

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560650

研究課題名(和文) 磁性活性炭を使った磁気分離による新しい浄水処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of new water purification system by magnetic separation with magnetic activated carbon

研究代表者

三浦 大介 (Miura, Osuke)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：50281241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：新たな浄水処理法として磁性吸着剤と高勾配磁気分離による処理技術の検討、及びシステムの提案を行った。除去物質はフミン酸、アンモニア態窒素、かび臭原因物質であり、磁性吸着剤として磁性メソポーラス活性炭、酸化磁性活性炭及び磁性ゼオライトを開発し、その吸着性能と磁気分離性能の向上を図った。フミン酸は最大92.3%除去し、アンモニア態窒素は88.7%の除去率を達成した。これらの吸着剤は熱処理することで再利用可能であった。磁性粒子の軌道シミュレーション解析と高勾配磁気分離実験により、実用的な分離速度、流速1 m/sが得られ、磁性吸着剤と超伝導高勾配磁気分離を用いた新しい浄水方法の適用可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：We have studied the possibility of advanced water purification by using a high gradient superconducting magnetic separation HGSMs with magnetic adsorbents. We have developed magnetic mesoporous activated carbon MMPC for humic acid and other organic matters, oxidized magnetic activated carbon OxMAC for ammonia nitrogen, and magnetic zeolite MZL for ammonia nitrogen. By means of expanding micro-pores by heat treatment, the humic acid was able to be efficiently adsorbed by MMPC. About 80% of ammonia nitrogen can be adsorbed from 0.8 mg/L of ammonium chloride solution by Ox-MAC due to the acid functionalities fixed on the surface. Since the adsorbed humic acid and ammonia nitrogen were easily released by heating in atmosphere at low temperatures. MZL also effectively adsorbed ammonia nitrogen by Na ion exchange. By using HGSMs, MMPC with a large magnetization can be collected from the solution by 99.95% at a high speed flow velocity of 1 m/s and low magnetic fields under 2 T.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：磁気分離 磁性活性炭 磁性ゼオライト

### 1. 研究開始当初の背景

近年、トリハロメタン前駆体である難分解性溶存有機物(主にフミン酸)による河川や湖沼、内湾への水質汚染が深刻化しており、その対応が求められている。また、水道上水製造過程において水道局では、オゾン処理と微生物活性炭による高度浄水処理法で原水からの溶存有機物やアンモニア等の除去を行っているが、トリハロメタン前駆体の除去率は60%程度に留まっており、さらにオゾン発生時の消費エネルギーの増加や、使用済み生物活性炭などの二次廃棄物の発生など多くの課題を抱えている。これらの問題を総合的に解決する処理方法として本研究で提案するのが磁性吸着剤と高勾配磁気分離機を組み合わせた新浄水処理システムである。この手法を用いることで、小スペースで高速・大量処理が行え、かつ二次廃棄物を出さないゼロエミッションの浄水処理が可能となる。

### 2. 研究の目的

本研究では化学的、及び物理的手法からこの浄水処理システムの検討を行う。すなわち化学的には磁性吸着剤の開発を行い、難分解性溶存有機物やアンモニア態窒素などの有害物質の除去と、吸着剤の磁化の向上を目指す。一方、物理的には開発した吸着剤を用いた超伝導高勾配磁気分離による磁気分離実験を行い、溶液からの吸着剤の固液分離性能を向上する条件の検討をシミュレーション実験と共に行う。そして最後に磁性吸着剤と高勾配磁気分離機を組み合わせた新浄水処理システムの検討を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 磁性吸着剤の開発

今回開発した吸着剤は、活性炭から作製したメソ孔磁性活性炭(MMPC)、酸化磁性活性炭(Ox-MAC)、石炭灰から作製した磁性ゼオライト(MZL)の3つである。これらの磁性吸着剤は、除去対象に合わせて、吸着性能と磁性を付与している。作製方法は容易で、かつ吸着性能が高いことが特徴である。また一度使用した後も再生工程を踏むことで再利用ができるなど、多くのメリットがある。

MMPC(Magnetic Mesoporous Activated Carbon)

MMPCは対フミン酸用の活性炭で、硝酸鉄を含浸させた後に、ガス賦活を行う事で表面にフミン酸吸着に有効なメソ孔を発達させ、かつ活性炭内部に数十ナノサイズのマグネタイトを均一生成し、磁性を与えた。その磁性は、硝酸鉄の濃度と含浸時間に依存しており、最大30.7[emu/g]の磁化を持つ。

Ox-MAC(Oxidized Magnetic Activated Carbon)

Ox-MACは対アンモニア態窒素用の活性炭であり、高濃度・高温度の硝酸に長時間浸けて酸化処理を行う事で、活性炭表面にアンモニア態窒素を引き付ける酸性官能基を大量

に導入した活性炭である。また、活性炭の細孔にナノマグネタイトを物理的に含浸吸着させることで、磁性を付与した。その磁化は、マグネタイトの含浸時間に依存しており、最大0.99[emu/g]の磁化を持つ。

MZL(Magnetic ZeoLite)

MZLはアンモニア態窒素を非常に吸着するゼオライトに磁性を与えた吸着剤である。そのため、特に吸着付与処理は行っていない。作製方法は、ゼオライトの原材料である石炭灰と、マグネタイトの原材料である塩化鉄を混和した後、水酸化ナトリウムを添加し、同時に反応させることでマグネタイトの粒をゼオライトが包み込むような形でMZLが生成される。これよりゼオライトに磁性が付与され、最大35.2[emu/g]の磁化を持つ。

#### (2) 吸着性能評価

作製した磁性吸着剤の吸着性能を確認するために、除去対象物質の溶液に磁性吸着剤を添加させた後、0.5T永久磁石によって簡易磁気分離をした後、溶液の残留濃度を分光光度計によって計測して、除去性能を評価した。本研究では、吸着剤の投入量と攪拌(反応)時間を実験条件として変更する事で、その依存性を評価した。

#### (3) 磁気分離実験

超伝導磁石で、溶液から磁性吸着剤を磁気分離し、磁気分離性能を確認した。実験方法は、MMPCを50mg/Lの割合で添加したイオン交換水10Lを、磁性細線を装填している磁場2Tの超伝導磁石内に1m/sの速さで送り込んだ。この超伝導磁石から排出される試料水に残留するMMPCの量を高性能天秤及びSQUID磁化測定装置によって測定する。

#### (4) 磁気分離シミュレーション

有限要素法により磁界解析と流体解析を行い、さらに運動方程式を差分法により解くことで磁性粒子の運動軌跡のシミュレーションを行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 吸着特性

##### フミン酸の除去

濃度74mg/Lのフミン酸溶液にMMPCを添加して、その除去性能を評価した。その結果を図1と図2に示す。約20分でMMPCのフミン酸吸着量は飽和する事が確認できた。また、十分な時間攪拌したMMPCは吸着剤投入量が5000[mg/L]の時、フミン酸を最大92.3[%]除去した。335で15時間熱する事で、81.8[%]の吸着性能を回復した。

##### アンモニア態窒素の除去

濃度0.8mg/Lのアンモニア態窒素溶液にOx-MAC、またはMZLを添加して、除去性能を評価した。結果を図3、図4に示す。どの吸着剤も20分で吸着量は飽和し、特にMZLは添加して15秒でも高い吸着性能を示した。

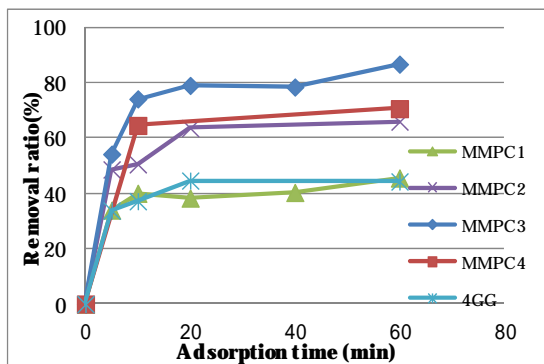


図 1 MMPC フミン酸除去率 時間依存性

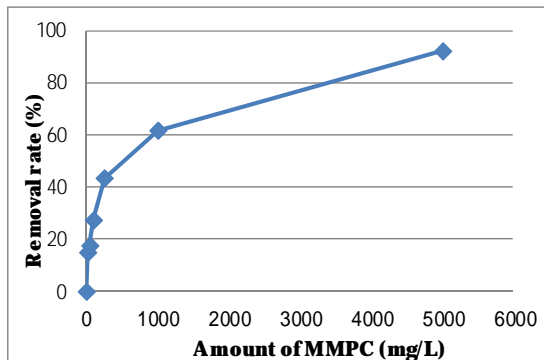


図 2 MMPC フミン酸除去率 投入量依存性

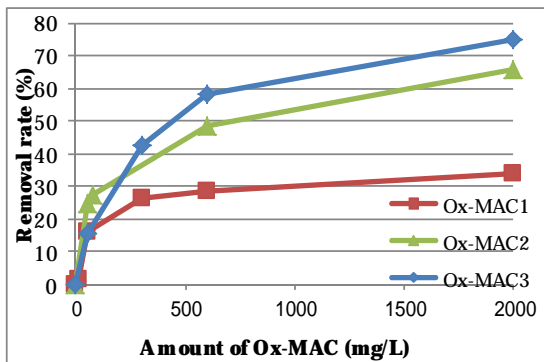


図 3 Ox-MAC のアンモニア態窒素除去率 時間依存性

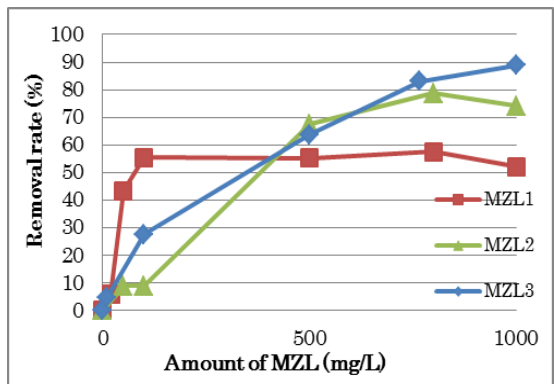


図 4 MZL のアンモニア態窒素除去率 時間依存性

## (2) 磁気分離実験

磁気分離実験結果を図 5 に示す。磁化 16.7[emu/g] の MMPC6 は全く漏れずに磁気分離が出来ることが確認でき、かつ磁気分離シミュレーションの結果と合致したことが確認できた。

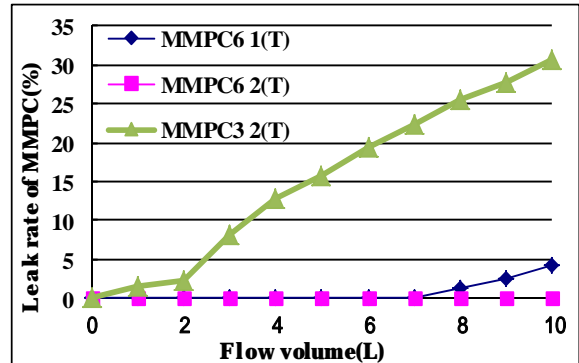


図 5 MMPC の磁気分離実験結果

## (3) その他研究結果

上記の他に、高濃度リン (500ppm) の磁性吸着剤による磁気分離除去、官能基装飾磁性活性炭による水銀の磁気分離除去の成果も得られた。

## 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)

[雑誌論文](計 2 件)

“Mercury Removal From Solution by High Gradient Magnetic Separation With Functional Group Modified Magnetic Activated Carbon”

Miura, O. ; Tachibana, S.

Applied Superconductivity, IEEE Transactions on Volume: 24 , Issue: 3 (2014) 査読有

“Removal of Humic Substances and Ammonia Nitrogen in Water by Superconducting Magnetic Separation and Magnetic Activated Carbon “

Ogata, T. ; Miura, O.

Applied Superconductivity, IEEE Transactions on Volume: 24 , Issue: 3 (2014) 査読有

[学会発表](計 10 件)

"Water purification and resource recovery by high gradient magnetic separation with magnetic adsorbents" 三浦大介 (招待講演) ICF11: 4/15-19, 沖縄、他 9 件

[図書](計 1 件)

三浦大介、他、排水汚水技術集成 Vol.2 2013 株式会社エヌティーエス

[アウトリーチ活動]

ひらめきときめきサイエンス (電気の力で環境浄化) 2013 三浦大介、他

## 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・准教授

研究者番号：50281241