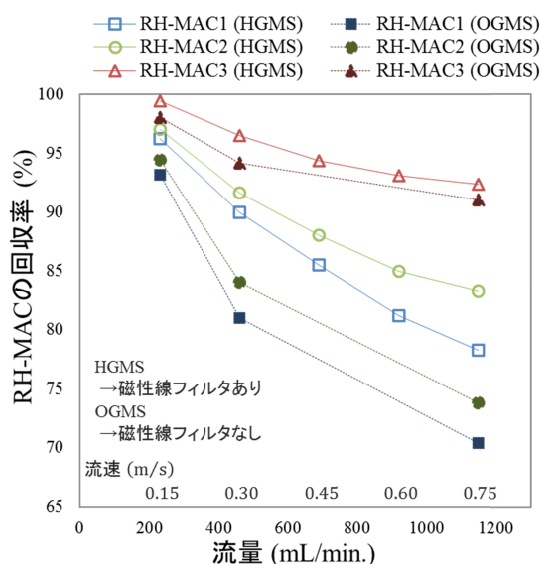


Fig. 5 流量による RH-MAC の回収率の変化

4. 研究成果

(1) 浄水処理システムの検討

吸着実験及び磁気分離実験の結果から，RH-MAC と HGMS を組み合わせた新たな浄水処理システムの仕様を検討した。永久磁石を用いた磁気分離システムでは，上水インフラが未整備の地域や被災地などでの最低限の飲料水確保を目的とした。人間 1 人 1 日あたりの必要飲料水量は 3 L であり，100 人分を目安に 300 L/day の処理を想定した。計算の結果、この処理量は実験で使用した磁気分離装置 1 台での運用が可能であり，このときに必要な RH-MAC は 300 g/day である。本システムでは，サテライト型の使用を見据えた一般的な軽トラックの荷台に収まる規模で，1900 人分の飲料水を確保できると算出された。

(2) 吸着特性と磁気分離特性の纏め

もみ殻から作製した磁性活性炭 (RH-MAC) は，フミン酸，鉛，ヒ素，水銀，カドミウムに対して有効な吸着性能を持つことがわかった。また，COMSOL Multiphysics を用いて RH-MAC の磁気分離による回収に関する 3D シミュレーションを行い，この解析結果を元にして新たに作製した永久磁石を用いたマグネットドラムによる高勾配磁気分離 (HGMS) 実験を行い，99.4% の高い回収率を達成した。これらの結果から，RH-MAC は磁性吸着剤として十分に使用できると考えられ，磁気分離による浄水処理システムの検討を行い，実装置により 1 日 300 L の浄水処理が可能であることが判った。以上から，RH-MAC と磁気分離による新浄水処理システムの実現可能性が示された。

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)

(1) Tatsuki Anzai, Osuke.Miura et al, "Removal of persistent organic matter in water by rice hull magnetic activated carbon and magnetic separation" Magnet Technology (MT24), IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume 26, Issue 4, Article number 3700104 4pages (2016). (査読有)

(2) Tsuyoshi Sugawara, Osuke.Miura, "Removal of ammonia nitrogen in raw water by magnetic zeolite and high gradient magnetic separation", Magnet Technology (MT)24, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume 26, Issue 4, Article number 7395296 4pages (2016). (査読有)

(3) Yuya Matsuura, Osuke.Miura, "Fundamental study for resource recovery from urban mine by Magneto Archimedes Effect", Magnet Technology (MT)24, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume 26, Issue 4, June 2016, Article number 7452372 4pages (2016). (査読有)

(5) O.Miura, and S. Tachibana, "Mercury Removal from Solution by High Gradient Magnetic Separation with Functional Group Modified Magnetic Activated Carbon" to IEEE Transactions on Applied Superconductivity (Volume: 24, Issue: 3, June 2014) Article number: 3700904 4pages (2014). (査読有)

(6) T. Ogata and O.Miura, "Removal of humic substances and ammonia nitrogen in water by superconducting magnetic separation and magnetic activated carbon" IEEE Transactions on Applied Superconductivity 24(3):1-4 • June 2014 DOI: 10.1109/TASC.2013.2290280 4pages. (査読有)

(7) 三浦大介 (分担執筆)「排水汚水処理技術集成 Vol.2」, NTS 出版, 2014, pp277-298, 総ページ数 397

(8)O. Miura "Water purification and resource recovery by high gradient magnetic separation with magnetic adsorbents" The 11th International Conference on Ferrites (ICF 11) 4/15-19, 2013 Okinawa Japan (招待講演)

(9) 三浦大介 (分担執筆)「水銀に関する水俣条約と最新対策・技術」, シーエムシー出版, 2013, pp132-142, 総ページ数 301

〔雑誌論文〕(計 6 件)

〔学会発表〕(計 10 件)

〔図書〕(計 2 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：磁性活性炭の製造方法

発明者：三浦大介

権利者：

種類：

番号：特願 2015 - 154602 公開番号
2017-31025

出願年月日：平成 27 年 8 月 4 日

国内外の別：国内

6．研究組織

(1)研究代表者

三浦 大介 (Miura Osuke)

首都大学東京・理工学研究科・教授

研究者番号：50281241