

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：27101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656476

研究課題名(和文) 吸着剤微粒子を内包した高分子モノリスの開発と水処理フィルターとしての応用

研究課題名(英文) Application of Polymeric Monolith Impregnating Adsorbent Particles to Water Treatment Filter

研究代表者

吉塚 和治 (Yoshizuka, Kazuharu)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：70191567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水処理の高速化を可能にする吸着剤微粒子を包埋した高分子モノリスフィルターを開発することを目的として、ヒ素の高性能吸着剤である酸化チタン微粒子を内包した高分子モノリスを作製する方法を確立するとともに、高分子モノリスを水処理フィルター用成形体に加工する技術を開発した。また、ヒ素の吸着等温実験および吸着速度実験を行い吸着分離性能の評価を行った。加えて、吸着後のヒ素を定量的に溶離する手法も確立した。また、水中からのヒ素の吸着分離装置を用いて、ヒ素の吸着分離特性と吸着速度について定量的に明らかにし、最適な吸着性能を得られる条件を確立した。

研究成果の概要(英文)：For developing water treatment filter using polymeric monolith impregnating adsorbent particles, a polymeric monolith immobilizing titanium dioxide particles as high performance adsorbents for arsenic could be prepared. The performance of arsenic removal from water was evaluated by adsorption isotherms and adsorption rate of arsenic. In addition, elution method of arsenic from loaded monolith was also established. Using the adsorptive apparatus of arsenic from water, the adsorptive separation and adsorption rate of arsenic was quantitatively evaluated to elucidate the optimum condition for arsenic removal from water.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：反応・分離工学 吸着・イオン交換 ヒ素 酸化チタン 高分子モノリス 水処理

1. 研究開始当初の背景

モノリスとは骨格と空隙をそれぞれ連続に有する多孔体のことを言い、構造上の特徴からカラムや触媒の固定化担体として応用が期待されている。一般には重合法によるモノリスの作製が報告されているが、操作が非常に煩雑である。例えば、アクリル樹脂の代表的なポリマーであるポリメタクリル酸メチル (PMMA) は水には溶解せず、また、エタノールなどのアルコールにも実用的な温度範囲では溶解しない。しかし一方で、水とエタノールの混合溶媒を用いた場合には高温で溶解し、低温では溶解しないという性質がある。このような性質を利用して、相分離を利用した高分子モノリスの作製が可能である。大阪大学の宇山教授らのグループは、PMMA が水/アルコール混合溶媒に特異的に溶解することを利用したポリマー溶液からの相分離によるモノリスの作製法を開発している。具体的には、PMMA を水とエタノール (エタノール 80%) 混合溶媒中で加熱溶解し、その溶液を冷却することでサブミクロンサイズの骨格を有する空隙率が 80% 以上のモノリス多孔体が得られている。この相分離を利用した作製法は、PMMA だけではなくポリ乳酸やポリアクリロニトリル等の高分子にも適用可能であり、従来技術と比較して非常に簡便だけでなく、省エネルギー、かつ余分な廃棄物が出ないクリーンな製造プロセスである特長を有している。また、人体や環境への害の少ない水と極性有機溶媒の混合溶媒によって作製できるため、水処理分野をはじめとする様々な応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、高分子モノリスの三次元ネットワークの骨格とその空隙が作る貫通孔により高速な水溶液の透過が可能であることを利用し、水処理の高速化を可能にする吸着剤微粒子を包埋した高分子モノリスフィルターを開発することを目的としている。このため、吸着剤微粒子を内包した高分子モノリスを作製する方法を確立することとともに、吸着剤微粒子を内包した高分子モノリスを水処理フィルター用成形体に加工する技術を開発する。

3. 研究の方法

ヒ素の高性能吸着体である酸化チタン微粒子を内包した高分子モノリスの作製法の確立とヒ素の吸着分離性能の評価について研究を行った。

(1) 酸化チタン微粒子を内包したモノリス型吸着剤の調製

重量比の検討

酸化チタン微粒子の合成は、当研究室で開発済みの方法を採用する。すなわち、四塩化チタンとアルカリ源を混合して調製した水酸化チタンを、過酸化水素にてアモルファス酸化チタンへと変換した後に、水熱合成法に

てアナターズ酸化チタン微粒子を調製した。

図 1 に酸化チタン添加高分子モノリスの調製法を示した。100mL スクリュー管に 80 %エタノール溶液を入れ、120°C、5 時間で水熱合成を行ったアナターズ型酸化チタンと PMMA を加えた。スターラーで攪拌しながら 70°C に熱して溶解した。この時、PMMA と酸化チタンの重量比を 1 : 1 (50 wt%)、2 : 3 (60 wt%)、3 : 7 (70 wt%) で調製を行った。冷蔵庫 (4°C) で 2 時間冷却し、イオン交換水中で 24 時間振とう後、真空乾燥機を用いて 24 時間乾燥した。

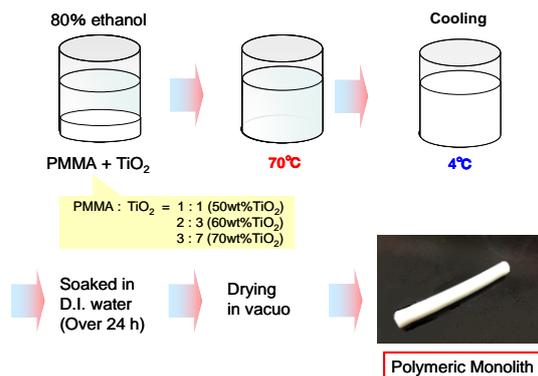


図 1 酸化チタン添加モノリス型吸着剤の調製法

冷却温度の影響

80 %エタノール溶液にアナターズ型酸化チタンと PMMA を加え、スターラーで攪拌しながら 70°C に熱して溶解した。この時、PMMA と酸化チタンの重量比を 1 : 1 (50 wt%) で調製を行った。冷却温度の変化によるヒ素吸着速度への影響を確認するため、4°C、25°C、40°C で 2 時間冷却し、イオン交換水中で 24 時間振とう後、真空乾燥機を用いて 24 時間乾燥した。

物性評価

1-2 mm のモノリス型吸着剤 0.1g、フッ酸 1 mL、12 mol/L 塩酸 4 mL、イオン交換水 15 mL を耐圧容器に入れ、140°C、24 時間加熱を行った。溶液をろ過後、ICP-AES を用いて Ti 濃度を測定した。測定結果から 50 wt%、60 wt%、70 wt%酸化チタン添加のモノリス型吸着剤中の TiO₂ 含有率を算出した。

(2) バッチ吸着実験

NaAsO₂ (As(III)) を用いて、As(III) の濃度を、各種実験によって下記に示すように設定した水溶液を溶液として調製した。

- ・平衡到達実験: [As(III)] = 1 mmol/L
- ・吸着等温実験: [As(III)] = 0.5~25 mmol/L

平衡到達実験

ヒ素溶液 ([As(III)] = 1 mmol/L) 10 mL と 80%エタノールで膨潤させたモノリス型吸着剤 (50 wt%、60wt%、70wt%酸化チタンを添加したモノリス型吸着剤、4°C、25°C、40°C で冷却を行ったモノリス型吸着剤) 40 mg を 25°C の水浴中にて 24 時間以上振とうした。膨潤の操作は、重量を正確に測定するために

モノリス型吸着剤を乾燥した後行った。ろ過および pH 測定の後、ICP-AES を用いてヒ素の濃度を測定した。吸着剤の As(III) 吸着量は q_{As} (mmol/g) は式①を用いて算出した。

$$q_{As} = \frac{([As]_i - [As]) \cdot L}{w} \quad \text{①}$$

ここで、 $[As]_i$ 、 $[As]$ は液相中のヒ素の初期濃度と平衡後の濃度である。L は液量、W は吸着剤量である。

吸着等温実験

ヒ素溶液 (As(III) = 0.5 - 25 mmol/L) 10 mL と 80 %エタノール 200 μ L、モノリス型吸着剤 (50 wt%酸化チタンを添加したモノリス型吸着剤、酸化チタンを添加していないモノリス体) 40 mg を 25°C の水浴中にて 24 時間以上振とうした。ここで 200 μ L の 80 %エタノールは、重量を正確に測定するために乾燥したモノリス型吸着剤を膨潤させるために用いた。ろ過および pH 測定の後、ICP-AES を用いてヒ素の濃度を測定した。吸着剤の As(III) 吸着量は q_{As} (mmol/g) は式①を用いて算出した。

(3) モノリス型吸着剤によるヒ素のカラム吸着

水処理用フィルター成形体としてガラスカラムの内部に充填するための円柱形に加工した。具体的には、酸化チタン微粒子と PMMA を 80 %エタノールに懸濁させ、60°C に温めて PMMA を溶解させたものをガラスカラムに流し込み、そのままカラム中で乾燥させることによって成形体へ加工した。

吸着分離装置とポンプなどを組み合わせたモノリス型吸着剤を用いた水中からのヒ素の吸着分離装置を図 2 に示す。

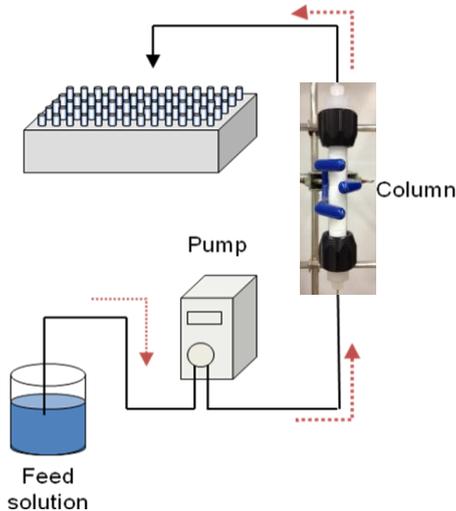


図 2 モノリス型吸着剤を用いた水中からのヒ素の吸着分離装置

水処理カートリッジは、カラム用高分子モノリス成形体を用いて作製した。まず初めに、ヒ素のみを含有する水溶液を供給溶液としてヒ素の流通式分離除去実験を行い、ヒ素の吸着挙動について、実験条件 (pH、ヒ素濃度、温度、流量、酸化チタン内包量) の影響につ

いて調査した。ヒ素を含有する水溶液を水処理カートリッジへ流し、出口よりフラクションコレクターにて時間ごとにサンプリングを行い、ヒ素の吸着分離特性と吸着速度について定量的に明らかにし、最適な吸着性能を得られる条件を明らかにした。

As(III) 単独系

50 wt%酸化チタンを添加し、カラムの形状に合った円柱状のモノリス型吸着剤 1.49 g (Wet volume = 7.5 mL) をカラム (内径 10 mm、長さ 100 mm) に充填した後、イオン交換水を通液してカラム内を洗浄した。その後ヒ素の模擬溶液 (As(III) = 8.0 mg/L、pHi = 8) をカラムに供給し、As(III) を吸着させた。吸着飽和に達した後、再びイオン交換水でカラム内を洗浄し、2.0 mol/L の NaOH 水溶液によって溶離を行った。各種溶液は、流速 0.25 mL/min (S.V. = 2.0 h⁻¹) でカラムに通液した。溶出液は、一定時間ごとにフラクションコレクターを用いて採取した。As(III) の濃度は ICP-AES を用いて測定した。ベッドボリューム (B.V.) は式②を用いて算出した。

$$B.V. = \frac{v \cdot t}{V} \quad \text{②}$$

ここで、v は供給溶液の流速 (L/min)、t は時間 (min)、V はカラムに充填した吸着剤のウェットボリューム (L) である。

またガラスカラムとモノリス型吸着剤との隙間を確認するため、モノリス型吸着剤 1.00 g (Wet volume = 6.0 mL) を切り刻み 1-2 mm の粒状にし、カラム (内径 10 mm、長さ 100 mm) に充填した後、上下から圧縮し、イオン交換水を通液してカラム内を洗浄した。その後模擬溶液 (As(III) = 8.0 mg/L、pHi = 8) をカラムに供給し、As(III) を吸着させた。ヒ素溶液は流速 0.23 mL/min (S.V. = 2.3 h⁻¹) でカラムに通液した。

As(III)/As(V) 混合系

モノリス型吸着剤 1.00 g (Wet volume = 6 mL) をカラム (内径 10 mm、長さ 100 mm) に充填した後、イオン交換水を通液してカラム内を洗浄した。その後、ヒ素 ($[As(III)] = 3.8$ mg/L, $[As(V)] = 3.8$ mg/L, pHi = 7) を含んだ模擬溶液をカラムに供給し、ヒ素を吸着させた。吸着飽和に達した後、再びイオン交換水でカラム内を洗浄し、2.0 mol/L の NaOH 水溶液によって溶離を行った。各種溶液は、流速 0.25 mL/min (S.V. = 2.5 h⁻¹) でカラムに通液した。溶出液は、一定時間ごとにフラクションコレクターを用いて採取した。ベッドボリューム (B.V.) は式②を用いて算出した。

4. 研究成果

(1) モノリス型吸着剤の物性評価

モノリス型吸着剤に内包された酸化チタンの量を表 1 に示す。50 wt%、60 wt%酸化チタンの割合で調製されたモノリス型吸着剤において、酸化チタンが誤差範囲内でほぼ定

量的にモノリス型吸着剤中に内包されていることが確認された。

表 1 モノリス型吸着剤に内包された酸化チタンの量

仕込 TiO ₂ 含有量	重量 (g)	[Ti] (mg/L)	TiO ₂ (wt%)
50wt%	0.0997	29.12	48.73
60wt%	0.1078	37.84	58.57
70wt%	0.1005	42.22	70.09

(2) バッチ吸着実験

平衡到達実験

酸化チタン吸着剤（粉末吸着剤、造粒吸着剤）とモノリス型吸着剤による As(III) の吸着平衡到達時間を図 3 に示す。粉末吸着剤を用いた場合、As(III) の吸着は 1 時間以内で吸着平衡に達したのに対し、造粒吸着剤を用いた場合は約 24 時間を要した。これに対して、モノリス型吸着剤は 12 時間で平衡に達していることから、吸着速度は粉末吸着剤 > モノリス型吸着剤 > 造粒吸着剤の順となった。

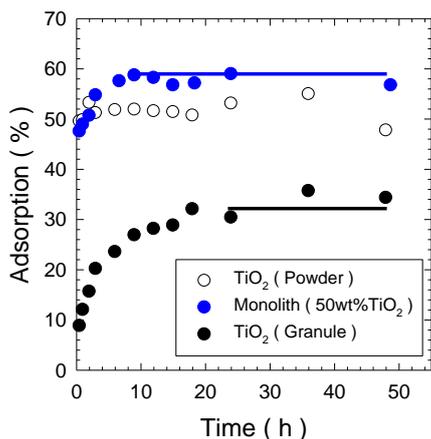


図 3 平衡到達時間

吸着等温実験

図 4 に $pH_e = 8.46 \pm 0.05$ における As(III) の吸着等温線、表 2 に最大吸着量 (q_{As0}) と吸着平衡定数 (K) を示す。モノリス型吸着剤 (50 wt% TiO₂ 添加) による As(III) の吸着はラングミュア型で進行することが明らかになった。モノリス型吸着剤 (50 wt% TiO₂ 添加) の最大吸着量は 0.579 mmol/g であった。また、酸化チタンを内包していないモノリス体で吸着実験を行った場合、ヒ素の吸着はまったく見られなかったため、モノリス中に内包された酸化チタンのみでの吸着量を計算すると、1.198 mmol/g となり、粉末吸着剤で行った実験の最大吸着量 1.283 mmol/g と同程度の値を示した。

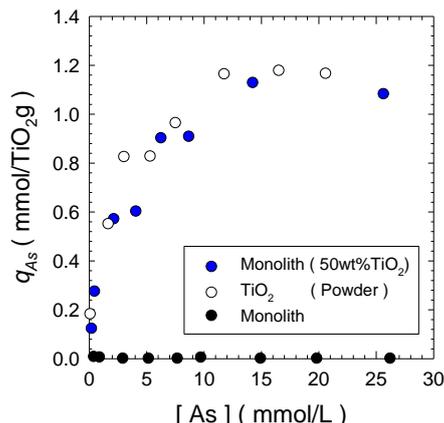


図 4 As(III) の吸着等温線

表 2 最大吸着量 (q_{As0}) と吸着平衡定数 (K)

	q_{As0} (mmol/g -TiO ₂)	K (L/mmol)	pH_e
TiO ₂ (粉末)	1.283	0.534	8.37±0.05
モノリス型 吸着剤 (50wt% TiO ₂)	1.198	0.430	8.46±0.05

(3) カラム吸着実験

As(III) 単独系

カラム法による模擬溶液中の As(III) の破過曲線を図 5 に示す。B.V. = 200 まで As(III) を吸着することができた。2.0 mol/L NaOH 水溶液による As(III) の溶離曲線を図 6 に示す。また破過曲線、溶離曲線から得られた吸着量、溶離量、溶離率を表 3 に示す。ピークの鋭い良好な曲線が得られ、最大濃縮濃度はそれぞれ 218 mg/L (B.V. = 9)、364 mg/L (B.V. = 8)、260 mg/L (B.V. = 8) となった。また、3 回の溶離率はすべて 80 % 以上であることから繰り返し利用可能であることが示された。

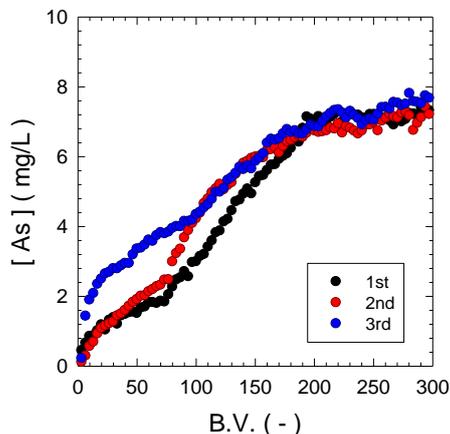


図 5 モノリス型吸着剤の破過曲線

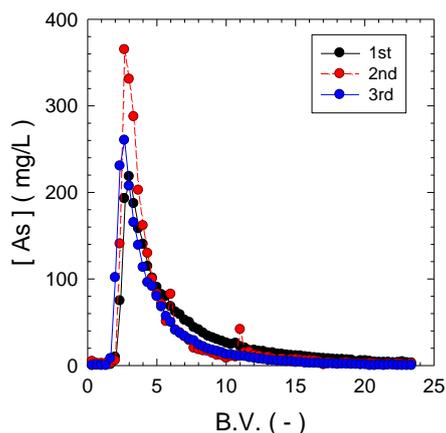


図6 モノリス型吸着剤の溶離曲線

表3 吸着量、溶離量、溶離率

	吸着量 [mmol/g]	溶離量 [mmol/g]	溶離率 [%]
1回目	0.0571	0.0538	94.2
2回目	0.0540	0.0561	104
3回目	0.0568	0.0469	82.5

As(III)/As(V)混合系

As(III)/As(V)の破過曲線を図7に示す。As(III)はB.V. = 90まで完全に吸着されているものの、As(V)はすぐに破過していることが分かった。このことから、モノリス型吸着剤に含まれている酸化チタンはAs(V)に対する吸着性能が低いことが明らかになった。また、ヒ素の供給溶液がAs(III) = 3.8 mg/L、As(V) = 3.8 mg/L (全As濃度 = 7.6 mg/L)で調製したにもかかわらず、最終的な供給液のヒ素濃度はそれぞれAs(III) = 4.8 mg/L、As(V) = 2.8 mg/L (全As濃度 = 7.6 mg/L)となり、モノリスに内包された酸化チタンの触媒作用によりAs(III)からAs(V)に酸化されていることが推定される。

図8にAs(III)/As(V)混合系の溶離曲線を示す。最大濃縮濃度はB.V. = 3.33のとき、481 mg/Lとなった。また、図7よりAsの吸着量は0.0436 mmol/g、図8より溶離量は0.0496 mmol/gとなり、溶離率は114%となった。モノリス型吸着剤はAs(III)/As(V)混合系においても繰り返し利用可能であることが明らかとなり、通常の水処理用吸着剤よりも吸着速度が高く、繰り返し性能を有するモノリス型吸着剤の開発に成功した。

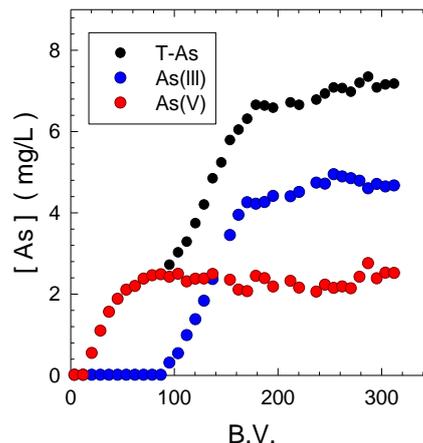


図7 As(III)/As(V)混合系での破過曲線
(T-As: 全ヒ素濃度)

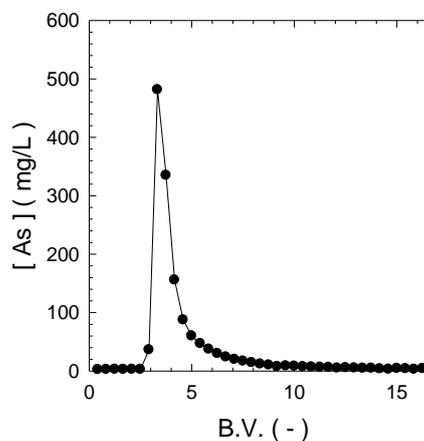


図8 As(III)/As(V)混合系での溶離曲線

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 7件)

- (1) Nishihama, S., Matsunaga, S., Takayama, S., Ookubo, T., Yoshizuka, K., Fujigaya, T., Nakashima, N., Thermal-Swing Adsorption of Europium(III) with Poly(N-isopropyl-acrylamide) Combined with Acidic Extractant, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, **21(1)**, 37-45 (2014), <http://dx.doi.org/10.15261/serdj.21.37>
- (2) Nishihama, S., Tsutsumi, Y., Yoshizuka, K., Separation of Tetramethyl Ammonium Hydroxide Using an MFI-Type Zeolite-Coated membrane, Separation and Purification Technology, 査読有, **120**, 129-133 (2013),

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.040>
- (3) Nishihama, S., Kohata, K., Yoshizuka, K., Separation of Lanthanum and Cerium Using a Coated Solvent-Impregnated Resin, Separation and Purification Technology, 査読有, **118**, 511-518 (2013),
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.047>
- (4) Guo, F., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Selective Recovery of Valuable Metals from Spent Li-ion Batteries Using Solvent-Impregnated Resins, Environmental Technology, 査読有, **34(10)**, 1307-1317 (2013),
<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2012.746734>
- (5) Ookubo, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Nickel from Waste Electroless Nickel-Phosphorous Plating Solution, Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, **20**, 149-157 (2013),
<http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/index.html>
- (6) Park, J. E., Sato, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Lithium from Geothermal Water by Sequential Adsorption Process with λ -MnO₂ and TiO₂, Ion Exchange Letters, 査読有, **5**, 1-5 (2012),
<http://dx.doi.org/10.3260/iel.2012.08.001>
- (7) Park, J. E., Sato, H., Shibata, S., Shao, S., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Adsorption Behavior of Arsenic by Fe₃O₄, TiO₂, and Al₂O₃ Adsorbents, Journal of Ion Exchange, 査読有, **23(3)**, 82-87 (2012),
<http://dx.doi.org/10.5182/jaie.23.82>

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 吉塚和治, 柴田加奈子, 高山誠太郎, 西浜章平, 高分子モノリスを担体とする吸着剤の調製とイオン交換特性, 第 29 回日本イオン交換研究発表会, 2013 年 10 月 18 日, 東北大学.
- (2) 西浜章平, 松永理美, 高山誠太郎, 大澤佳代, 大久保祝絵, 吉塚和治, 抽出剤を固定化した感温性高分子を利用した環境調和型吸着システムの開発, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山大学.
- (3) 高山誠太郎, 西浜章平, 吉塚和治, λ -MnO₂ 担持モノリス吸着剤によるリチウムの吸着, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013 年 7 月 6 日, 北九州国際会

議場.

- (4) Yoshizuka, K., Park, J., Shibata, K., Nishihama, S., Arsenic Removal from Groundwater by Several Adsorbents, 2nd International Conference of Methods and Materials for Separation Processes "Separation Science - Theory and Practice 2013", 2013 年 6 月 11 日, SWIERADOW ZDRÓJ, ポーランド.
- (5) Takayama, S., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Lithium with λ -MnO₂-Supported Polymeric Monolith Adsorbent, 2nd International Conference of Methods and Materials for Separation Processes "Separation Science - Theory and Practice 2013", 2013 年 6 月 10 日, SWIERADOW ZDRÓJ, ポーランド.
- (6) 柴田加奈子, 西浜章平, 吉塚和治, チタニア担持モノリス吸着剤によるヒ素の吸着, 第 20 回日本イオン交換学会研究発表会, 2012 年 11 月 18 日, 東京工業大学.
- (7) Shibata, K., Park, J. E., Shao, S., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Arsenic removal from groundwater, IEX 2012: The International Ion Exchange Conference, 2012 年 9 月 19 日, University of Cambridge, イギリス.
- (8) ショウシュメイ, 西浜章平, 吉塚和治, アルミナを用いたヒ素の吸着分離, 第 49 回化学関連支部合同九州大会, 2012 年 6 月 30 日, 北九州国際会議場.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://www.kitakyu-u.ac.jp/env/subject/d-energy/Kazuharu_Yoshizuka/index.html

http://chemeng.env.kitakyu-u.ac.jp/jp/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉塚 和治 (Yoshizuka Kazuharu)
北九州市立大学 国際環境工学部 教授
研究者番号: 70191567