

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550058

研究課題名(和文)物理化学的吸着によらない重金属捕集材の開発

研究課題名(英文)Development of non-physicochemical adsorbent for heavy metal recovering

研究代表者

佐野 寛 (SANO, Hiroshi)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：40162523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：重金属を効率的に回収する手法の開発は廃水処理のような環境問題を解決する上で重要な課題である。従来、重金属の回収は疎水性相互作用という物理化学的な吸着を利用し行われてきた。しかしその方法は弱い相互作用を利用するため、回収効率や選択性の点で満足できるものではなかった。今回、重金属とヘテロ原子の強い相互作用に着目し、ヘテロ環を含む高分子捕集材の開発を行った。その結果、従来の捕集材に比べて吸着力が強く、低濃度排水の処理に向いていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：It is an important issue to develop a new method to recover heavy metals efficiently to resolve environmental problems such as waste water treatment. The recovery of heavy metals has been so far carried out utilizing a principle of physicochemical adsorption also called hydrophobic interaction, which is a weak interaction, making it difficult to recover the heavy metals in efficient and selective ways. In this study, polymer adsorbent involving heterocycles have been developed focusing on a strong interaction between heavy metals and hetero atoms. As a result, it has been found that the adsorbent has higher adsorptivity than usual adsorbents without heterocycles and is useful for treatment of low concentration waste water.

研究分野：有機化学

キーワード：重金属 捕集材 ヘテロ環 ポリマー

1. 研究開始当初の背景

有機金属化合物はその名の通り“有機”の置換基を有していることから、いわゆる“油”としての性質を持つ。そこで従来、これら有機金属化合物の捕集には、水と油は反発するが油同士は引きつけ合うという原理を利用し、この“油”と親和性（疎水性相互作用）を持つ捕集材が専ら用いられてきた。しかし、この親和性は本来“弱い”物理化学的な相互作用であるため、脱着による回収効率の低下の問題があった。さらに実際の排水には、オイルや洗剤などの不純物（有機物質）を含むため、これら有機物が捕集材に優先的に捕集されてしまい、これが有機金属化合物捕集の効率低下につながっていた。

2. 研究の目的

従来の捕集材の開発では多くは同じ原理（疎水性相互作用による吸着）が使われ、その吸着効率を向上する（表面積を大きくするなど）といった改良に主眼が置かれてきた。しかしこの方法論では有機金属化合物の吸着を阻害する不純物（有機物）の問題を解決することは難しい。本研究では、有機金属化合物の“金属”の部分の化学反応性に着目し（有機金属化合物の金属部分と特異的に化学結合をする一群の化合物が存在するという知見より）、従来法とは原理的に異なる有機金属との化学結合形成という“強い”力で捕集するという着想のもとに、実用的で高効率な有機金属化合物の捕集材を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

水中の金属を捕集する場合、捕集材の重量当たりの捕集効率は、この集計が小さいほど表面積が大きくなるため、良い結果が得られる。しかし、実際に捕集材をカラムに詰めて試験水を通過させることを考慮すると、粒径が小さすぎると十分な流速が得られないため、実用性に欠けるという問題が生じる。今

までの研究結果より、これを満足する粒径がおよそ300 μm前後であったことから、本研究ではまず、捕集材のベースとなるスチレンホモポリマーの作成において、この粒径のポリマーが効率よく得られる条件について検討した。

次にこの条件を用いて、ヘテロ環を含む高分子捕集材（スチレン-ビニルピリジン共重合体）の作成を行った。

最後にこの共重合体を用いて有機金属の吸着実験を行い、参照用のヘテロ環をもたないホモポリマーと比較検討することにより、本捕集材のメリット、デメリットについて考察した。

4. 研究成果

1. 捕集材の作成条件の検討

水中の金属を捕集する場合、捕集材の重量当たりの捕集効率は、この集計が小さいほど表面積が大きくなるため、良い結果が得られる。しかし、実際に捕集材をカラムに詰めて試験水を通過させることを考慮すると、粒径が小さすぎると十分な流速が得られないため、実用性に欠けるという問題が生じる。今までの研究結果より、これを満足する粒径がおよそ300 μm前後であったことから、本研究ではまず、捕集材のベースとなるスチレンホモポリマーの作成において、この粒径のポリマーが効率よく得られる条件について検討した。モノマーから懸濁重合により粒状ポリマーを作成する際、その粒径はモノマー濃度、分散剤の種類と濃度、開始剤の濃度、攪拌速度にそれぞれ依存する。はじめに分散剤としてリン酸カルシウムを用いたところ、目的のポリマーは得られるものの、単離段階での後処理が煩雑であった。そこで分散剤としてPVAを用いたところ、より単離が簡便に行えたため、本研究ではケン化度の異なる3種類のPVAを用い検討した。開始剤はAIBNを用いた。種々の反応条件を検討した結果、モノマー濃度20%、分散剤（ケン化度86～

90%のPVA)の濃度0.24%,開始剤濃度0.24%,攪拌速度1000ppm,反応温度80℃で18時間反応させたところ,目的とする粒径のポリマーが収率82%で得られた.これより分散剤の濃度を高くすると収率は若干向上するものの,粒径は小さくなった.

2. 捕集材の作成

上で得られた最適反応条件を参考にして,ヘテロ環を持つ捕集材として,スチレン-ビニルピリジン共重合体の作成を行った.ただこの共重合体の作成において,ビニルピリジンの純度が生成するポリマーの収率や粒径に大きな影響を与えることが分かった.すなわち,精製直後であれば問題ないが,たとえ冷暗所に保存しても時間の経過と共に不純物が含まれるようになり,これが収率の低下,粒径の変化などの影響を及ぼしていた.使用直前の蒸留による精製は煩雑であるため,別法を検討したところ,塩基性アルミナを通すことによっても同等の再現性が得られたため,簡便性の利点から以後の研究ではこの方法を用いた.結果として,ビニルピリジン系モノマー3%を含む共重合体の作成においては,全モノマー濃度25%,分散剤(ケン化度86~90%のPVA)濃度0.3%のとき,目的とする粒径のポリマーが70%の収率で得られた.なお,この共重合体の粒径は,特に分散剤のケン化度にセンシティブであり,例えばケン化度>90%のものを用いると,粒径は不揃いで大きくなるという知見が得られた.一方,同様の反応条件でビニルピリジン系モノマー5%を含む共重合体の作成を行ったところ,多少粒径の大きいものも含まれる割合は増えるものの,収率は94%と大きく改善した.

3. 捕集材の機能評価

機能評価用ポリマーとしてビニルピリジン系モノマー5%を含む共重合体,参照用としてスチレンホモポリマーを用いた.まず,共

重合体について,事前に十分コンディショニングすることにより,試料溶液を流してもチャネリングを起こさないことを確認した.共重合体100mgに5%のトリブチルスズ(TBT)を含む溶液を流し,その吸着量を測定したところ,最大2.9%のTBTが保持されることが分かった.一方,同様の粒径を持つ参照用ホモポリマーでは,その保持量は最大2.8%となり,二つの捕集材の間で最大保持量の差はほとんどなかった.これは表面積が同じであれば,ホモポリマーであっても最大の吸着量は変わらないこと示している.ただ,TBTを吸着したホモポリマーでは,TBTはヘキサン洗浄すると100%回収されるが,共重合体ではそうではないことから,予想通りTBTは共重合体と強く吸着していることがわかる.従って,高濃度配水の場合は,ホモポリマーでも十分捕集でき,特に捕集されたTBTを回収し,捕集材を再利用することを考えると,ホモポリマーの方が容易であるというメリットがある.一方,共重合体ではその吸着能の高さから,低濃度廃水に処理に向いているといえる.

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 0件)

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 寛 (SANO, Hiroshi)
群馬大学・大学院理工学府・准教授
研究者番号：4 0 1 6 2 5 2 3

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()