

# 参 考 資 料

---

- 資料 1 内部評価資料(中間)
- 資料 2 内部評価資料(最終)
- 資料 3 外部評価資料(中間)
- 資料 4 外部評価資料(最終)
- 資料 5 文部科学省による研究進捗状況評価
- 資料 6 技苑「プロジェクト研究報告概要」

**「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に係る  
研究プロジェクトの進捗状況チェックシート**

(評価者)

プロジェクト名: 希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境技術開発拠点の形成	
研究期間: 平成 24 年度 ~ 平成 28 年度	研究代表者(評価責任者): 三宅 孝典
評価対象期間: 平成 24 年 4 月 ~ 平成 25 年 9 月	評価日: 平成 25 年 10 月 11 日

上記の評価対象期間における本研究プロジェクトの研究進捗状況等は、以下のとおりである。

**1.研究組織について**

①研究プロジェクトを効率的・効果的に遂行するための責任ある研究体制となっているか。

- はい【状況について 研究代表者のリーダーシップの元、各テーマの担当者がテーマの研究を継続的に進めている】
- いいえ【理由と対応策】

②研究者間・研究チーム間の調整・連携はとられているか。

- はい【状況について 半期に一度プロジェクトの進捗状況報告会を開催し、相互に支援する体制としている】
- いいえ【理由と対応策】

③研究支援体制は整っているか。

- はい【状況について 研究設備、事務全般など、研究を遂行する上での支障はない】
- いいえ【理由と対応策】

④大学院学生・PD 等を活用し、若手研究者の育成を行っているか。

- はい【状況について 博士課程の大学院生を RA として採用し、また、本年 8 月より PD を採用し、研究を通じて若手研究者の育成を図っている。PD: H24 年度 0 名、H25 年度 1 名、RA: H24 年度 1 名、H25 年度 2 名】
- いいえ【理由と対応策】

⑤共同研究機関等との連携はとられているか。

- はい【状況について 先端機構シンポジウムの折に来学願い、また、学会の場でも意見、助言をいただいている】
- いいえ【理由と対応策】

**2.研究施設・設備等の利用について**

①研究施設の整備、プロジェクトに適合した装置設備の整備、装置・設備の利用はなされているか。

- はい【状況について 平成 24 年度に導入した設備で十分な設備となっている。また、設備稼働率もおおむね高くなっている】
- いいえ【理由と対応策】

**3.研究計画の進捗(達成)状況、これまでの研究成果等について**

①構想調書提出時(中間評価を終えた拠点では進捗状況報告書提出時)の計画と対比して、研究は進展しているか(達成度)

- はい【状況について 各テーマとも当初計画にそって成果が出ている。学会発表、論文等も順調と言える(別紙参照)】
- いいえ【理由と対応策】

②当初計画と差異が生じているか。

- 生じていない

<input type="checkbox"/> 生じている【理由と対応策	】
<b>③克服すべき問題点は生じているか。</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> 生じていない	
<input type="checkbox"/> 生じている【理由と対応策	】
<b>④今後の研究方針(最終年度の場合は、期間終了後の展望)は確立しているか。</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> はい【方策について これまで順調に進んでおり、当初計画通りで研究方針に変更はない	】
<input type="checkbox"/> いいえ【理由と対応策	】
<b>⑤構想調書に記載したメンバー全員の研究成果は公開されているか。</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> はい【状況について 学会発表、論文等で全員の成果が公開されている(別紙参照)	】
<input type="checkbox"/> いいえ【理由と対応策	】
<b>4.評価体制について</b>	
<b>①自己評価は実施しているか。</b>	
<input type="checkbox"/> はい【状況について	】
<input checked="" type="checkbox"/> いいえ【理由と対応策 半期に一度進捗状況報告会を開催し、相互チェックを行っている	】
<b>②外部評価は実施しているか。</b>	
<input type="checkbox"/> はい【状況について	】
<input checked="" type="checkbox"/> いいえ【理由と対応策 来年度に予定している	】
※3年目及び5年目の年度当初のみ、外部評価結果の概要を添付してください。	
<b>③評価結果を反映しているか。</b>	
<input type="checkbox"/> はい【状況について	】
<input checked="" type="checkbox"/> いいえ【理由と対応策 進捗状況報告会で、建設的意見を出し合っており、それを反映している	】
<b>5.外部の研究資金の導入状況について</b>	
<b>①当該プロジェクトに関連する受託研究等、指定寄付、科研費等について獲得しているか。</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> はい【状況について 企業からの受託研究(3件)につながっているテーマもある	】
<input type="checkbox"/> いいえ【理由と対応策	】
<b>6.留意事項への対応について</b>	
<b>①採択時の意見または留意事項への対応について</b>	
<input type="checkbox"/> 該当なし	
<b>7.特記事項</b>	
研究者の変更が生じた場合はその旨を記入	
【	
】	

※用紙が足りない場合は適宜複写してください。

## 外部資金審査・評価部会からの意見等

平成 26 年 1 月 15 日

研究代表者

環境都市工学部

三宅 孝典 教授

研究推進委員会 外部資金審査・評価部会長  
(戦略的研究基盤形成支援事業関係)

前田 裕

研究代表者の先生におかれましては、ご多用中、種々ご協力をいただき、誠にありがとうございます。

貴プロジェクトにおかれましては、平成 26 年度に中間評価を迎えることとなりますので、学内における研究プロジェクト支援（進捗管理）の一環として「進捗状況チェックシート」及び「研究成果の概要（3年目）」をご提出いただきました。

外部資金審査・評価部会において、研究の進捗状況について検討させていただきました結果、各委員から以下のようなご意見を頂きましたので、ご報告申し上げます。

なお、今回は、専門的な研究内容よりも、共同研究としての組織的な取り組みが行われているかどうかという観点を中心に検討いたしました。

研究進捗状況報告書作成に際して、これらの意見をもとに、ご対応いただければ幸いです。

## 記

項目	コメント
1. 研究組織について	項目③について、具体的な支援者の職務・資格や人数などについても記載されてはどうか。 項目⑤について、具体的な共同研究機関名と連携の状況などについても記載されてはどうか。
2. 研究施設・設備等について	具体的な設置場所とその面積、装置・設備面、使用頻度などについても記載されてはどうか。
3. 研究計画の進捗（達成）状況・研究成果等について	項目①について、少しでも具体的な内容を記述されると、説得力が増すように思う。 項目④について、今後の大きなイベントなども記載すると具体性が出て良いのではないかと。 1年半の段階として、特に問題はない。
4. 評価体制について	項目①について、実施されている報告会は、自己評価を行っているとは言えないのではないかと。メンバーによる相互チェックは、自己評価のようにも思う。

## 外部資金審査・評価部会からの意見等

	<p>② どのようなメンバーによる外部評価を想定されているのか書かれた方が良いのではないかと。</p> <p>項目③について、項目①の書き方にもよると思うが、少しでも具体的な例を挙げて説明された方が良い。</p> <p>評価方法をしっかり考えられることを望む。</p>
5. 外部の研究資金の導入状況について	より詳細に、どのような企業から、どのようなテーマで、どれぐらいの提供をいただいているのかを説明されるのが良いと思う。
6. 留意事項への対応について	(該当なし)
7. 特記事項について	(該当なし)
8. 総合所見	<p>どの項目についても、より具体的に説明をされた方が良いと思う。また、このテーマ全体からどのような成果が得られたのかが分かりやすい説明を望む。さらに、研究拠点の形成という観点から、全体としてどのような状況になっているのかがわかれば、なお良いように思う。</p> <p>どの部分も、より詳細に記述されてはどうか。</p> <p>プロジェクトが始まって1年半の段階であるため、まだ、わからないが、プロジェクトの予算、参加人数から考えて、プロジェクト終了までに査読ありの論文がもう少し増えることを望む。</p>

以上

# 資料2-1.

## 「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に係る 研究プロジェクトの進展状況チェックシート

(評価者)

プロジェクト名: 希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境技術開発拠点の形成	
研究期間: 平成 24 年度 ~ 平成 28 年度	研究代表者(評価責任者): 三宅 孝典
評価対象期間: 平成 24 年 4 月 ~ 平成 27 年 9 月	評価日: 平成 27 年 8 月 28 日

上記の評価対象期間における本研究プロジェクトの研究進捗状況等は、以下のとおりである。

### 1. 研究組織について

① 研究プロジェクトを効率的・効果的に遂行するための責任ある研究体制となっているか。

はい【状況について 芝田隼次教授が定年退職されたが、引き続き研究員として参画され、研究内容は村山准教授が継続されている。】

いいえ【理由と対応策】

② 研究者間・研究チーム間の調整・連携はとられているか。

はい【状況について 研究を実際に担当している学生も含め毎年進捗状況報告会を開催。先端機構シンポジウムで互いに状況把握。】

いいえ【理由と対応策】

③ 研究支援体制は整っているか。

はい【状況について 先端機構事務室や経理を含め大学の事務関係者から十分な支援を受けている。】

いいえ【理由と対応策】

④ 大学院学生・PD 等を活用し、若手研究者の育成を行っているか。

はい【状況について】

いいえ【理由と対応策 RAを1名雇用しているが、雇用していたPDが雇用期限前に退職し、後任を募集しているが欠員となっており、現在後任を募集中。】

⑤ 共同研究機関等との連携はとられているか。

はい【状況について 連携先の産総研・牧野氏には、毎回先端機構シンポジウムに参加いただき、意見交換・助言を頂いている。】

いいえ【理由と対応策】

### 2. 研究施設・設備等の利用について

① 研究施設の整備、プロジェクトに適合した装置設備の整備、装置・設備の利用はなされているか。

はい【状況について プロジェクトで設置した装置設備はほぼ毎日使用し、研究に役立っている。】

いいえ【理由と対応策】

### 3. 研究計画の進捗(達成)状況、これまでの研究成果等について

① 構想調査提出時(中間評価を終えた拠点では進捗状況報告書提出時)の計画と対比して、研究は進展しているか(達成度)

はい【状況について 中間評価までは基礎的検討に重点を置き、多くの項目で予定通りの成果を得ている。(達成度 約 95%)】

いいえ【理由と対応策】

② 当初計画と差異が生じているか。

生じていない

生じている【理由と対応策】

③克服すべき問題点は生じているか。

生じていない

生じている【理由と対応策

】

④今後の研究方針(最終年度の場合は、期間終了後の展望)は確立しているか。

はい【方策について ほぼ予定通りの進捗状況であり、残りの期間で実用化を意識したスケールアップ等の検討を行っていく。】

いいえ【理由と対応策

】

⑤構想調書に記載したメンバー全員の研究成果は公開されているか。

はい【状況について 学会発表、論文発表、先端機構シンポジウム等で成果が公開されている。】

いいえ【理由と対応策

】

#### 4.評価体制について

①自己評価は実施しているか。

はい【状況について 学内評価者による中間評価を2年目に受けた。】

いいえ【理由と対応策

】

②外部評価は実施しているか。

はい【状況について 外部評価者による中間評価を3年目に実施し、高い評価をいただいた。】

いいえ【理由と対応策

】

※外部評価を実施している場合は、外部評価結果の概要を添付してください。

③評価結果を反映しているか。

はい【状況について 3年目までの実績を踏まえ目標達成するようにとの評価であったため、当初計画通りの検討を進めている。】

いいえ【理由と対応策

】

#### 5.外部の研究資金の導入状況について※別添の外部資金獲得一覧をご参考としてください。

①当該プロジェクトに関連する受託研究等、指定寄付、科研費等について獲得しているか。

はい【状況について 多くの外部資金の獲得実績となっている。】

いいえ【理由と対応策

】

#### 6.留意事項への対応について

①採択時の意見または留意事項への対応について

**該当なし**

②中間評価時の留意事項について(中間評価を終えた拠点のみ)

<委員-1の評価:>

○総合評価

・これまでの進捗は順調であり、今後、水環境技術の実用化が見通せるシーズが見いだされることを期待したい。

<委員-2の評価:>

○総合評価

・社会的にも有意義な研究目標を設定して、着実に拠点形成が進んでいると思います。論文や特許なども発表し、今後は実用化等を視野に入れた研究計画を立て、本事業期間としての成果をはっきりと示すことができるようなとりまとめ計画を立案するとともに、さらに発展展開する中期的な計画も立案して下さい。

【上記評価に関する対応策】

当初計画を達成するべく、継続して拠点形成に向けた研究を推進している。

## 7.特記事項

研究者の変更が生じた場合はその旨を記入

【 とくになし

】

※用紙が足りない場合は適宜複写してください。

## 外部資金審査・評価部会からの意見等

平成 27 年 12 月 25 日

研究代表者

先端科学技術推進機構

環境都市工学部

三宅 孝典 教授

研究推進委員会 外部資金審査・評価部会長

吉田 栄司

研究代表者の先生におかれましては、ご多用中、種々ご協力をいただき、誠にありがとうございます。

貴プロジェクトにおかれましては、平成 28 年度に事後評価を迎えることとなりますので、学内における研究プロジェクト支援（進捗管理）の一環として「進捗状況チェックシート」及び「研究成果の概要」をご提出いただきました。

外部資金審査・評価部会において、研究の進捗状況について検討させていただきました結果、各委員から以下のようなご意見を頂きましたので、ご報告申し上げます。

来年度の文部科学省への報告書作成に際して、これらの意見をもとに、ご対応いただければ幸いです。

## 記

項目	コメント
1. 研究組織 について	<p>基本的に問題ないが、共同研究機関との連携が、先端シンポにおける意見交換では若干弱いと思われる。このグループが積極的に外部とも共同で研究を行わないと、この分野の拠点にはなり得ないのではないか。</p> <p>またその意味で、学内のみならず学外からも後期課程学生やPDが集まる状況になっていない。</p>
	<p>芝田教授の退職後も村山准教授が研究を引き続き、問題ない研究体制と言える。研究者間の調整・連携はシンポジウム等で行っているようであるが、現時点では各研究 1-2 名の個別の研究で終わっており、グループ全体が連携した相乗効果を発揮できているかは、不明である。</p> <p>平成 27 年度、28 年度で共同研究機関の研究者も含めた共同研究体制による水環境技術開発拠点としてのシステム構築に期待する。</p> <p>PD がどの時点で退職し、どのぐらい不在なのか。もし、3 か月以上不在期間があるなら早急に補填すべきである。</p>

## 外部資金審査・評価部会からの意見等

2. 研究施設・設備等について	特に問題はない。
3. 研究計画の進捗（達成）状況・これまでの研究成果等について	<p>おおむね問題は無いようであるが、初期に予想したこと以外に何も新規の課題や問題が出てきていないということは、研究そのものの深堀が不足している、あるいはより大きな視点から見れば、小さくまとまった研究になってしまっていないか。拠点とは、関連する様々な問題、課題を検討する中心的組織ということであり、その意味で、前記したとおり、外部への展開が不足していることにならないか。拠点形成の意味を再考されたい。</p> <p>学会発表、論文発表からみて、個別の研究に関する成果は十分にあったと言える。</p>
4. 評価体制について	<p>外部評価は、論文リストすなわち研究成果を中心とした評価であろうと推察する。その点では問題ないが、今一度、少なくとも日本国内でこの分野におけるこの研究グループの位置づけなどについて、グループメンバー以外の外部の研究者に評価委員を推薦いただき、その方々に評価をお願いするといった検証も必要ではないか。</p> <p>外部評価委員からも高い評価を受けており、特に問題ない。</p>
5. 外部の研究資金の導入状況について	<p>科研費を獲得していないのは申請しなかったからか。芝田先生が環境省から獲得された資金以外には目立ったものがない。期間がまだ十分ではないと思うが、企業や文科省以外の資金が総じて少ないので、この研究の社会的意義をさらに認知してもらうための努力を要する。</p> <p>科研費、他の研究費とも獲得実績があり、問題ない。</p>
6. 留意事項への対応について	特になし。

## 外部資金審査・評価部会からの意見等

7. 特記事項 について	特になし。
8. 総合所見	<p>このグループの中心的存在であった芝田先生が抜けられ、研究メンバーとしては対応がとられているが、外部資金、外部での認知度、総体的なアクティビティの低下がないよう、努力されたい。また多少の濃淡はあるが、個々のテーマの論文は発表されており、この点において特に問題はないと思われるが、複数の要素的テーマを集めてプロジェクトとしたのであるから、集めた意味、つまり集めるための必然性、要素研究間の相互干渉などによって新たな分野の展開、すなわち新しい概念や見方、考え方の発現（創発）はないのだろうか。それがなければ単なる寄せ集め研究とみなされても仕方がない。グループ研究を積極的に展開し、そして本当の意味での研究開発拠点を形成してほしい。関係各位の活躍に期待したい。</p> <p>個々のグループの研究は論文、学会発表、外部資金の獲得から見て、十分に行えている。今後、各研究でターゲットにしている化学種だけでなく、共同研究の相乗効果による多くの化学種を対象とした水環境技術開発拠点となりうるシステム(プロセス)の構築に期待する。</p>

以 上

外部評価

「希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境技術開発拠点の形成」

◆ 外部評価委員

- ・所 千晴 早稲田大学 理工学術院 准教授
- ・藤田 豊久 東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻 教授
- ・宇田 哲也 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授

◆ 評価日 平成26年6月

◆ 評価項目

- 【1】 研究組織(研究実施体制)の適切性
- 【2】 研究プロジェクトの進捗状況・研究成果

評価コメント(まとめ)	<b>【本プロジェクトは、当初の計画に沿って着実に進展しているか？】</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・鉛等重金属、セシウム等放射性物質、フッ素、ヒ素等陰イオン、ハロゲン、アルカリイオン、有機物といった多種多様にわたる有害物質を含む排水処理について充実した研究成果が着実に認められる。</li> <li>・計画に沿って多くの貴重な研究成果が得られている。</li> <li>・3年目であるが、1年目、2年目となるに従い、着実に研究結果が進歩しており、関連論文数も増大し、当初の計画に沿って進展していると考えられる。</li> </ul>
	<b>【特に優れている点】</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・平成24年度には29件、平成25年度には59件にも及び、国内外への学会発表ならびに原著論文発表を行っており、研究成果を積極的に社会に公表している。</li> <li>・過去にあまり研究されていない低濃度の有害物質あるいは分離・回収技術の創出として、それぞれ希薄な有害無機イオン除去、有機物質分解・除去、有価金属イオンの分離・回収のための新材料や方法を開発し、それぞれユニークな研究成果が得られている。</li> <li>・異なる分野の研究者が、様々な手法により問題解決に取り組んでおり、いわば湿式プロセスの玉手箱的存在になっている。</li> </ul>
	<b>【問題点・今後の課題】</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・水環境技術開発拠点としての更なる発展を目指し、日本全国の各種研究機関ならびに水環境関連技術の研究者と有機的な結合を目指していただきたい。</li> <li>・実際の希薄な有害無機イオン除去、有機物質分解、有価金属イオンの回収を行い、経済性を考慮して実用化に近づけてほしい。</li> <li>・学生の活躍の様子、学生の成長ぶりの情報が少ない。教育機関として、次世代を担う若手の教育にも力を入れていただきたい。また、関西大学のこの水関係の拠点のPRを国内に向けても積極的に行うべきと考える。研究設備で購入したXPSがどのように研究の進展に役立っているかはいただいた資料では不明であった。</li> </ul>	
<b>【期待される研究成果】</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>・本研究で開発された技術は、低濃度に存在する難処理有害物質に対する安価な、あるいは安全な処理法として実用化が期待できる。</li> <li>・吸着材として、合成マンガン酸化物、Y-型ゼオライト、層状複水酸化物(LDH)、<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の利用、炭酸沈殿法m活性炭繊維布のメソ孔、パーベーパーレーション、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>の利用、空気のマイクロバブル圧壊によるラジカルの生成と多段式圧壊装置の利用、分離膜部材(ZIF)、メソポーラスカーボン分離膜および粒子の利用による応用が期待される。</li> <li>・研究者同士でさらにディスカッションを重ね、分野ごとに確立された常識を交換することにより、従来の研究の延長線にはない、まったく新しい研究成果が期待される。</li> </ul>	

外部評価

「希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境技術開発拠点の形成」

◆ 外部評価委員

- ・所 千晴 早稲田大学 理工学術院 教授
- ・藤田 豊久 東京大学大学院 工学系研究科 システム創成学専攻 教授
- ・宇田 哲也 京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授

◆ 評価日 平成28年4月

◆ 評価項目

- 【1】 研究組織(研究実施体制)の適切性
- 【2】 研究プロジェクトの進捗状況・研究成果

評価コメント(まとめ)	<b>【本プロジェクトは、当初の計画に沿って着実に進展しているか?】</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・大学院生やPD、学内外の若手研究者を活用しながら、国内外の論文誌や学会に積極的に成果を報告しており、着実な進展が認められる。</li> <li>・論文発表も一定量あり、着実に成果を進展させている。</li> <li>・国内、海外で多数の発表が行われており、着実に進展していると言える。</li> <li>・限られた予算の中で、PDならびRAの雇用が行われている。</li> </ul>
	<b>【特に優れている点】</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ヒ素、鉛、銅、亜鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲンなど多種多様な有害物質に対して、化学的なアプローチのみならず、物理化学的、物理的アプローチも取り入れた技術を開発している点。</li> <li>・Cs、Srの効果的なチタノシリケート系吸着剤ETS-1を超えるmerlinoiteの製造。</li> <li>・F-イオン吸着剤としてCaが多い層状複水酸化物(LDH)の開発。</li> <li>・メリーゴーランド方式による2段階処理での各種イオンの除去。</li> <li>・鎖式化合物除去ではUV-TiO<sub>2</sub>、芳香族化合物除去ではO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>処理の適用。</li> <li>・オゾン含有マイクロバブルによる有機物の分解。</li> <li>・ZIF-8の微細化による吸着速度の増大。</li> <li>・安価な鉄鋼スラグを原料としたLDH合成と有害金属イオン除去と固定</li> <li>・球状キレート材における破過挙動の解明。</li> <li>・電気二重層を用いた希薄イオンの除去に関する研究はユニークであり、今後の研究の発展が期待される。</li> </ul>
	<b>【問題点・今後の課題】</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・各種技術に対して得られた知見を活かして、経済性評価等も取り入れ、真に社会に実装する試みが必要である。</li> <li>・放射性物の吸着除去は、吸着剤が安価で重量および体積が少ない吸着剤が望ましく、吸着元素の溶離など課題。</li> <li>・F<sup>-</sup>濃度のイオンメータによる測定の場合の他元素イオンの影響の確認、および混合溶液中のホウ素の吸着量の増加方法の検討。</li> <li>・Cl<sup>-</sup>イオンの活性炭繊維布への吸着および脱着による電圧や時間等の影響と2段階処理の課題。</li> <li>・促進酸化法による発生ラジカル種の確認。</li> <li>・オゾン含有マイクロバブル圧壊による発生ラジカルの水溶液条件影響調査。</li> <li>・作成したZIF-8による実際のイオンへの吸着および分離実験。</li> <li>・FeとAlの複合酸化物と鉄鋼スラグ由来の合成したLDHとの比較。</li> <li>・キレート吸着材へのモデルと実験の比較および破過曲線の解明。</li> <li>・異なる技法に習熟した多数の湿式の研究者が集合しているという状況を考えれば、相互に研究の批評・議論を行うワークショップ等を行うべきではないか。</li> </ul>	
<b>【期待される研究成果】</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>・これまで個別の有害元素に対して、小規模に検討されてきた廃水処理技術を体系化し、俯瞰的に有用な技術を提携できる拠点の形成が期待される。</li> <li>・合成したETS-1を超えるmerlinoiteの製造によるCs吸着量の増加およびCs、Srの選択性。</li> <li>・層状複水酸化物(LDH)によるフッ素排水基準8ppm以下にする可能性。</li> <li>・マイクロ孔性の活性炭繊維布による電圧印加による塩素の濃縮と二段処理試験による塩化物イオンの除去。</li> <li>・O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>とUV-TiO<sub>2</sub>処理の差によるTOC除去率の明確化。</li> <li>・オゾンを含むマイクロバブルのプランジャーポンプによる圧壊で生じたラジカルを利用したベンゼン環を含む有機物の分解。</li> <li>・メカノケミカルによるZIF-8の製造と微細化による吸着速度の増加。</li> <li>・FeとAlの複合酸化物によるヒ素(3価および5価)の除去と鉄鋼スラグ由来の合成したLDHによる有害金属の除去。</li> <li>・キレート吸着剤への2成分吸着における破過挙動の解明。</li> <li>・学会発表リストには多数の学生の名前が挙がっている。彼らの卒業後の活躍に期待したい。</li> </ul>	

(271014: 学校法人関西大学)

別添

「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」中間評価  
(平成26年度実施分)に係る研究進捗状況評価票

大学名	研究組織名	研究代表者名
関西大学	希薄水環境技術開発ユニット	三宅 孝典
申請区分	研究拠点を形成する研究	研究プロジェクト番号
		S1201026
研究プロジェクト名	希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境技術開発拠点の形成	
<p>【研究進捗状況報告書概要に対する評価】</p> <p>1 研究組織について 様々な化学分野の研究者が3つのグループに分かれグループ間の連携を図りながら水環境分野の総合的な研究に取り組んでいる。</p> <p>2 研究施設・設備等について 関西大学ハイテクリサーチセンターに研究施設が設けられ、実験装置、分析装置等の設備が設置され有効に活用されている。</p> <p>3 研究プロジェクトの進捗状況・研究成果等について 水中の有害物質の除去、有機物質の分解、除去、微量有価物の分離回収ともにおおむね順調に進捗している。微量有価物の分離回収については特許の出願も行われている。</p> <p>4 その他(選定時「留意事項」への対応状況等) 該当無し。</p>		
<p>5 総合所見 ( A ) これまでの進捗は順調であり、今後、水環境技術の実用化が見通せるシーズが見いだされることを期待したい。</p>		

「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」中間評価  
 (平成26年度実施分)に係る研究進捗状況評価票

大学名	研究組織名		研究代表者名
関西大学	希薄水環境技術開発ユニット		三宅 孝典
申請区分	研究拠点を形成する研究	研究プロジェクト番号	S1201026
研究プロジェクト名	希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境技術開発拠点の形成		
<p>【研究進捗状況報告書概要に対する評価】</p> <p>1 研究組織について            学内12名の研究者を中心とする組織で三つのテーマに分かれている。院生のRAやPDなど、若手も巻き込む体制で研究を進めている。</p> <p>2 研究施設・設備等について            初年度に9000万円程かけて、分光装置等を導入している。研究費としては、受託研究や科研費等も投入し本事業に私学助成として支出する額を大幅に上回る経費を投入している。</p> <p>3 研究プロジェクトの進捗状況・研究成果等について            有害物質の除去という、大変分かり易いテーマに対し三つの面から取り組んでおり、基礎的なところでそれぞれ成果が出て、論文としてまとめられているとともに、特許も出している。外部評価も実施し、定期的なシンポジウムを開催するなど、拠点形成に向かって着実に進捗していると思われる。</p> <p>4 その他(選定時「留意事項」への対応状況等)            特に留意事項は付されていない。</p> <p>5 総合所見 ( A )            社会的にも有意義な研究目標を設定して、着実に拠点形成が進んでいると思います。論文や特許なども発表し、今後は実用化等を視野に入れた研究計画を立て、本事業期間としての成果をはっきりと示すことができるようなとりまとめ計画を立案するとともに、さらに発展展開する中期的な計画も立案して下さい。</p>			

## 希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた水環境 技術開発拠点の形成

研究代表者：三宅 孝典  
 研究担当者：荒木 貞夫・池永 直樹・岡田 芳樹・小田 廣和・  
 芝田 隼次・田中 俊輔・中川 清晴・三宅 義和・  
 村山 憲弘

### はじめに

水環境技術は国際的に関心の高い課題であり、省エネかつ産業競争力の高い新しい水処理技術を普及させることが急務である。特にアジアにおいて、水環境問題は経済発展を阻害する大きな課題の一つである。本プロジェクトでは、従来技術で対応可能な範囲よりもはるかに低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度な水処理技術の創出を目指す。また、世界的に先導的な役割を果たすために、要素技術の開発と水循環システムに対する運営・管理に至る一連の実践的取り組みを、水資源循環工学として体系化する。水環境分野は多くの領域からなり、本プロジェクトでは、水供給、再利用、資源回収における水の質と量の両面の総合的な最適化を行う。これらにより、21世紀に人類が持続的発展を続けるために資することを目指す。本プロジェクトは、上記目的を達成するため、

- I. 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究
- II. 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究

III. 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究の3つの技術の研究開発を実施する。本プロジェクトは、本年度から5年計画でスタートしたものであり、以下に本年度の研究成果について報告する。

### I. 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究

#### 1. 希薄水溶液中のCdイオンの選択的除去

三宅 孝典\*

#### 1.1. 緒言

カドミウム(Cd)は、イタイイタイ病の原因物質であり、また、低濃度で発がん性を示すなど、人体にとって

有害な元素であり、工場や鉱山の廃水に含まれている。このためCdの排水基準は、0.1 ppm の厳しい値となっている。本研究では、鉛の吸着除去に高い性能が見出された高評面積のマンガンをCdの吸着除去に応用する検討を行った。また、セシウムの除去に関する予備的検討も行った。

### 1.2. 実験

#### 1.2.1. 吸着剤 (Meso-Mn) の調製

過マンガンを純水150mLに溶解し、ここに還元剤としてマレイン酸0.010molを純水150 mLに溶解した溶液を滴下し、1 h攪拌した。24h室温で熟成後、得られた黒色沈殿を純水で洗浄した。70℃で一晩乾燥後、空気雰囲気下200℃で3 h焼成し、メソポーラスマンガンを得た。

#### 1.2.2. 水溶液中のCd<sup>2+</sup>除去

Cdを含む廃水はpHが3~7であることが多いとされていることから、除去実験時のpHを6.0とした。硝酸カドミウム四水和物を用いて目的の濃度、pHに調整した溶液を50mL、吸着剤としてMeso-Mnを0.050g用いた。室温、密栓下で所定の時間攪拌しCd<sup>2+</sup>の吸着を行った。吸着後の溶液中に残存するCd<sup>2+</sup>の量をICPにより定量し、初濃度との差から吸着量を計算した。

### 1.3. 結果と考察

まず、カドミウムイオン (Cd) を排水基準値以下に除去できるかどうかをマンガンの量を変えて検討した。その結果、50ppmのCd水溶液50mLに対し、0.060gのマンガンをを用いることで排水基準の0.1ppmを達成できることが分かった(Table 1)。また、吸着等温線の解析からCdイオンの吸着が、Langmuir型の単分子層吸着であり、単分子層吸着容量が0.46mmol/gであることが分かった(Fig. 1)。

Cd吸着に伴うマンガンの表面電位を測定した

\* 環境都市工学部教授 (工博)

Table 1 Effect of the amount of adsorbent

Meso-Mn [g]	Remained amount of Cd <sup>2+</sup> [ppm]		
	1 h	6 h	24 h
0.05	25.4	22.2	20.0
0.10	14.9	10.8	6.9
0.20	4.4	2.1	1.0
0.40	0.7	0.3	0.2
0.60	0.5	0.3	< 0.1

Adsorbent weight: 0.050 – 0.60 g  
 Initial Cd conc.: 50 ppm (0.44 mmol/L)  
 Contact time: 24 h, Initial pH: 6.0  
 pH control: HNO<sub>3</sub>

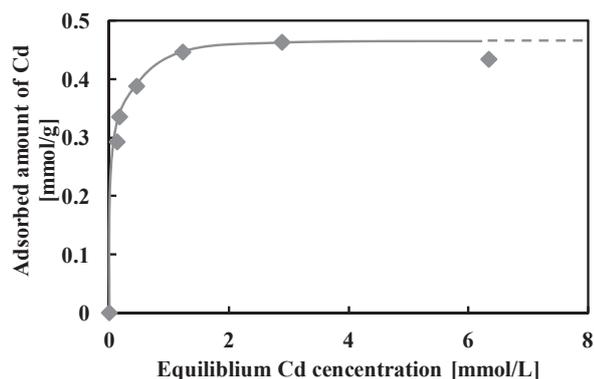


Fig. 1 Adsorption isotherm of Cd ion with manganese oxide  
 Adsorbent weight: 0.050 g  
 Initial Cd conc.: 50 – 800 ppm (0.44 – 7.10 mmol/L)  
 Contact time: 240 h, Initial pH: 6.0  
 pH control: HNO<sub>3</sub>

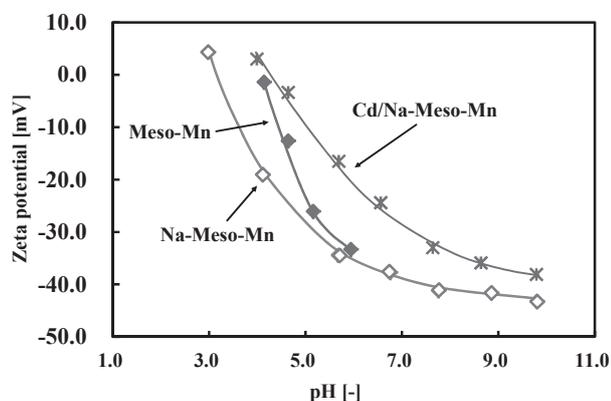


Fig. 2 Change of zeta potential of Meso-Mn and Na-Meso-Mn before and after adsorption of Cd<sup>2+</sup>

(Fig. 2)。その結果、Cdの吸着により、表面電位が正の方向にシフトしていることが分かった。負に帯電していた表面にCdイオンが吸着した結果と推定されるが、Cdイオンの除去メカニズムについては今後の検討課題である。

## 2. $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるヒ素の吸着挙動と温度特性

芝田 隼次\*、村山 憲弘\*\*

### 2.1. 緒言

現在、世界各地で地下水のヒ素汚染が拡大し、深刻な環境問題となっている。ヒ素の排水基準値は年々厳しくなり、1993年に世界保健機関(WHO)の飲料ガイドライン値は0.05mg/dm<sup>3</sup>から0.01mg/dm<sup>3</sup>へと改定された(WHO、1993)。しかし、多くの地域の地下水で基準値を上回る濃度のヒ素が検出されている。特にアジア圏のヒ素汚染が進んでおり、バングラディッシュで0.5-2500 $\mu$ g/dm<sup>3</sup>、中国で40-2400 $\mu$ g/dm<sup>3</sup>、インドで10-3200 $\mu$ g/dm<sup>3</sup>の濃度のヒ素が観測されている。ヒ素は地下水中で亜ヒ酸(As(III))およびヒ酸(As(V))として存在する。地表水ではAs(V)が主に存在するが、地下水は還元状態であり、As(III)が支配的である。As(III)はAs(V)よりも毒性が強いため、早急な除去が求められている。As(V)を除去できる吸着剤は報告されているが、As(III)とAs(V)の両方を処理する吸着剤の報告例は少ない。本研究では吸着法による水溶液中のヒ素の除去を目的として、種々の金属酸化物によるヒ素の吸着除去試験を行った。吸着剤として安価でAs(III)と親和力の強いFeの酸化物を用いることとした。種々のFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>のモル比で合成した $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いてヒ素の吸着挙動と温度による吸着特性について検討した。

### 2.2. 実験と結果

Asの除去試験：種々の金属酸化物によるAsの除去試験はつぎのようにして行った。As(III)およびAs(V)濃度をそれぞれ10mg/dm<sup>3</sup>の濃度で含む単味溶液を用いた。吸着剤として試薬の金属酸化物を用いた。HClおよびNaOHを用いて水溶液のpHを調整した。固液比0.1g : 20cm<sup>3</sup>として縦型振盪機(SR-2W, タイテック(株))を用いて一定の時間振盪した。固液分離後、水溶液中の残留As濃度を高周波プラズマ発光分析装置(ICP-7510, (株)島津製作所, 以下ICP)により測定して除去率を算出した。水溶液のpHはpHメーター(F-52, (株)堀場製作所)を用いて測定した。全自動ゼータ電位測定装置(ZEN2600, Malvern Inst.)を用いて吸着剤のゼータ電位を測定し、等電点を求めた。

Asは地下水中(pH6.5-8.5)でAs(III)およびAs(V)として存在する。As(III)およびAs(V)の化学種の存在割合とpHの関係をそれぞれFigure 3およびFigure 4に示す。As(III)(H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>)の酸解離定数は10<sup>-9.1</sup>、10<sup>-12.1</sup>、10<sup>-13.4</sup>である。As(III)(H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>)はpH7以下で中性種(H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>)と

\* 環境都市工学部教授 (工博)

\*\* 環境都市工学部准教授 博士(工学)

して存在し、pH7以上でヒ酸イオン( $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ )として存在する。一方、As(V) ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )の酸解離定数は $10^{-2.1}$ 、 $10^{-6.7}$ 、 $10^{-11.2}$ である。As(V)はpH1以上で亜ヒ酸イオン( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ および $\text{AsO}_4^{3-}$ )として存在する。多くの金属酸化物の表面は水と接することによって水和を起こし、水酸基に覆われる。金属酸化物には等電点があり、溶液のpHに依存して正または負に帯電する。金属酸化物は等電点以下のpHで正の電位を持ち、等電点以上のpHで負の電位を持つ。

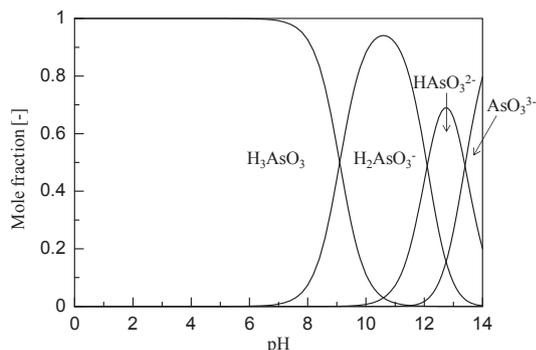


Fig. 3 Distribution diagram of As(III) in aqueous solution

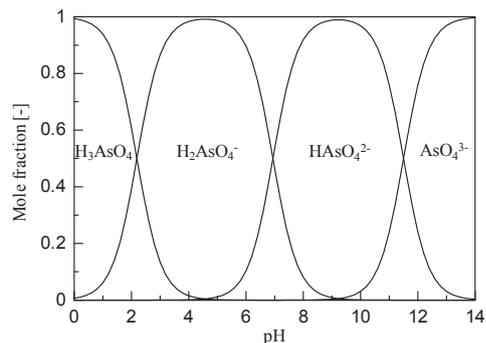


Fig. 4 Distribution diagram of As(V) in aqueous solution

種々の金属酸化物によるAsの吸着除去試験を行ったところ、 $\text{TiO}_2$ (anatase)および $\text{PbO}$ を用いたときAs(III)およびAs(V)の除去率は95%以上であった。金属酸化物の種類によって等電点や比表面積が異なるため、それぞれの金属酸化物について特徴的なAsの吸着現象を示す。 $\text{SiO}_2$ は等電点がpH2付近にあり、pH2以上で負のゼータ電位を持っているため、陰イオン種として存在するAsの吸着は極めて低い。一方、大きい比表面積を持つ $\text{TiO}_2$ やAsと化合物を形成するPbやFeによるAsの吸着量は多いと考えられる。As(III)とAs(V)の除去率を比較すると、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 以外のいずれの金属酸化物を用いてもAs(V)よりもAs(III)の方が吸着量は多く、As(III)との親和力が強いことが予測される。Asの価数と金属酸化物の種類によって吸着量に差異がみられたため、As(III)とAs(V)それぞれについて除去率と金属酸化物の等電点の関係性を調べた。溶液のpHを変化させてAsの除去挙動を調べたところ、いずれの金属酸化物を用いてもほぼ同

様の吸着挙動が得られた。平衡pH7のときのAs(III)およびAs(V)の除去率におよぼす等電点の影響を調べたところ、 $\text{TiO}_2$ (anatase)を用いたときAs(III)とAs(V)の両方とも96%の除去率が得られた。 $\text{TiO}_2$ (anatase)の比表面積は $93.0\text{m}^2/\text{g}$ と他の金属酸化物と比較して8-12倍程度大きいため、高い除去率が得られたと考えられる。As(III)はpH7以下で中性種として存在するため、ファンデルワールス力のような物理的な作用または化学的な作用によって金属酸化物に吸着されると考えられる。

### 2.3. まとめ

地下水を想定した水溶液からAs(III)およびAs(V)の両方を除去することを目的として、種々の金属酸化物または合成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いてヒ素の吸着除去試験を行った。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の合成時に $\text{Fe}^{2+}$ に対する $\text{Fe}^{3+}$ の量を多くするにつれ、比表面積の大きな合成物が生成した。比表面積の大きなFeの酸化物ほど高いヒ素の除去率が得られ、ヒ素の除去に効果的であることがわかった。ヒ素の吸着挙動の検討からはAs(III)とAs(V)の除去率がpHに依存していることがわかった。As(III)は吸着前後のゼータ電位の変化から中性分子として存在するpH7以下では物理的または化学的作用によって吸着される。As(V)はpH1以上で陰イオン種として存在するため、酸化物の等電点以上のpHでは静電的反発力が大きく作用し、除去率が減少すると考えられる。吸着の温度依存性はAs(III)よりもAs(V)の方が強く、いずれの吸着にも化学的な作用が関係していることがわかった。

## 3. フッ素含有排水の処理に関する研究

池永 直樹\*

### 3.1. 緒言

フッ素化合物は高純度グラファイトの製造、アルミナの電気分解などの産業において広く利用され、その使用量は近年増大している。しかし、高濃度のフッ素化合物は人体にとって有害であり、また自然界で分解されにくいことから水質汚染を引き起こすなどの問題がある<sup>1)</sup>。そのため、フッ素イオン濃度の排出基準が8ppmと定められている。フッ素イオンの除去方法として、1次処理で排水にCa塩を添加することでフッ素イオンを $\text{CaF}_2$ として沈殿させ、その後2次処理として $\text{Al}(\text{OH})_3$ などによる吸着処理を行う方法が一般的に行われている。しかし、発生污泥が膨大な量になることや $\text{Al}(\text{OH})_3$ のコストの面で問題となっている<sup>2)</sup>。

当研究室では沈殿剤として微粉碎したCaOを用いたときに $\text{F}^-$ 濃度が低下し、Caの利用効率が向上することを

\* 環境都市工学部教授 博士(工学)

報告した<sup>3)</sup>。さらに、(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca水溶液を沈殿剤として用いることでF<sup>-</sup>濃度を8ppm以下まで低減でき、加えて沈殿物がCaF<sub>2</sub>のみであることでフッ酸の原料として再利用できる可能性を報告した<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、水溶性でかつ(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Caより分子量の小さいCaCl<sub>2</sub>を用いることで投与量の削減、および反応時間の短縮を目的とし、フッ素イオンの除去挙動を評価した。

### 3.2. 実験

3.2.1. 模擬排水溶液の調製：純水500mLにNaF1.1043gを加え、F<sup>-</sup>濃度1000ppmの溶液を調製した。

3.2.2. 実験方法：pH=3.0~9.0に調整した模擬排水溶液 100mLにCaCl<sub>2</sub>を0.10~0.44g加え、15~120min攪拌して反応させた。反応後、遠心分離機を用いて固液分離を行った。固体は重量測定とXRD分析を行い、液体中のF<sup>-</sup>濃度はイオンメーターで測定した。また、CaF<sub>2</sub>の回収率、Ca利用率、F除去率は以下の式から算出した。

$$\text{固体回収率}[\%] = \frac{\text{回収したCaF}_2\text{に含まれるFの物質量}}{\text{模擬排水中のFの物質量}[\text{mol}] - \text{反応後のFの物質量}[\text{mol}]} \times 100$$

$$\text{Ca利用率}[\%] = \frac{(\text{模擬排水溶液のFの物質量} - \text{反応後のFの物質量}[\text{mol}])}{\text{投与したサンプルのCa物質量}[\text{mol}] \times 2} \times 100$$

$$\text{F}^- \text{除去率}[\%] = \frac{\text{模擬排水溶液のFの初濃度}[\text{ppm}] - \text{反応後のF濃度}[\text{ppm}]}{\text{模擬排水溶液中のFの初期濃度}[\text{ppm}]} \times 100$$

### 3.3. 結果および考察

F<sup>-</sup>除去に及ぼすpHの影響をTable 2に示す。いずれのpHでもF<sup>-</sup>除去率やCa利用率に差異はほとんど見られなかったが、固体回収率はpH=5.0において最も大きくなった。CaF<sub>2</sub>のゼータ電位がpH=5.0付近でゼロになるために、CaF<sub>2</sub>の微粒子が凝集し、固体回収率が最大に

Table 2 フッ素除去に及ぼすpHの状況

Run	投与量[g]	pH値	CaF <sub>2</sub> [g]	F <sup>-</sup> 初濃度[ppm]	F <sup>-</sup> 残存濃度[ppm]	回収率[%]	Ca利用率[%]	F <sup>-</sup> 除去率[%]
13	0.29	3.0	0.026	973	128	13.0	83.8	86.9
14	0.29	4.0	0.061	971	131	30.6	83.2	86.5
15	0.29	5.0	0.107	1012	164	51.3	84.2	83.8
16	0.29	7.0	0.044	1039	139	20.5	89.2	86.6
17	0.29	9.0	0.021	992	143	10.1	84.1	85.6

攪拌時間 10[min]

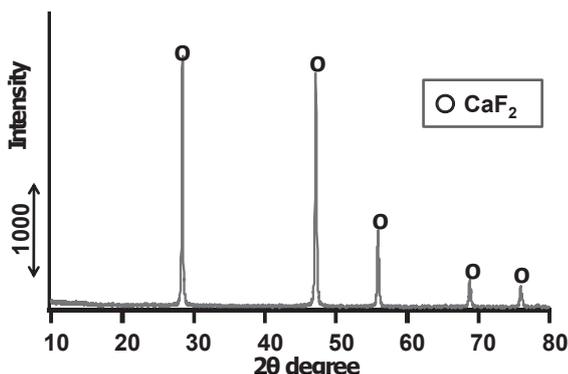


Fig. 5 実験後に得られた沈殿物のXRDのパターン

なっただと考えられる。また、このとき得られた固体のXRD分析を行った結果をFig. 5に示す。固体は結晶性のCaF<sub>2</sub>のみであることが確認できた。CaF<sub>2</sub>はフッ酸の原料であり、得られた固体を廃棄処分することなく、再利用が可能である。

### 参考文献

- 1) K. Gopal, *et al.*, Sep. Purif. Technol., **50** (2006) 310.
- 2) 福井直樹, 兵庫県立健康環境科学研究所年報, **1** (2002) 174.
- 3) 井後あゆみ, 関西大学卒業論文 (2011).
- 4) 小島久美子, 関西大学卒業論文 (2012).

## 4. 電気二重層の原理を用いた希薄溶液中のイオン除去に関する研究

小田 廣和\*, 中川 清晴\*\*

### 4.1. 緒言

研究分担者らは、これまでに電気二重層の原理を用いた水溶液中のイオンの吸着操作は、電極の再生利用が容易であり、特に希薄溶液の処理において良好な性能を示すことを報告してきた<sup>1)-3)</sup>。電気二重層吸着量は、一般に多孔性炭素材電極の比表面積に支配されるとされている。しかし、近年キャパシターの分野では、メソ孔が物質移動の観点から、その重要性が指摘されている。そこで本報告では表面積やマイクロ孔容積がほぼ等しい二種類の活性炭繊維布を使用し、メソ孔が硬水の軟水化に与える影響を考察した。

### 4.2. 実験方法

#### イオン除去操作

#### 4.2.1. 活性炭繊維布(ACF)の性状評価法

C070(ユニチカ(株)製)及びkynol(群栄化学工業(株)製)の細孔構造を77K窒素吸脱着測定により、比表面積はBET法、マイクロ孔容積はt-plot法、メソ孔はDH法を用いて算出した。性状をTable 3に示した。

Table 3 Characteristics of activated carbon fibers

Sample	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>micro</sub> ml/g	V <sub>meso</sub> ml/g	V <sub>total</sub> ml/g	V <sub>meso</sub> /V <sub>total</sub> %
C070	1400	0.64	0.31	0.95	32.6
Kynol	1550	0.61	0.11	0.72	15.3

#### 4.2.2. 大型装置を用いた長期サイクル実験

C070を外径8.2cm、内径2.5cmの中空状に裁断し、グ

\* 環境都市工学部教授 (工博)

\*\* 環境都市工学部准教授 博士(工学)

ラファイトフォイルおよびセパレーターと共にACFが54層になるように縦列に積層して大型セル装置を作成した。硬水を流量50ml/minで通水し、吸着(1.5V, 20分)→脱離(-1.5V, 1分)→回収(0V, 10分)を各々1サイクルとし、計100サイクル除去操作を行い、電気二重層吸着の長期安定性を評価した。

### 4.3. 結果及び考察

#### 4.3.1. 大型装置によるサイクル実験

電極としてC070を用いた100サイクル間の操作特性(処理容量100L)をFig. 6に示した。

80%程度の除去率を維持し、イオンの吸着及び電極の再生が効率的に行われたと考えられる。

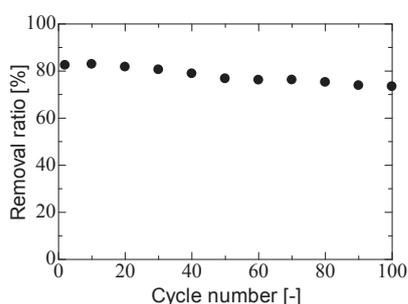


Fig. 6 Relationship between cycle number and removal ratio

#### 参考文献

- 1) M. Hamada, S. Yoshida, K. Nakagawa, H. Oda, ECS Transactions, 28, (2010), 81-88.
- 2) 濱田益豊, 中村敬也, 中川清晴, 小田廣和, 炭素, 248, (2011), 122-126.
- 3) 小田廣和, 分離技術会誌, 42(5), (2012), 270-278.

## II. 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究

### 1. 疎水性分離膜による水中有機物の分離・回収技術の開発

荒木 貞夫\*

#### 1.1. 緒言

本研究では排水に含まれる有機成分の除去・回収のための技術として、疎水性シリカ膜を用いたパーバレーション(PV)について検討を行った。一般的にはシリカ膜の表面の疎水化は、シリカ膜を調製し、トルエン中でシリカカップリング剤を用いてグラフト重合によって行なわれているが、ケイ酸エチル(TEOS)と有機シラン前駆体であるフェニルトリエトキシシランPhTESの

共重合による一段階の合成で、シリカに疎水性官能基の導入を試みた。有機物の動的分子直径は水のものと比較して大きいため、有機物に適した細孔を形成させる必要がある。そこで、細孔を形成させるためにアルキル鎖長の異なる界面活性剤を用いて分離特性に及ぼす影響を検討した。また、有機成分の膜への吸着特性を把握し性能との関係を検討したので報告する。

#### 1.2. 実験方法

エタノール中に鎖長の異なる界面活性剤アルキルトリメチルアンモニウムブロミド(CnTAB, n=1, 6, 12, 16, 18)、TEOS、PhTESを加えた。その後、1N HNO<sub>3</sub>を滴下し、室温で24h攪拌を行った。前駆溶液をγ-アルミナ中間層を有するα-アルミナ支持体管上にディップコートした。その後、乾燥させ453Kで熱処理を行った。CnTABを除去するためエタノールによって洗浄し、膜を調製した。得られた膜の分離特性をPVによって評価した。有機溶媒5wt%、透過圧力40Paの条件、298Kで、透過蒸気を液体窒素によって捕集し、重量と水分濃度を測定することで透過流束を算出した。

#### 1.3. 実験と考察

5wt%酢酸エチル水溶液の浸透気化分離における界面活性剤の鎖長と分離性能の関係をFig. 7に示す。C10TABを用いた膜で酢酸エチルの透過流束および分離係数が最も大きい値を示した。しかし、C1TABおよびC18TABを用いた膜で水の透過流束が高い値を示した。それぞれの膜について、水の接触角を測定した結果、C1TABとC18TABを用いた膜の接触角は他の条件で調製した膜のものに比べて低い値を示した。界面活性剤がシリカ源の重縮合反応に影響を及ぼし、膜の疎水性が低下した可能性が考えられる。酢酸エチルの透過は酢酸エチルが膜表面に吸着し、細孔を塞ぐことで水の透過を抑えていると考えられる<sup>1)</sup>。C1TABとC18TABについては、疎水性が低下し、酢酸エチルのとの親和性が低下したことで水の透過が増加したと考えられる。また、C18TAB

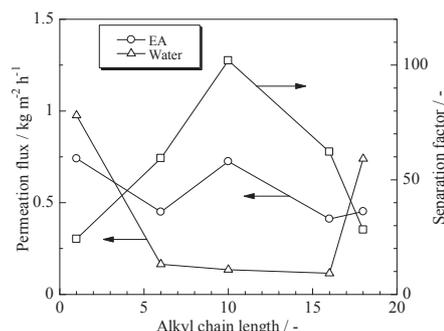


Fig. 7 Relationship between alkyl chain length and separation performance

\* 環境都市工学部助教 博士(工学)

では大きな細孔が形成され、水の透過が増加した可能性も考えられる。これらの結果から、酢酸エチルを選択的に透過させるために、最適な鎖長の界面活性剤を選定する必要があることが確認された。

分離性能に及ぼす吸着特性の影響について検討を行うために、C16TABを用いて調製した膜を各組成の溶液に浸漬し、吸着した溶液の濃度を測定した。結果をFig. 8に示す。全ての系において、供給液中の有機化合物濃度が増加するにつれ、吸着濃度の増加が観察された。各系での吸着濃度を比較すると、EA>MEK>IPAの順で高い値が示された。また、EA、MEK系に関してはかなり供給液が濃縮した組成で細孔内に存在していることが確認された。一方、IPAに関しては、供給液が濃縮した組成で細孔内に存在しているが、水の方が高い濃度で存在していることが示された。

さらに、298KにおけるPVにおける透過側の有機物濃度について、黒いプロットで示す。すべての系において、吸着の結果と同様に、供給液中の有機化合物濃度が増加するにつれ、透過側の有機化合物濃度の増加が観察された。PVによる濃度は、吸着した溶液が拡散することによって得られていると考えられる。これらの結果から、吸着が拡散によるものよりも分離性能に大きな影響を及ぼすことが示唆され、高い性能を得るためには透過物質との親和性向上が必要であると考えられる。

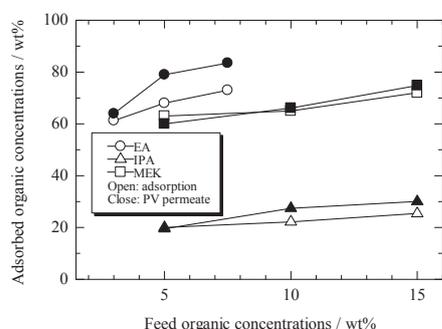


Fig. 8 Relationship between feed concentration and adsorption and the permeate concentration

#### 参考文献

1) D.-H. Park et al., Micropor. Mesopor. Mater., 66 (2003), 69.

## 2. 工業廃水における有機物分解除去に関する研究

岡田 芳樹\*

### 2.1. 緒言と目的

50 $\mu$ m以下の直径を有するマイクロバブルは物理的力によって急激に縮小(圧壊)させることで、断熱圧縮的

\* 環境都市工学部教授 (工博)

な作用により高温高压な反応場を形成し、ヒドロキシルラジカルが発生すると報告されている。本研究では、プランジャーポンプによりマイクロバブルを圧壊させてヒドロキシルラジカルを生成させ、メチレンブルーの分解を試み、分解の最適条件を検討した。本研究ではマイクロバブルの原料ガスとして、空気を使用した。

## 2.2. 実験装置および実験方法

### 2.2.1. ヒドロキシルラジカルの観測

プランジャーポンプによってマイクロバブルを圧壊させた時、ヒドロキシルラジカルが生成するのかどうかを観測する実験を行った。実験装置図をFig. 9に示す。

水槽内に、硫酸を用いてpH=1、2、7に調整し水を準備した。マイクロバブルの生成には巡回流式と加圧溶解式を組み合わせたマイクロバブル発生器を用い、発生器への導入気体流量は100mL/minとした。水はマイクロバブル発生装置へ送られ窒素あるいは酸素を原料としたマイクロバブルを同伴して、再び試験水槽へと循環させた。そして、マイクロバブルを圧壊させるためにプランジャーポンプを用いた。プランジャーポンプ内の圧力は4.0MPaであり、モーターの回転数は3380rpmであった。プランジャーポンプにより、水槽からマイクロバブルを含む水を吸引し、ポンプ内で加圧することでマイクロバブルの圧壊を試みた。その時、硫酸によりpHを調整したDMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide)水溶液20mlを、同伴させてプランジャーポンプ内へと送り込んだ。プランジャーポンプから吐水された水を採取用の容器に100ml採取し、採取した水を電子スピン共鳴装置ESR(Electron spin resonance)で分析した。

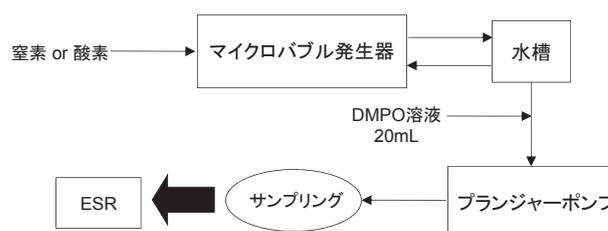


Fig. 9 ヒドロキシルラジカル観測実験装置図

### 2.2.2. マイクロバブルの圧壊によるメチレンブルー分解実験

実験装置図をFig. 10に示す。水槽内の試料溶液として、硫酸を用いてpH=1、2、7に調整した0.1mmol/Lメチレンブルー水溶液を用いた。マイクロバブル発生器を用いて、水槽内の水溶液を循環させることにより、試料中に空気マイクロバブルを発生させた。マイクロバブルを含むメチレンブルー水溶液をプランジャーポンプに導入し、マイクロバブルを圧壊させた後、水溶液を水槽に戻し循環させた。マイクロバブル発生器とプランジャー

ポンプの設定は2.2.1.と同様にした。そして、30分間隔で試料を採取し、メチレンブルー濃度の時間変化を調べた。メチレンブルー濃度の変化は、高速液体クロマトグラフィー-HPLCにより分析した。

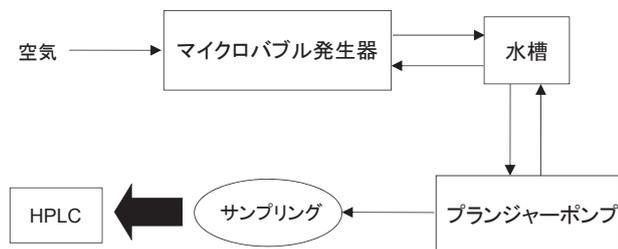


Fig. 10 空気マイクロバブルの圧壊によるメチレンブルー分解実験装置図

### 2.2.3. プランジャーポンプのみの稼働によるメチレンブルー分解実験

実験装置図をFig. 11に示す。プランジャーポンプに水溶液が減圧状態で吸引される際、水溶液中に溶解していた気体の気泡が発生する。そこで、マイクロバブル発生装置を用いず、プランジャーポンプ入口で発生する気泡を利用して、その気泡をプランジャーポンプ内で圧壊させることで、メチレンブルーを分解させることを試みた。事前に空気を飽和溶解させた水を原料として2.2.2.と同様の試料を密閉水槽内に準備した。プランジャーポンプの設定は2.2.1.と同様にした。30分間隔で試料を採取し、メチレンブルー濃度の時間変化を調べた。メチレンブルー濃度の変化は、HPLCにより分析した。

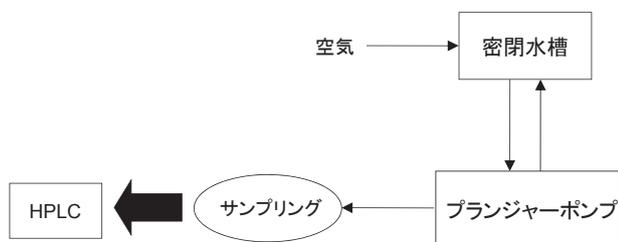


Fig. 11 プランジャーポンプのみを稼働させることによるメチレンブルー分解実験装置図

### 2.3. 結果と考察

Fig. 12より、窒素マイクロバブルを圧壊してもヒドロキシルラジカルは生成せず、酸素マイクロバブルを圧壊することでヒドロキシルラジカルが生成することがわかった。この結果より、マイクロバブル圧壊によるヒドロキシルラジカルの生成メカニズムとして、圧壊によりできるホットスポットにおいて、水分子が分解してヒドロキシルラジカルができるのではなく、酸素分子の分解が関与してヒドロキシルラジカルが生成すると推測された。

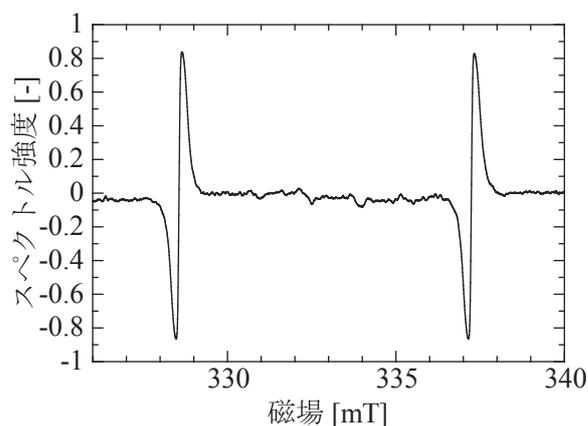


Fig. 12(a) 窒素マイクロバブル圧壊後のESRスペクトル

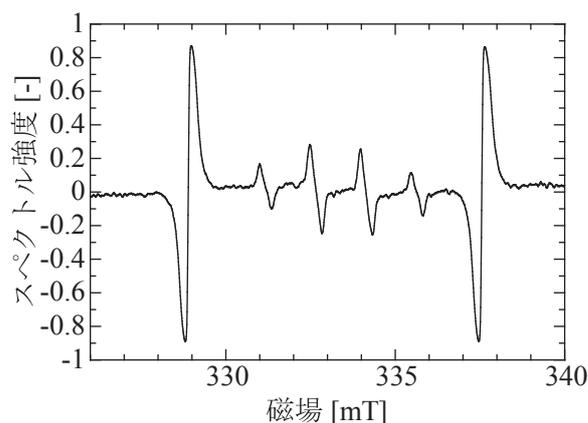


Fig. 12(b) 酸素マイクロバブル圧壊後のESRスペクトル

Fig. 13より、空気マイクロバブルの圧壊によりメチレンブルーを分解することができ、pHが低いほど分解効率が良いということがわかった。

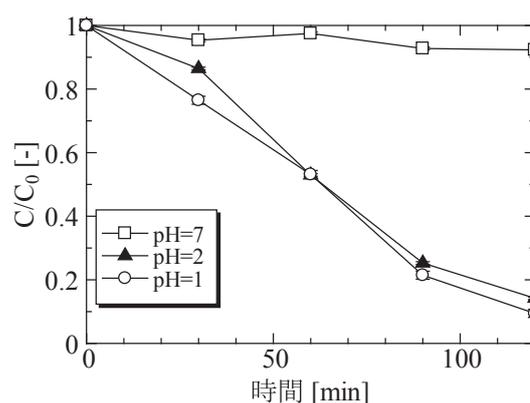


Fig. 13 空気マイクロバブルに圧壊によるメチレンブルー濃度変化

また、Fig. 14の結果より、pHが低いと、マイクロバブル発生装置を用いなくてもプランジャーポンプのみの稼働でメチレンブルーを分解することがわかった。

### 2.4. 結論

プランジャーポンプにより空気マイクロバブルを圧壊することができ、メチレンブルーを分解することができ

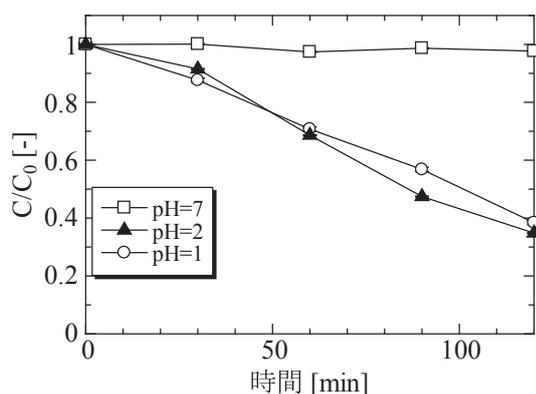


Fig. 14 プランジャーポンプのみを稼動させた時のメチレンブルー濃度変化

た。また、プランジャーポンプのみを稼動させた場合でもメチレンブルーを分解することができた。添加薬品、バブルの数を変化させることで有機物の分解を促進できると考える。

以上の実験結果より、空気を原料として、空気マイクロバブルを機械的に圧壊することでヒドロキシルラジカルを生成させ、そして生成したヒドロキシルラジカルにより水中に微量存在する有機物質メチレンブルーを分解除去させる技術の原理実証を行うことができた。

#### 参考文献

- 1) M. Takahashi et al., Chemosphere, **75**, 1371-1375 (2009).

### 3. 希薄水溶液中の有機溶剤の除去に関する研究

田中 俊輔\*, 牧野 貴至\*\*

#### 3.1. 緒言

省エネルギー的分離技術は、環境学的・生物学的視点、産業分野におけるエネルギー削減の観点から、ますます重要度が高まっている。分子ふるいや選択吸着の効果を有するゼオライト、シリカ、カーボンなどを部材とした分離膜が研究されている。一方、金属イオンと有機架橋配位子からなる結晶性の金属錯体集積物は、自己組織化型の多孔性材料として注目されており、活性炭やゼオライトをはるかに超える高比表面積を有する。また、有機架橋配位子の分子デザインと、金属との組み合わせによって、非常に幅広い構造設計が可能であり、その骨格構造は高い『構造柔軟性』を有している。本研究課題では、結晶性でありながら高い構造柔軟性と疎水性ナノ空間を有するゼオライト様イミダゾレート骨格体 (ZIF)

\* 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

\*\* 産業技術総合研究所研究員 (工博)

に注目し、新規な高度分離膜を創製すること、および膜透過機構を解明することを目的とする。本課題の実用化を推進し、省エネルギー型の有機溶剤選択分離技術の普及を目指したい。

#### 3.2. 分離膜部材 (ZIF) の合成

一般に、ZIFはN,N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒を用いたソルボサーマル法にて合成される。しかし、有機溶媒の使用は、その揮発性、可燃性、毒性による安全上の問題や環境への影響ばかりでなく、生成物の細孔内にバルキーな有機分子が残存することが問題となる。本研究では、環境負荷の低減を図るとともに、清浄な界面を有する機能性分離部材の開発を目的として、水を溶媒としたクリーンプロセスによるZIF-8 (Fig. 15) の合成法の開発に取り組んだ。

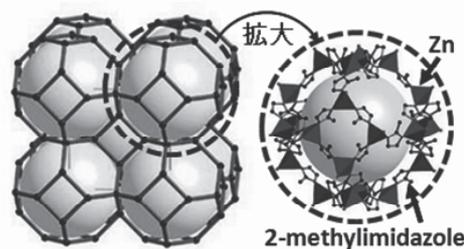


Fig. 15 ZIF-8の結晶構造 (ソーダライト型トポロジー)

亜鉛源として硝酸亜鉛六水和物 ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; Zn)、有機架橋配位子として2-メチルイミダゾール ( $C_4H_6N_2$ ; Hmim) を用いた。前駆溶液 (Zn水溶液とHmim水溶液) を混合し、室温下で攪拌することにより生成物を得た。

#### 3.3. 分離膜部材 (ZIF) の特性

PXRD測定より、Hmim/Zn = 40以上のとき、ZIF-8の単結晶が得られることがわかった。低Hmim/Zn比では、水酸化亜鉛や塩基性硝酸亜鉛などの副生成物も生成した。ZIF-8合成におけるHmim/Znの量論比は4であることから、水を溶媒とする合成では過剰のHmimが必要であることがわかった。一方、従来法に比べて、本手法は室温下で、かつ短時間 (~30min) でZIF-8を合成できる環境負荷の低いクリーンプロセスであることを実証した。さらに、本合成法で得られるZIF-8は有機溶媒中で調製されるZIF-8に比して結晶性が高く、およそ1.5倍

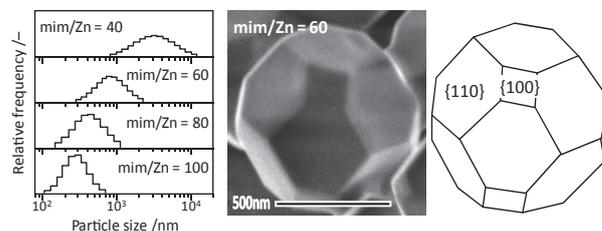


Fig. 16 本研究で調整したZIF-8結晶とその粒子径分布

高い比表面積(～1900m<sup>2</sup>/g)を有する。また、Hmim/Zn比を調整することにより、結晶サイズを数百nm～数μmで制御できることが特長であり、種結晶の塗布を利用した二次成長法による分離膜化プロセスに用いる結晶として適している (Fig. 16)。

#### 参考文献

- 1) S. Tanaka et al., *Chemistry Letters*, **41** (2012) 1337-1339.

### Ⅲ. 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

#### 1. 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究

三宅 義和\*

##### 1.1. 緒言

化学吸着の動力学を表すモデルとして、擬一次反応モデルと擬二次反応モデルがよく使われる。擬二次反応モデルは、(1)式で表され、初期条件の下で解くと(2)式となる。

$$dq/dt = k_2(q_e - q)^2 \quad (1)$$

$$t/q = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

この式は種々の系での吸着速度実験結果を相関する基礎式として多用されているが、その物理的意味については殆ど議論されていない。本研究では、擬二次反応モデル式について、一つの物理的意味を与えた。そしてチオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子を調製し、水溶液中の銀イオンの吸着速度過程を測定して、このモデルの妥当性について検討した。

#### 擬二次反応モデルの物理的意味

吸着剤の形状が球状で、吸着剤中に吸着質が拡散・吸着しながら、吸着剤表面からその内部へと拡散していると仮定する。このとき吸着量  $q$  (mmol/g)が、次式の球座標系での拡散方程式で記述できると考える。

$$\partial q/\partial t = D_p(\partial^2 q/\partial r^2 + (2/r)\partial q/\partial r) \quad (3)$$

この式を次の初期条件、境界条件の下で解くと、(4)式で定義される平均吸着量が計算できる。

I.C.:  $q = 0$  at  $t = 0$ :

B.C.:  $\partial q/\partial r = 0$  at  $r = 0$  (center): B.C.:  $q = q_s$  at  $r = r_0$  (surface)

$$\overline{q}(\tau) = \frac{1}{(4\pi r_0^3/3)} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 q dr = q_s \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \right] \quad (4)$$

この式で計算される平均吸着量と無次元時間は、 $\tau = \frac{D_p t}{r_0^2}$  (5)式で相関でき、相関係数は0.9998であった。

$$\frac{\tau}{\overline{q}(\tau)/q_e} = 0.02335 + 0.96912\tau \quad (5)$$

このことは、(2)式の擬二次反応モデルの関係が次式であることを意味しており、(1)式の速度定数は、(7)式で表される。

$$\frac{t}{q} = 0.02335 \left( \frac{r_0^2}{D_p q_s} \right) + \left( \frac{0.96912}{q_s} \right) t \quad (6)$$

$$k_2 = \frac{D_p}{0.02486 q_s r_0^2} \quad (7)$$

以上のモデルを実証するために、チオール基で修飾した直径1.4μmの単分散球状メソポーラスシリカ粒子を調製した<sup>1)</sup>。この球状メソポーラスシリカ粒子による水溶液中の銀イオン濃度の時間変化を、イオンメーターを用いて測定した。実験値から吸着量 $q$ を計算し、(6)式の線形関係からパラメータの値を決定した結果、拡散係数の値は、 $(0.25 \sim 6.0) \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$  になった。

##### 1.2. 結言

擬二次反応モデルに一つの物理的意味を与え、球状メソポーラスシリカ粒子による銀イオンの吸着速度過程を相関した。

#### 参考文献

- 1) Y. Miyake, M. Yosuke, E. Azechi and S. Tanaka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(2), (2009), 938-943.

\* 環境都市工学部教授 (工博)

## 希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた 水環境技術開発拠点の形成

研究代表者：三宅 孝典  
 研究担当者：荒木 貞夫・池永 直樹・岡田 芳樹・小田 廣和・  
 芝田 隼次・田中 俊輔・中川 清晴・三宅 義和・  
 村山 憲弘

### はじめに

水環境技術は国際的に関心の高い課題であり、省エネかつ産業競争力の高い、新しい水処理技術を普及させることが急務である。特にアジアにおいて、水環境問題は経済発展を阻害する大きな課題の一つである。本プロジェクトでは、従来技術で対応可能な範囲よりも、はるかに低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度な水処理技術の創出を目指す。また、世界的に先導的な役割を果たすために、要素技術の開発と水循環システムに対する運営・管理に至る一連の実践的取り組みを、水資源循環工学として体系化する。水環境分野は多くの研究領域からなり、本プロジェクトでは、水供給、再利用、資源回収における水の質と量の両面の総合的な最適化を行う。これらにより、21世紀に人類が持続的発展を続けるために資することを目指す。本プロジェクトは、上記目的を達成するため、

- ①希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究
  - ②希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究
  - ③希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究
- の3つの技術の研究開発を2012年度より実施してきている。本プロジェクトは本年度で2年目であり、以下に2013年度の研究成果について報告する。

### 研究成果

#### I. 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究

##### 1. 希薄水溶液中のCsイオンの除去

三宅孝典\*

##### 1.1. 緒言

福島第一原子力発電所のメルトダウンに伴い放出さ

れ、水中に溶存している放射性セシウムを他の共存するイオンから選択的に除去する技術が求められている。リンタンングステン酸やリンモリブデン酸等のヘテロポリ酸は、セシウムと不溶性の塩を形成するためセシウム除去に有効であることが知られている。しかしながら、水溶性のヘテロポリ酸から生成するヘテロポリ酸のセシウム塩は微粒子となるため、その除去が困難という問題がある。セシウム除去に有効なヘテロポリ酸を活用するため、本研究では、ヘテロポリ酸をY型ゼオライトの細孔内に包含させ、物理的に溶出できないようにした。すなわち、シップインボトル法でヘテロポリ酸を含有するY型ゼオライトを調製し、セシウム除去の検討を行った。

##### 1.2. 実験

##### 1.2.1. Ship-in-Bottle法によるリンタンングステン酸含有Y型ゼオライトの調製

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.13 g (0.83 mmol) と  $\text{NaOH}$  0.033 g (0.83 mmol) を秤量し、ここに  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1.65 g (5.0 mmol) を水 30 mL に溶解した液を加えた。ここに H-Y型ゼオライト 0.50 g を添加し、1時間攪拌の後、 $\text{HCl}_{\text{aq}}$  で pH を 1 とし、80 °C で 40 min マイクロ波加熱した。80 °C の温水で洗浄の後、70 °C で乾燥してリンタンングステン酸を包含する H型の Y型ゼオライト HPW@H-Y を得た。同様にして、リンモリブデン酸を含有する HPMo@H-Y を得た。得られた除去剤は、XRD、IR でキャラクタリゼーションを行った。

##### 1.2.2. Csの除去

吸着剤 0.050 g、Cs 初濃度 100 ppm、pH 5.75、室温で 0.5～24 h の条件で、Cs イオンの除去性能を検討した。

##### 1.3. 結果と考察

調製した種々 HPW@H-Y の元素分析結果を Table 1 に、また、XRD パターンを Fig. 1 に示す。HPW 含有量は、Y型ゼオライトの  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比で異なったが、 $\text{SiO}_2/$

\* 環境都市工学部教授 工学博士

Table 1 Properties of HPW@H-Y and HPMo@H-Y

Adsorbent	n(SiO <sub>2</sub> )/n(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>a</sup>	HPW (wt. %) <sup>a</sup>	Increase in Cs adsorption amount (mmol/g)	
			Theoretical	Actual
H-Y(5.5)	4.5	-	-	-
HPW@H-Y(5.5)	12.0	10.2	0.10	0.15
HPMo@H-Y(5.5)	6.5	1.8	0.02	0.01
H-Y(10.0)	8.6	-	-	-
HPW@H-Y(10.0)	17.0	29.1	0.29	0.27
HPMo@H-Y(10.0)	38.1	6.6	0.09	0.06
H-Y(28.0)	24.0	-	-	-
HPW@H-Y(28.0)	70.2	5.0	0.05	0.08
HPMo@H-Y(28.0)	60.4	4.8	0.06	0.04

a : XRF

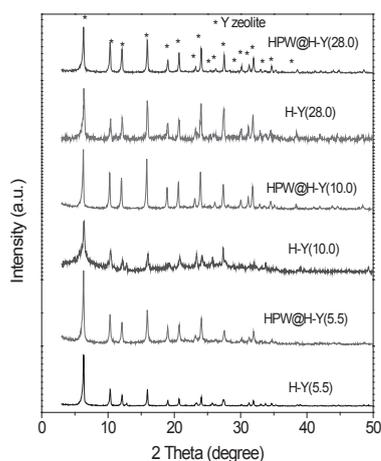


Fig. 1 XRD patterns of HPW@H-Y.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 10.0 のゼオライトでは、30 %弱のHPWを担持できたことが分かる。なお、調製の際にpHを低くしたため (pH1)、ゼオライト骨格のAlの一部が脱AlしたことがSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比から分かる。HPWを包含したゼオライトのXRDパターンをFig. 2に示した。HPWの量に係らず、いずれも結晶構造は保たれていることが分かる。なお、これらの結果はHPMoでも同様であった(HPMo@H-YのXRD図省略)。

セシウム除去実験の結果をTable 2とFig. 2に示した。HPWもHPMoもほぼ同様のセシウム除去率を示した。除去時間0.5 hで80 %以上のセシウムが除去され、24 hではHPWではほぼ定量的に除去された。理由は定かではないが、中心元素をケイ素としたケイタングステン酸

(HSiW) やケイモリブデン酸 (HSiMo) では、除去が進まなかった。

#### 1.4. まとめ

各種ヘテロポリ酸をY型ゼオライトの細孔内にシッフインボトル法で包含させることができた。リンタングステン酸 (HPW) を内包するY型ゼオライトでは、水溶液中のセシウムを短時間の内に定量的に除去することができた。

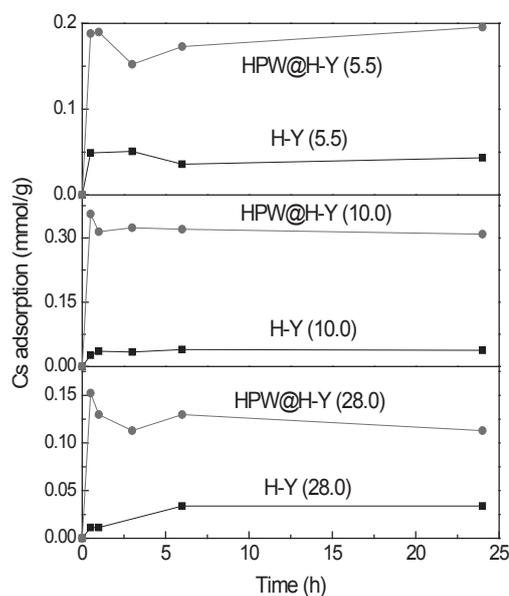
Fig. 2 Time-course of Cs<sup>+</sup> removal with various HPW@H-Y.

Table 2 Removal of Cs ion with heteropoly acids encapsulated in H-Y zeolite

Adsorbent	Time (h)	Cs adsorption (ppm)	Cs adsorption (mmol/g)	Cs removal (%)
HPW	0.5	85.5	0.64	83.0
HPW	24.0	99.8	0.75	96.8
HPMo	0.5	82.3	0.62	79.9
HPMo	24.0	88.3	0.66	85.7
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo	0.5	83.0	0.62	80.6
HSiW	0.5	0.8	0.01	0.7
HSiMo	0.5	1.8	0.01	1.7

## 2. フッ素含有排水の処理に関する研究

池永直樹\*

### 2.1. 緒言

フッ素の排出基準は水質汚濁防止法により 8 ppmと定められており<sup>1)</sup>、その基準を満たすために様々な処理がなされている。担当者らは、沈殿剤として(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca水溶液を用い、排水中のF<sup>-</sup>をCaF<sub>2</sub>として沈殿させることで、F<sup>-</sup>濃度を 8 ppm以下に低減させることに成功した<sup>2)</sup>。しかし、このときF<sup>-</sup>に対して過剰の沈殿剤が必要であった。

工業的には、CaOなどの沈殿剤でF<sup>-</sup>濃度を 20 ppmまで低減し、2次処理でAl(OH)<sub>3</sub>による吸着処理が行われている。しかし、Al(OH)<sub>3</sub>はコストも高く、加えてフッ素の吸着後の処理が困難となり、大量の汚泥発生を招く恐れがある<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、Al(OH)<sub>3</sub>よりも効率的なF<sup>-</sup>吸着剤の開発を試みた。

### 2.2. 実験

#### 2.2.1. 吸着剤の調製

(1) 共沈法：モル比がZn:Fe=1:2、Mg:Fe=1:2、1:1、5:1となるように、純水 100 mLにZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>OまたはMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを加え溶解した。1 mol/L NH<sub>3</sub>または0.5 mol/L NaOHをpH=12になるまで滴下し、沈殿を生成させた。沈殿を洗浄、乾燥させた後、空気流通下 400 °Cで2 h焼成した。以降Zn-Fe、Mg-Feと表記する。

(2) 還流を伴う共沈法：共沈法と同様に沈殿を生成させた後、100 °Cで5 h攪拌しながら還流し、沈殿を洗浄、乾燥させた後、空気流通下 400 °Cで2 h焼成した。以降Mg-Fe-rと表記する。調製した吸着剤はXRDおよびN<sub>2</sub>吸着装置を用いて分析した。

#### 2.2.2. 模擬排水溶液の調製

ポリプロピレン製の 500 mLメスフラスコにNaF 0.0518 gと純水を加え、F<sup>-</sup>濃度50 ppmの溶液を調製した。

#### 2.2.3. 吸着実験

模擬排水溶液 100 mLに吸着剤を 0.10 g、0.25 gまたは0.50 g加え、1~24 h攪拌した。F<sup>-</sup>濃度はF<sup>-</sup>イオンメーターで測定した。

### 2.3. 結果および考察

F<sup>-</sup>吸着実験を行った結果をTable 3に示す。Al(OH)<sub>3</sub>を 0.50 g添加し、F<sup>-</sup>吸着実験を行ったところ、F<sup>-</sup>残存濃度が 39.6 ppmまでしか低減できなかった (Run 1)。しかし、Zn-Fe(1:2)、Mg-Fe(1:2)、Mg-Fe(1:1)を用いたときには、F<sup>-</sup>残存濃度はそれぞれ 44.3 ppm、29.0 ppmとなり (Runs 2,3)、MgがF<sup>-</sup>吸着に有効であると考えられる。Mg:Fe比がF<sup>-</sup>吸着量に及ぼす影響を検討したところ (Runs 4,5)、Mg-Fe(1:1)、Mg-Fe(5:1)を用いたときにはF<sup>-</sup>残存濃度はそれぞれ 30.2 ppm、3.2 ppmまで低減することができた。XRD分析よりZn-Fe(1:2)ではZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mg-Fe(1:2)とMg-Fe(1:1)ではMgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mg-Fe(5:1)ではMgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+MgOの結晶が確認できた。

比表面積の影響を確認するため、Mg-Fe(5:1)の調製方法を変えて調製した吸着剤を用いて、F<sup>-</sup>吸着実験を行った (Runs 6-8)。Mg-Fe(5:1) (NH<sub>3</sub>、NaOH)、Mg-Fe(5:1)-rの比表面積はそれぞれ 79、111、144 m<sup>2</sup>/gとなり、調製方法を変えることで比表面積を大きくすることができた。F<sup>-</sup>残存濃度は、それぞれの吸着剤を用いたときに 12.5、8.8、2.0 ppmとなり、Mg-Fe(5:1)-rが最もF<sup>-</sup>残存濃度を低減することができた。当然ながら、F<sup>-</sup>吸着に比表面積が影響していることが明らかになった。また、F<sup>-</sup>吸着後のすべての吸着剤のXRD分析より層状複水酸化物 (LDH) が確認できたことから、

Table 3 F<sup>-</sup>吸着実験結果

Run	吸着剤名	焼成温度 [°C]	調製方法	吸着剤量 [g]	比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	F <sup>-</sup> 残存濃度 [ppm]
1	Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	0.50	8	39.6
2	Zn-Fe(1:2)	400	共沈法 (NH <sub>3</sub> )		80	44.3
3	Mg-Fe(1:2)	400			161	29.0
4	Mg-Fe(1:1)	400			172	30.2
5	Mg-Fe(5:1)	400	共沈法 (NH <sub>3</sub> )	0.25	79	3.2
6			共沈法 (NaOH)		111	12.5
7	Mg-Fe(5:1)-r	400	還流を伴う共沈法 (NaOH)	0.10	144	8.8
8					2.0	
9					144	7.3
10	MgO-1* <sup>1</sup>	-	-	0.10	7	16.8
11	MgO-2* <sup>2</sup>	-	-		36	1.2

吸着時間：24h

\*1：和光純薬製、\*2：宇部マテリアルズ製

\* 環境都市工学部教授 博士 (工学)

LDHがF<sup>-</sup>吸着に影響していると考えられる。F<sup>-</sup>含有模擬排水に吸着剤を添加することで、水溶液中のF<sup>-</sup>がLDHの層間にインターカレーションされたことを示唆している<sup>4)</sup>。

Mg-Fe(5:1)-rのXRD分析より、F<sup>-</sup>吸着前では、MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgOの結晶が確認でき、F<sup>-</sup>吸着後では、LDH、MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結晶が確認できた。F<sup>-</sup>吸着後では、MgOの結晶が見られなくなり、MgOもF<sup>-</sup>吸着に関与しているのではないかと考えたため、2種類のMgO（和光純薬製（MgO-1）、宇部マテリアルズ製（MgO-2））とMg-Fe(5:1)-rをそれぞれ0.1 g添加し、F<sup>-</sup>吸着実験を行った（Runs 8-10）。F<sup>-</sup>残存濃度はMg-Fe(5:1)-r、MgO-1、MgO-2でそれぞれ7.3、16.8、1.2 ppmとなり、MgO-2が最もF<sup>-</sup>残存濃度を低減することができた。これは、MgO-1とMgO-2の比表面積を比較すると、それぞれ7、36 m<sup>2</sup>/gであり、比表面積の影響であると考えられる。また、MgO-2が比表面積の大きいMg-Fe(5:1)-rより吸着量が多いのは、層間に吸着されるLDHよりも単体であるMgO-2のほうが吸着点が多いためであると考えられる。

Mg-Fe(5:1)-rとMgO-2を0.1 g添加したときの吸着時間とF<sup>-</sup>残存濃度の関係をFig. 3に示す。MgO-2では7 hで、Mg-Fe(5:1)-rでは3 hで8 ppm以下にF<sup>-</sup>残存濃度を低減することができた。これはMg-Fe(5:1)-rはLDHの層間にF<sup>-</sup>が吸着することが、MgOではF<sup>-</sup>含有模擬排水中でまずMg<sup>2+</sup>+OH<sup>-</sup>になり、その後MgF<sup>+</sup>+OH<sup>-</sup>もしくはMg(OH)<sub>2-x</sub>F<sub>x(s)</sub>として吸着されることが報告されており<sup>5)</sup>、この吸着機構の違いによりMgOよりLDHのほうが吸着速度が速くなったと考えられる。

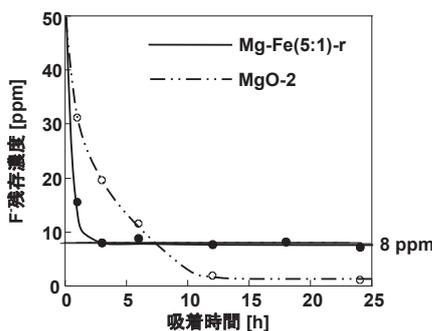


Fig. 3 吸着時間とF<sup>-</sup>残存濃度の関係

#### 参考文献

- 1) 環境省令第21号（2001年6月13日）
- 2) 古賀将文，関西大学卒業論文（2013）
- 3) 福田直樹，兵庫県立健康科学センター，1, 174（2002）.
- 4) 日比野俊行，粘土科学，45, 102（2006）.
- 5) T. Suzuki, *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 233, 176（2013）.

### 3. 電気二重層の原理を用いた希薄溶液中のイオン除去に関する研究

小田廣和\*、中川清晴\*\*

#### 3.1. 緒言

水中に含まれる硬度成分は、熱や濃縮により炭酸やケイ素と結合してスケールを生成するため、水道管や住宅の排水管などのパイプ類の劣化を早め、洗濯機などの家電の寿命や効率を著しく低下させるなどの問題がある。硬度成分の除去法としては、一般的に薬品沈殿、イオン交換法、逆浸透膜法などが用いられているが、薬剤の添加が悪影響を与えたり、高コストであるといった問題がある。本研究室では、以前より電気二重層の原理を応用し、各種イオンの吸脱着特性および電極の細孔構造との関係を明らかにしてきた<sup>1-3)</sup>。この方法は、電極の再生が容易であり、長期間連続の運転が可能であるなどの利点がある。

本報告では自然通水方式を用い、硬水の軟水化および電力の回生性能、最適な活性炭繊維布電極について細孔構造の観点から考察を行った。

#### 3.2. 実験方法

##### 3.2.1. 自然通水法

自然通水装置を用い、実験を行った。電極には活性炭繊維布、導電材にグラファイトシート（米国GRAFTech社製）を用いた。電極層は電極、導電材、セパレータを積層し、一定の圧力で圧着したのち形成した。溶液にはCaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>を用い、Mg<sup>2+</sup>:Ca<sup>2+</sup>=3:1（重量比）になるように(1)式より硬度成分が100、200、300 ppmの硬水を調製したものをを用いた。

$$\text{Hardness [ppm]} = \text{Ca}^{2+} [\text{ppm}] \times 2.5 + \text{Mg}^{2+} [\text{ppm}] \times 4.1 \quad (1)$$

##### 3.2.2. 電極材の性状評価

使用した活性炭繊維布CおよびKについて、77K窒素吸脱着測定を行った。比表面積はBET法、マイクロおよびメソ孔容積はそれぞれt-plot法、DH法より算出した。また、細孔径分布はMP法及びDH法で解析した。

##### 3.2.3. 軟水化性能評価

電極に活性炭繊維布Cを用い、自然通水装置に電圧を1.5 V印加し、それぞれ調製した溶液1 L中の硬度成分の除去を行った。

\* 環境都市工学部教授 工学博士

\*\* 環境都市工学部准教授 博士（工学）

### 3.3. 結果および考察

#### 3.3.1. 電極材の性状

Table 4 に使用した活性炭繊維布CおよびKの性状を示した。いずれの電極も約 1500 m<sup>2</sup>/g程度のBET比表面積を持つが、Kは約 0.6 nmのマイクロ孔のみが発達している。それに対して、Cはマイクロ孔と数nmのメソ孔を持つことが分かり、メソ孔とマイクロ孔を併せ持つ炭素材料であった。

Table 4 Characteristics of activated carbon fibers

Carbon	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	V <sub>total</sub> [ml/g]	V <sub>micro</sub> [ml/g]	V <sub>meso</sub> [ml/g]	V <sub>meso</sub> /V <sub>total</sub> [%]
C	1450	0.69	0.52	0.17	25
K	1500	0.58	0.56	0.02	3

#### 3.3.2. 自然通水による硬度成分の除去評価

Table 5 に電極Cの各濃度における除去率および炭素単位重量当たりの吸着量を示した。300 ppm硬水の除去率は他の濃度と比べると約 40 %程度低下した。この原因としては、200 ppmと 300 ppm硬水では炭素重量当たりの吸着量が変わらず、電極の電気化学的吸着サイトが飽和に達したと考えられる。

このことから、積層数を 80 層に増やし、300 ppm硬水のイオン除去実験を行った結果、積層数を 54 層から約 1.5 倍に増大すると、除去率は約 1.7 倍に向上した。

Table 5 Relationship between hardness and removal ratio

Hardness (ppm)	Time (min)	Average flow rate (mL/min)	Removal ratio (%)	Amount of adsorption per weight of AC (mg/g-AC)
100	9.5	105	79	4.7
200	10.0	100	82	7.7
300	9.5	105	43	7.7

### 3.4. 今後の展望

希薄な溶液中のイオン除去及び濃縮に関して、メソ孔の存在が重要であることが分かった。

今後、電気二重層吸着法の実用化に向けて、長期サイクル特性、消費および回収電力の評価を行う。また、装置のスケールアップが必要である。そこで、容易に大型化が可能であると考えられる大型巻回型装置を試作する。

### 謝辞

本研究の一部は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 24 年度～平成 28 年度）」によって実施されたものである。

### 参考文献

- 1) H. Oda, Y. Nakagawa, *Carbon*, **41**, 1037-1047 (2003).
- 2) H. Oda, K. Mizutaki, M. Yamamoto, M. Sano, *Adsorp. Sci. Technol.*, **26** 169-183 (2008).
- 3) M. Hamada, S. Yoshida, K. Nakagawa, H. Oda, *ECS Transactions*, **28**, 81-88 (2010).

## II. 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究

### 1. 促進酸化法による排水中に含まれる医薬品類の分解処理技術の開発

荒木貞夫\*

#### 1.1. 緒言

近年、病院等から排出される医薬品類による水質汚染が問題となっている。排出された医薬品類の多くは生物分解性が低く、水環境中に長期間残留する。医薬品類が水環境中に長期残留することによって、薬剤の効かない薬剤耐性菌の出現や強い生理活性による生物への予測不可能な作用をもたらす事が懸念されている。従来の処理方法では難分解性の医薬品類の完全な処理が困難であるため、分解活性の高い促進酸化法が注目されている。本研究では病院等から排出される難分解性の医薬品類の分解および分解性能の向上を目指し、TiO<sub>2</sub>膜の調製を試みた。

#### 1.2. 実験方法

##### 1.2.1. 医薬品類分解実験

反応器は石英ガラス管二重構造で、中央には低圧水銀ランプ (10 W) を設置した。空気中の酸素を低圧水銀ランプのUV照射によりO<sub>3</sub>とし、生成したO<sub>3</sub>をAirポンプにより 200 cm<sup>3</sup>/min試料溶液に導入した。反応器の外管部に 1 Lビーカーから試料溶液を導入し、循環させることにより分解処理を行った。外部ガラス内側は光触媒として市販のTiO<sub>2</sub>をコーティングされているものを用いた。濃度 100 mg/dm<sup>3</sup> に調製した試料溶液 1000 cm<sup>3</sup> を流量 1000 cm<sup>3</sup>/minで循環させた。所定時間ごとに試料溶液をサンプリングした後、TOC計を用いてサンプル中のTOC濃度を測定した。処理物質として、鎮痛剤として使用されているカフェインおよびサリチル酸、広域抗生物質として使用されているオキシテトラサイクリンを選択した。処理条件としてO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用で実験を行った。

\* 環境都市工学部助教 博士 (工学)

### 1.2.2. TiO<sub>2</sub>膜の調製方法

TiO<sub>2</sub>膜の作製をゾルゲル・ディップコーティング法<sup>1)</sup>で行った。ビーカーにチタンテトライソプロポキシド0.1 molと無水エタノール0.4 molを10 min混合し、溶液①を作製した。別のビーカーに無水エタノール0.4 mol、蒸留水0.1 molおよびHCl 0.008 molを加え、室温にて10 min攪拌し、溶液②を作製した。溶液①の入ったビーカーを水桶に浸し、冷却しながら攪拌しているところに、溶液②を少しずつ滴下して加えた。滴下の終了した溶液を水桶から取り出して、室温にて12 h攪拌した。以上の操作で透明なTiO<sub>2</sub>ゾル溶液を作製した。作製したTiO<sub>2</sub>ゾルにガラス管を浸漬し、一定速度で引き上げることでガラス管内側にディップコーティングし、所定温度で焼成した。本実験では、性能評価の対象物質としてカフェインを用い、高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いてカフェインの濃度を測定した。

### 1.3. 実験結果および考察

#### 1.3.1. 医薬品類分解実験

医薬品類の分解実験の結果をFig. 4に示す。処理時間10 hでのサリチル酸のTOC/TOC<sub>0</sub>はほぼ0となり、完全分解したことを確認した。また、オキシテトラサイクリンは10 h後にTOC/TOC<sub>0</sub>が約0.1を示し、約90%分解した。一方、10 h後のカフェインのTOC/TOC<sub>0</sub>は0.43であり、10 hでの完全無機化が困難であった。また、昨年報告した通り、HPLCでの分析によってカフェイン自体の分解速度は、サリチル酸よりも速いことがわかっている。カフェインのTOC/TOC<sub>0</sub>において分解速度が低下した理由として、カフェインは分子中にNが多く含まれており、窒素化が律速になっている可能性が考えられる。また、Fig. 4中に示す通り、3度分解率が一定の値を示しており、安定な中間生成物が3度にわたって生成していることが考えられる。そのため中間生成物の安定性が分解速度に大きく影響を及ぼすと考えられる。今後、さらに分子中に炭素以外の元素を含む化合物の分解挙動

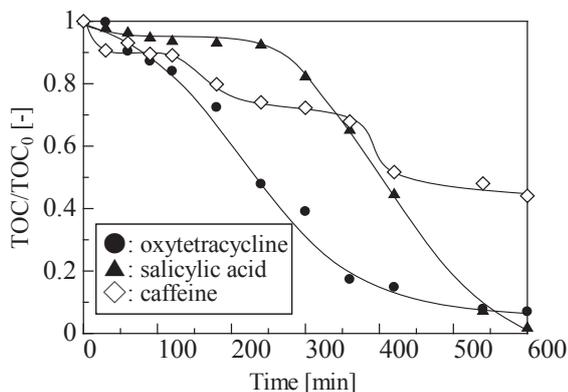


Fig. 4 Time-course of TOC/TOC<sub>0</sub> of pharmaceutical compound.

を把握し、分解速度に与える影響を調べる必要があると考えられる。

#### 1.3.2. TiO<sub>2</sub>膜の調製

TiO<sub>2</sub>膜のカフェインの分解性能に及ぼす焼成温度の影響をFig. 5に示す。いずれの焼成温度においても市販TiO<sub>2</sub>膜よりも分解率が向上したことを確認した。XRDの分析結果より、いずれの焼成温度においても光触媒活性の高いアナターゼ型が生成したことを確認した。焼成温度450、550および650℃の順に分解性能は向上した。焼成温度の上昇に伴い結晶性が増し、分解性能が向上したと考えられる。今後はさらに性能の向上を図るため、金属の担持などについて検討を行う予定である。

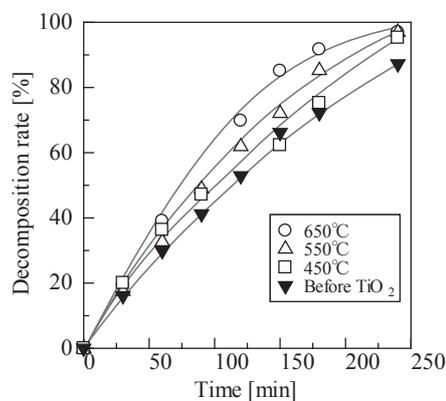


Fig. 5 Effect of calcination temperature of TiO<sub>2</sub> film on caffeine decomposition.

### 謝辞

本研究の一部は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成24年度～平成28年度）」によって実施されたものである。

### 参考文献

- 1) A. Nishimura, *et al.*, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **33**, 146-153 (2007).

## 2. 工業排水における有機物分解除去に関する研究

岡田芳樹\*

### 2.1. 諸言と目的

先進国において毎日5万種類以上の有機化合物が環境中に放出されているといわれている。これらが公共用水域に排出され続けることは、将来における生態系や人体への悪影響を及ぼす。そこで、排水または下水におけるこれらの物質の処理技術が必要に迫られている。近年、

\* 環境都市工学部教授 工学博士

従来のオゾンや塩素よりも高い酸化力を持つヒドロキシルラジカルによる酸化分解処理が注目されている。本研究では、マイクロバブルの圧壊により生成したヒドロキシルラジカルによって有機物分解を試み、分解の最適条件を検討した。

## 2.2. マイクロバブルの特徴

- ・気泡が小さい（気泡径 50 μm以下）
- ・上昇速度が遅い（水中での滞留時間が長い）
- ・気泡内圧力が高い（自己加圧効果）
- ・圧壊する際にヒドロキシルラジカルが生成される

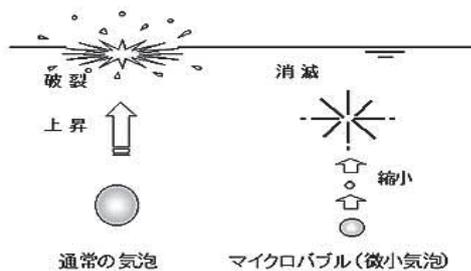


Fig. 6 マイクロバブルの特徴

## 2.3. 多段式圧壊装置を用いたメチレンブルーの分解実験

実験装置図をFig. 7に、実験条件をTable 6に示す。水 5 Lにメチレンブルー0.195 g、硫酸 13.5 mLを加えたメチレンブルー溶液を調整した。その溶液を水槽内に移し、マイクロバブル発生器を作動させ、溶液内にマイクロバブルを充填させた。1分後にプランジャーポンプを作動させ、マイクロバブルを圧壊させた。そして、プランジャーポンプから吐出した溶液を多段式圧壊装置に導入した。プログラムリレーで制御した電磁弁を開閉させ

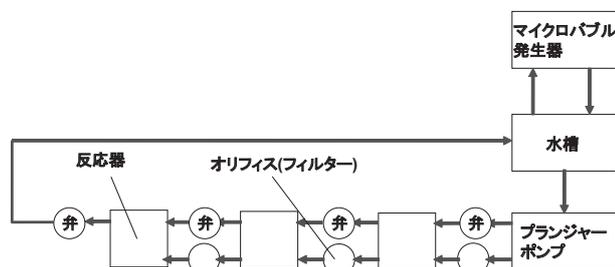


Fig. 7 実験装置図

Table 6 実験条件

溶液のpH	pH 1
メチレンブルーの体積モル濃度	10 μM
プランジャーポンプの圧力	4.0 MPa
プランジャーポンプの流量	1.32 L/min
マイクロバブル生成圧力	0.35~0.4 MPa
溶液温度	27.3 °C

ることにより、溶液内のマイクロバブルを多段式圧壊装置で複数回圧壊させた後、溶液を循環させた。電磁弁開閉の時間間隔を3.0秒、5.0秒、7.0秒と変化させながら、反応時間0分（初期濃度）、30分、60分、90分、120分後の試料をサンプリングし、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）でメチレンブルーの濃度を分析した。

## 2.4. プランジャーポンプのみを用いたメチレンブルーの分解実験

実験装置図をFig. 8に示す。水 5 Lにメチレンブルー 0.643 g、硫酸 13.5 mLを加えたメチレンブルー溶液を調整した。その溶液を水槽内に移し、マイクロバブル発生器を作動させ、溶液内にマイクロバブルを充填させた。1分後にプランジャーポンプを作動させ、マイクロバブルを圧壊させた。プランジャーポンプから吐出した溶液を水槽へ戻し、この循環を120分間繰り返した。0分（初期濃度）、30分、60分、90分、120分後の試料をサンプリングし、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）でメチレンブルーの濃度を分析した。

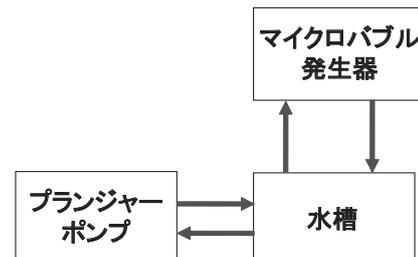


Fig. 8 実験装置図

## 2.5. メチレンブルー分解実験の結果と考察

Fig. 9にメチレンブルーの濃度変化、Table 7に濃度変化から得られた反応速度定数を示す。この結果より、

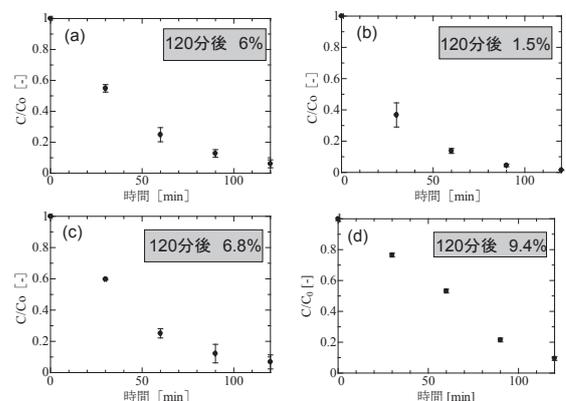


Fig. 9 メチレンブルーの濃度変化

- (a)電磁弁の開閉間隔 3s (b)電磁弁の開閉間隔 5s  
(c)電磁弁の開閉間隔 7s (d)プランジャーポンプのみ

Table 7 各条件での反応速度定数

反応速度定数 [min <sup>-1</sup> ]	(a) $2.31 \times 10^{-2}$	(b) $3.46 \times 10^{-2}$
	(c) $2.26 \times 10^{-2}$	(d) $1.73 \times 10^{-2}$

反応器内でのマイクロバブルの圧壊によってメチレンブルーが分解されたことが分かった。また、電磁弁開閉の時間間隔が5sのときメチレンブルーの分解率が高かった。これは、多段式圧壊装置の各反応器内に溶液が十分に充填された状態で、マイクロバブルを圧壊させたことにより、分解率が高まったと考えられる。

## 2.6. 多段式圧壊装置を用いたp-クロロフェノールの分解実験

実験装置図をFig. 7に、実験条件をTable 8に示す。水5Lにp-クロロフェノール0.643g、硫酸13.5mlを加えたp-クロロフェノール溶液を調整した。2.3. および2.4. に記したメチレンブルーの分解実験と同様の方法でp-クロロフェノールの分解を試みた。

Table 8 実験条件

溶液のpH	pH 1
p-クロロフェノールの体積モル濃度	1.0 mM
プランジャーポンプの圧力	4.0 MPa
プランジャーポンプの流量	2.58 L/min
マイクロバブル生成圧力	0.35~0.4 MPa
溶液温度	26.6 °C

## 2.7. p-クロロフェノール分解実験の結果と考察

Fig. 10にp-クロロフェノールの濃度変化、Table 9に濃度変化から得られた反応速度定数を示す。この結果より、反応器内でのマイクロバブルの圧壊によってp-クロロフェノールが分解されたことが分かった。また、電磁弁開閉の時間間隔が3sのときメチレンブルーの分解率が高かった。これは、多段式圧壊装置の各反応器内に溶液が十分に充填された状態で、マイクロバブルを圧壊

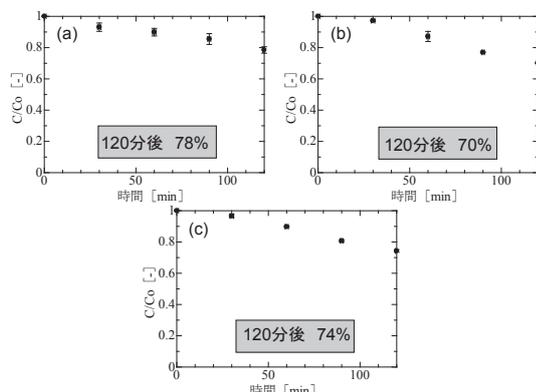


Fig. 10 p-クロロフェノールの濃度変化  
(a)プランジャーポンプのみ (b)電磁弁の開閉間隔 3s  
(c)電磁弁の開閉間隔 5s

Table 9 各条件での反応速度定数

反応速度定数 [min <sup>-1</sup> ]	(a) $1.92 \times 10^{-3}$	(b) $2.79 \times 10^{-3}$
	(c) $2.31 \times 10^{-3}$	

させたことにより、分解率が高まったと考えられる。

## 2.8. 結言

水中に存在するメチレンブルーとp-クロロフェノールの両方の有機物において、反応器内でのマイクロバブルの圧壊による分解を確認することが出来た。また、多段式圧壊装置の各反応器内に溶液を充填させた状態でマイクロバブルを圧壊させることで、分解率を向上させることができた。

## 3. 希薄水溶液中の有機溶剤の除去に関する研究

田中俊輔\*、牧野貴至\*\*

### 3.1. 緒言

本研究課題では、省エネルギー型の有機物分離技術の開発を目的として、ゼオライト、シリカ、カーボンなど種々の多孔質材料の薄膜化による膜分離への応用に取り組む。ここでは、均一かつ規則配列した細孔を有するメソポーラスカーボンの多孔質支持体上への製膜ならびに膜透過性について検討した成果を報告する。

### 3.2. メソポーラスカーボンの製膜

ナノろ過膜として、ポリイミド系樹脂が一般的に研究されているが、耐熱性が低いことや、有機溶剤に対する安定性が乏しいことから、使用可能な分離操作が限定されてしまう。一方、耐熱性、耐溶剤性に優れた無機（シリカ、ジルコニア、チタニア）膜の研究があるが、粒子間空隙を細孔として利用するため、細孔径の均一・精密制御は困難である。そこで、易分解性の非イオン性ポリマーと熱硬化性樹脂との有機-有機相互作用を利用して調製されるメソポーラスカーボンに注目し（Fig. 11）、その形態制御として多孔質支持体上への製膜を試みた。フェノール樹脂とPluronic F127 (PEO<sub>106</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>106</sub>)を含む前駆溶液をα-アルミナ支持体上に塗布した後、窒素雰囲気下 600 °C で熱処理することにより、フェノー

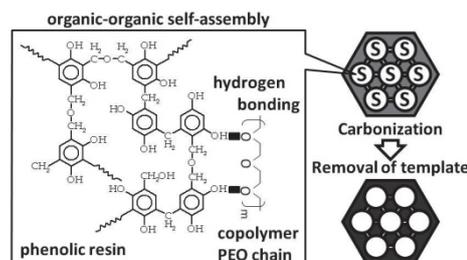


Fig. 11 Schematic illustration of the soft-templating synthesis for ordered mesoporous carbon.

\* 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

\*\* 独立行政法人 産業技術総合研究所研究員 博士 (工学)

ル樹脂の炭素化とPluronic F127の分解除去を行った。

### 3.3. メソポーラスカーボン分離膜の透過特性

膜の透過性能の1次評価として、窒素ガスの透過試験を行った。 $\alpha$ -アルミナ支持体の窒素ガス透過係数は圧力依存性を示し、粘性流が支配的である。一方、支持体上に製膜したカーボン層 (Fig. 12) の窒素ガス透過性はクヌーセン拡散支配であることを確認した。このことから、カーボン膜には、ピンホールやクラックがないことが示唆される。

次に、膜の2次評価として、分画分子量の同定を行った。分子量の異なるポリエチレングリコール (PEG) に対するカーボン膜の阻止率をFig. 13に示す。分画曲線から製膜したカーボンの分画分子量は30000であり、細孔径は4.5 nmであると推算される。 $\alpha$ -アルミナ支持体上に製膜したカーボンは、粉末状カーボンの細孔径と同程度であることを確認した。

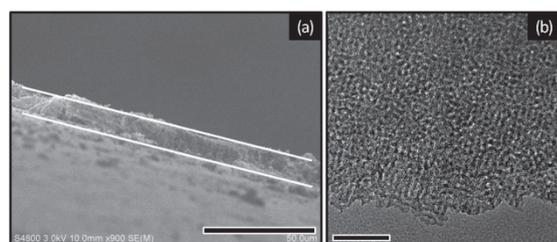


Fig. 12 FESEM (a; scale bar 50 μm) and TEM (b; scale bar 50 nm) images of mesoporous carbon membrane.

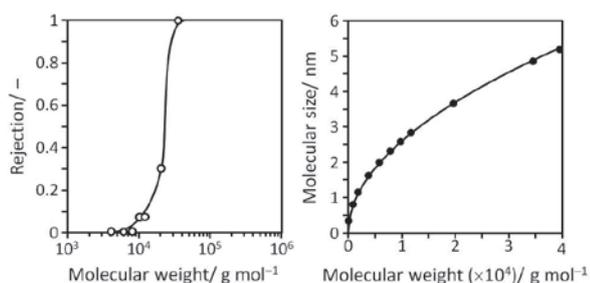


Fig. 13 Molecular weight cutoff curve of carbon membrane. Feed solution is 1 wt% PEG in water.

### 謝辞

本研究の一部は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成24年度～平成28年度)」によって実施されたものである。

## Ⅲ. 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

### 1. リチウムイオン電池の処理技術

芝田隼次\*, 村山憲弘\*\*

#### 1.1. 緒言

レアメタルは近代産業に不可欠な物質であるが、我が国ではそのほとんどを海外資源に依存している。近年、携帯電話、パソコンなどに使用されているリチウムイオン電池 (以下LIB) の正極活物質には、LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> やLiNiO<sub>2</sub> などのリチウム金属酸化物が用いられており、電池の製造には多量のLiやCoなどのレアメタルが必要となる。Liは代替物質がなく、これらを高効率で回収するプロセスは、今後ますます必要とされる。

廃棄物中の金属を分離・回収するプロセスには、乾式と湿式法がある。高効率な回収を行うプロセス構築には、物理的性質上の差を用いる乾式法と水溶液中の金属イオンの化学的性質の差を用いた湿式分離法を上手く組み合わせることが必要となる。本研究室では両手法について研究を進めてきたが<sup>1)</sup>、本稿ではふるい下産物を対象として、特にリチウムイオンの分離回収方法について報告する。

#### 1.2. リサイクルフロー

本実験で想定した湿式リサイクルフローをFig. 14に示す。電池粉末物を硫酸にて浸出処理を行い、回収対象であるレアメタルなどの金属成分を溶解させる。Cuは硫酸に不溶であるため、浸出工程で粗分離を行った。粗分離後の浸出液中に含まれるFeやAlといった金属成分は、水酸化物の溶解度が小さく、低pH領域で沈殿する性質を利用して水酸化物沈殿法を用いて分離する。残液に含有するMn、CoおよびNiは溶媒抽出法を適用することにより分離し、濾液中に残ったLiを炭酸塩沈殿法によりLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の形で回収することを基本的な処理フローとした。本稿では、リチウムの分離挙動について記載する。

#### 1.3. リチウムの炭酸塩沈殿特性

Liイオン濃度を3.5 g/dm<sup>3</sup>に調整した試験溶液20 cm<sup>3</sup>に対して、1.2 mol/dm<sup>3</sup>のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を10 cm<sup>3</sup>添加した。塩類の溶解度を低下させる目的にて、メタノール等の各種アルコール溶液を添加して、2時間の攪拌操作を行った。Liを炭酸塩として沈殿させた後、濾液中の金属イオン濃度をICPにより求めた。

リチウムイオンの分離・回収法としては、炭酸塩沈殿法しか存在しない。炭酸リチウムの溶解度は25℃で1.28 g/100 g-H<sub>2</sub>O (0.17 mol/dm<sup>3</sup>)であり、温度の上昇

\* 環境都市工学部教授 工学博士

\*\* 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

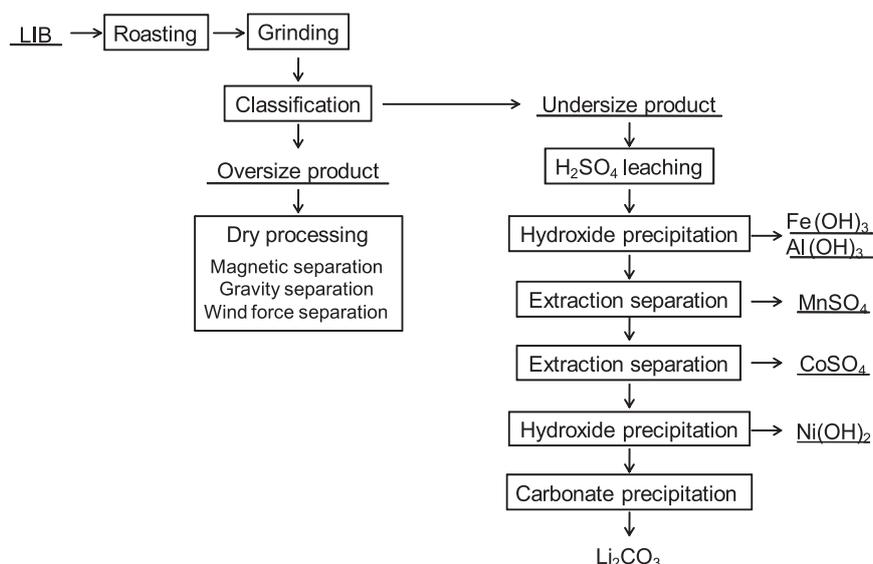


Fig. 14 Proposed separation process for spent lithium ion battery.

に伴い低下する。炭酸リチウムの溶解度積の値から、いろいろな温度に対するLiの溶解度を計算すると、温度が25℃の場合、Li濃度0.33 mol/dm<sup>3</sup>のときに、炭酸リチウムは約20%しか沈殿しない。一方、Li濃度を同等として、温度を80℃にしたケースでは、約80%の回収が計算上は可能となる。

塩類の溶解度を低下させる目的にて、メタノールを添加した場合のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の沈殿率の挙動をFig. 15に示す。濃度の上昇に伴ってLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の沈殿率は増加し、メタノール濃度が80 wt%のときのLiの沈殿率は95%に達する。溶液の誘電率が低下して、イオン間の引力が強くと作用して、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の結晶を生成するようになると考えられる。

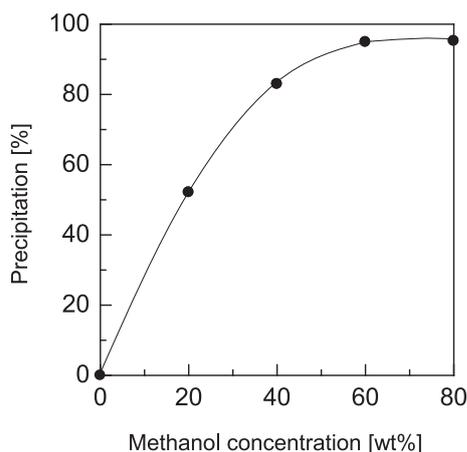


Fig. 15 Precipitation of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the presence of methanol.

参考文献

- 1) S. Koyanaka, J. Shibata, *et al.*, *J. MMIJ*, 128, 6, 232-240 (2012).

2. 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究

三宅義和\*

2.1. 緒言

我々は平成24年度に、化学吸着の動力学を表す擬二次反応モデルの一つの物理的意味を与えた。本年度は、引き続きチオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子 (SH-MSM) および市販の球状キレート吸着剤 (CR11) を用いて、水溶液中のPb(II)およびCd(II)の吸着速度過程を測定して、このモデルの妥当性について検討した。

2.2. 擬二次反応モデルの物理的意味

吸着剤の形状が球状で、吸着剤中に吸着質が拡散・吸着しながら、吸着剤表面からその内部へと拡散していると仮定する。このとき吸着量 $q$  (mmol/g) が、次式の球座標系での拡散方程式で記述できると考える。

$$\partial q / \partial t = D_p (\partial^2 q / \partial r^2 + (2/r) \partial q / \partial r) \quad (2)$$

この式を次の初期条件、境界条件の下で解くと、(3)式で定義される平均吸着量が計算できる。

$$\begin{aligned} \text{I.C.}; & q = 0 \text{ at } t = 0, \\ \text{B.C.}; & \partial q / \partial r = 0 \text{ at } r = 0 \text{ (center)}, \\ \text{B.C.}; & q = q_s \text{ at } r = r_0 \text{ (surface)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{q}(\tau) &= \frac{1}{(4\pi r_0^3/3)} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 q dr \\ &= q_s \left[ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

\* 環境都市工学部教授 工学博士

この式で計算される平均吸着量と無次元時間 $\tau = D_p t / r_0^2$ は(4)式で相関でき、相関係数は0.9998であった。

$$\frac{\tau}{q(\tau)/q_s} = 0.02335 + 0.96912\tau \quad (4)$$

このことは、擬二次反応モデルの関係式が(5)であることを意味しており、その速度定数 $k_2$ は、(6)のように拡散係数 $D_p$ と粒子半径 $r_0$ と相関できることを示している。

$$\frac{t}{q} = 0.02335 \left( \frac{r_0^2}{D_p q_s} \right) + \left( \frac{0.96912}{q_s} \right) t \quad (5)$$

$$k_2 = \frac{D_p}{0.02486 q_s r_0^2} \quad (6)$$

### 2.3. 実験

吸着剤としてチオール基を有する球状メソポーラスシリカ粒子 (SH-MSM) および官能基として、イミノジ酢酸を有する市販の球状キレート樹脂 (三菱樹脂 DIAION, CR11) を用いた。水溶液中のPb(II)およびCd(II)イオンの濃度の経時変化を、イオン電極 (F-74 HORIBA) を用いて測定した。

### 2.4. 結果および考察

チオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子は粒子径が $2 \mu\text{m}$ で、比表面積は $850 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径 $2 \sim 2.5 \text{ nm}$ であった。一方、市販のキレート樹脂は平均粒子径 $43.7 \mu\text{m}$ であった。

Fig. 16(a)は、球状メソポーラスシリカ粒子 (SH-MSM) による水溶液中の濃度 ( $C_t$ ) 変化および収支式から求めた吸着量 ( $q_t$ ) の時間変化を示している。

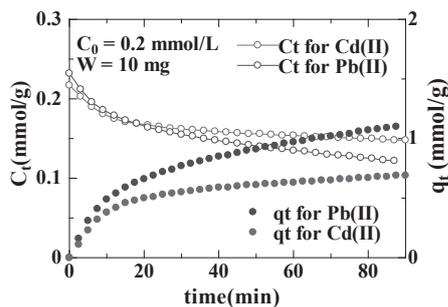


Fig. 16(a) 濃度及び吸着量の時間変化

Fig. 16(b)は、吸着量の擬二次プロットの相関関係を示している。この結果はSH-MSMによる吸着過程は擬二次モデルで相関できた。この直線の傾きと切片から、粒子内での見かけの拡散定数 $D_p$ と粒子表面での平衡吸着量 $q_s$ の値を求めることができる。

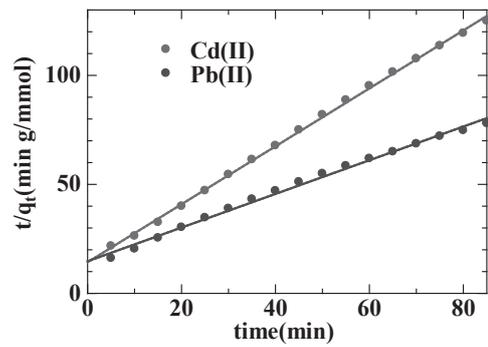


Fig. 16(b) 吸着量の擬二次モデル相関関係

一方、キレート樹脂CR-11によるCd(II)の吸着過程の水溶液中の濃度と吸着量の時間変化をFig. 17(a)に示した。

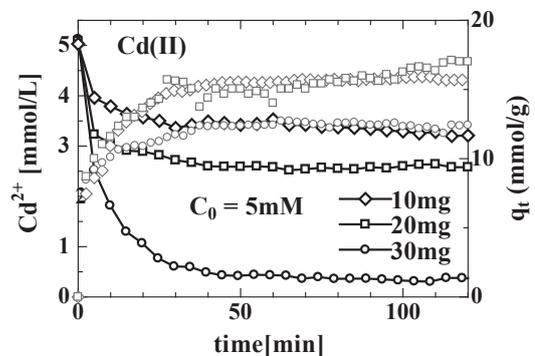


Fig. 17(a) 水溶液中のCd(II)濃度と吸着量の時間変化

この系でもFig. 17(b)に示したように、吸着量の時間変化は擬二次モデルで相関することが出来た。CR11の場合も同様に(5)式を用いて、直線の傾きと切片から粒子内での見かけの拡散定数 $D_p$ と粒子表面での平衡吸着量 $q_s$ の値を求めることができる。

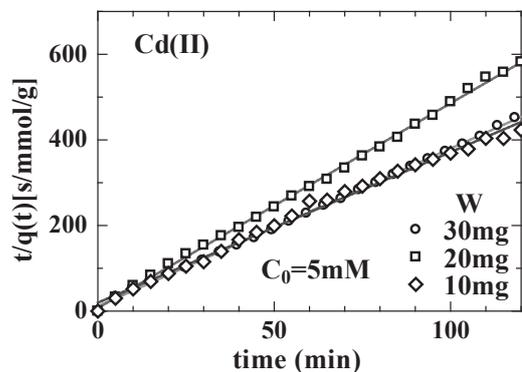


Fig. 17(b) Cd(II)吸着量の擬二次モデル相関関係

Fig. 18は、SH-MSMおよびCR11の場合の粒子内での見かけの拡散係数と、粒子表面での吸着量 $q_s$ と平衡実験より得られた平衡吸着量 $q_{\infty}$ との比の相関を示している。粒子表面での吸着量の値に関わらず、見かけの拡散係数の値は、SH-MSMでは $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであり、

Cd(II)とPd(II)の場合大きな差が見られなかった。一方、キレート樹脂CR11では $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであり、SH-MSMの場合に比べて、3~4桁大きな値が得られた。またCd(II)の場合がPb(II)の値より1桁くらい大きな値が得られた。これは水溶液中での錯体が、Pb(II)ではOH基を配位した錯体PbOHが安定して存在することに起因するのかもしれない。

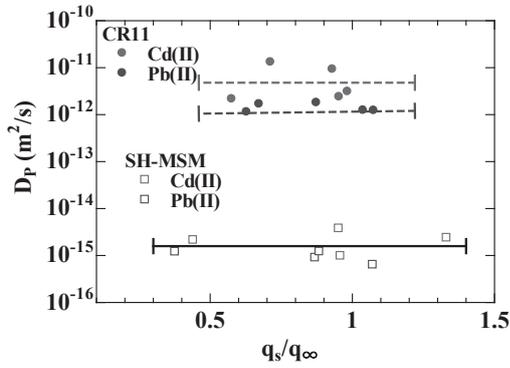


Fig. 18 見かけの拡散係数と粒子表面での吸着量との相関

## 2.5. 結言

擬二次反応モデルに一つの物理的意味を与え、球状メソポーラスシリカ粒子によるCd(II)およびPb(II)の吸着速度過程を相関し、見かけの拡散係数の値を比較検討した。

### 参考文献

- 1) Y. Miyake, M. Yosuke, E. Azechi, S. Tanaka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(2), 938-943 (2009).
- 2) Y. Miyake, *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 218, 350-357 (2013).

## 希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた 水環境技術開発拠点の形成

研究代表者：三宅 孝典  
 研究担当者：荒木 貞夫・池永 直樹・岡田 芳樹・小田 廣和・  
 芝田 隼次・田中 俊輔・中川 清晴・三宅 義和・  
 村山 憲弘・馬場 由成・牧野 貴至

### はじめに

水環境技術は国際的に関心の高い課題であり、省エネかつ産業競争力の高い新しい水処理技術を普及させることが急務である。特にアジアにおいて、水環境問題は経済発展を阻害する大きな課題の一つである。本プロジェクトでは、従来技術で対応可能な範囲よりもはるかに低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度な水処理技術の創出を目指す。また、世界的に先導的な役割を果たすために、要素技術の開発と水循環システムに対する運営・管理に至る一連の実践的取り組みを水資源循環工学として体系化する。水環境分野は多くの研究領域からなり、本プロジェクトでは、水供給、再利用、資源回収における水の質と量の両面の総合的な最適化を行う。これらにより、21世紀に人類が持続的発展を続けるために資することを目指す。本プロジェクトは、上記目的を達成するため、

- ①希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究
- ②希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究
- ③希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

の3つの技術の研究開発を2012年度より実施している。本プロジェクトは本年度で3年目であり、外部有識者による評価、さらに文部科学省での中間評価を受けた。その結果、いずれもプロジェクトが着実に実行されているとの高い評価を受けた。今後は、2年後のプロジェクト終了に向けて、予定している課題を確実にこなし、開発の成果を社会に還元できるようにしていく。

以下に2014年度の研究成果について報告する。

### 研究成果

#### 1. 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究

##### 1.1. 希薄水溶液中のCsイオンの除去

三宅孝典\*<sup>1</sup>

###### 1.1.1. 緒言

福島第一原子力発電所のメルトダウンに伴い、放出され、水中に溶存している放射性セシウム（Cs）を他の共存するイオンから選択的に除去する技術が求められている。Csの除去剤として、前年度はゼオライトにヘテロポリ酸をship-in-bottle型で閉じ込めた新たな剤を検討した。Csを短時間のうちに除去できることがわかったが、除去量が多くないという問題があった。そこで今年度は、チタノシリケート系の新たな剤（ETS-1、ETS-2）を調製し、Csとストロンチウム（Sr）の除去を検討した。その結果、昨年検討したY型ゼオライトや、既にイオン交換が検討されているETS-4、ZSM-5に比べ、ETS-1は高いCs除去量を、また、ETS-2はSrに高い選択性を示すことがわかった。

###### 1.1.2. 実験

###### (1)ETS-1、ETS-2の調製

ケイ酸ナトリウム 8.08 g (52~57 wt%)、三塩化チタン 38.1 g (20 wt%)、水酸化ナトリウム 11.7 g、水酸化カリウム 4.91 g (>85 wt%)、フッ化カリウム 2.90 gを20.0 mLの水に加え、室温下0.5 h攪拌した。混合物をテフロン内貼りのオートクレーブに入れ、125℃で1dあるいは3d水熱合成した。pH約9まで水洗し、70℃で一晩乾燥してETS-1を得た。ETS-2は、カリウム化合物の代わりにナトリウム化合物を用いた以外はETS-1とほぼ同様の方法で調製した。すなわち、水酸化ナトリウ

\*1 環境都市工学部教授 工学博士

ム 11.7 g と水酸化カリウム 4.91 g の代わりに、水酸化ナトリウム 14.7 g を用い、また、フッ化カリウム 2.90 g の代わりにフッ化ナトリウム 4.20 g を用いた。比較のために用いた ETS-4 は、ケイ酸ナトリウム 15.2 g (52~57 wt%)、三塩化チタン 38.1 g (20 wt%)、水酸化ナトリウム 11.7 g、フッ化カリウム 1.39 g、純水 56.3 mL を混合し、水熱処理は、200 °C、7d で調製した。

## (2) Cs の除去

100 mL のエルレンマイヤーフラスコに 100~1500 ppm の CsNO<sub>3</sub> 溶液、50~750 ppm の SrCl<sub>2</sub> 溶液、あるいは、Cs<sup>+</sup> 1500 ppm と Sr<sup>2+</sup> 300 ppm の溶液 50 mL を入れ、pH を 5.8 に調製した。ここに吸着剤 0.050 g を加え、室温で 0.5~24 h の条件で、Cs あるいは Sr イオンの除去性能を検討した。

### 1.1.3. 結果と考察

調製した ETS-1、ETS-2、比較のための ETS-4、Na-ZSM-5 および Na-Y の XRD パターンを図 1 に示す。ETS-1 のパターンは、公知のものと一致していた。ETS-2 は、回折ピークが明瞭ではなかったが、これも公知のものと一致していた。ETS-4、Na-ZSM-5、また、Na-Y とともに公知のパターンに一致していた。

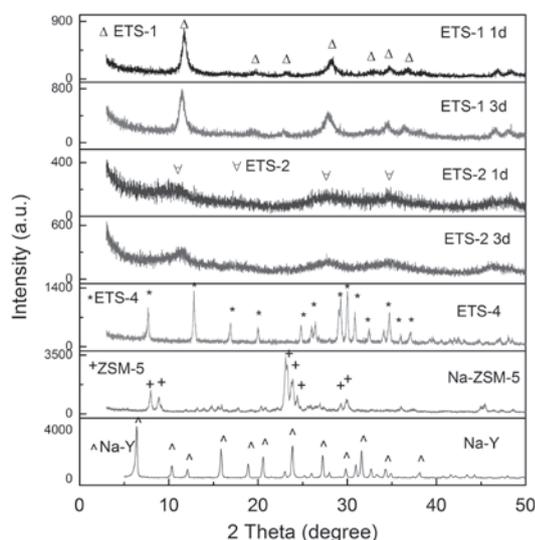


図1. XRD patterns of as prepared ETS-1, ETS-2, ETS-4 and commercial Na-Y, Na-ZSM-5

図 2 に種々の吸着材を用いて Cs の除去を行った結果を示した。初期 Cs 濃度が低い場合には、いずれの吸着材でも 90% 以上の Cs が除去されたが、Cs 初濃度が 500 ppm から 1500 ppm に増加すると、ETS-1 が最も多くの Cs を除去した (約 2.6 mmol/g)。ETS-2、ETS-4 と Na-Y は、ETS-1 より少ない類似の除去量を示した (1.9~2.3 mmol/g)。一方、Na-ZSM-5 は最も少ない除去量であった (約 1.4 mmol/g)。

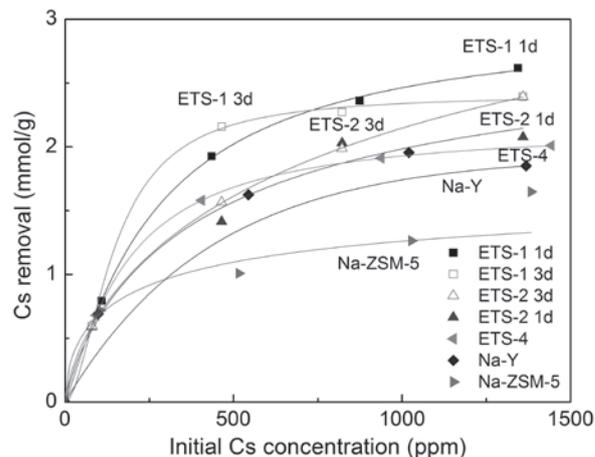


図2. Effect of initial Cs concentration on Cs removal over ETS-1, ETS-2, ETS-4, Na-Y and Na-ZSM-5  
Adsorption conditions: Initial Cs concentration 100~1500 ppm, solution 50 mL, pH 5.8, contact time 0.5 h, adsorbent 0.050 g

図 3 に Cs の吸着等温線から得られた Langmuir プロットを示した。これより、Cs の平衡吸着量を求めたところ、ETS-1、ETS-2、ETS-4、Na-Y および Na-ZSM-5 に対し、それぞれ、2.50、2.22、1.79、1.87 および 1.25 mmol/g であり、ETS-1 が最も優れた Cs 除去剤であることがわかった。

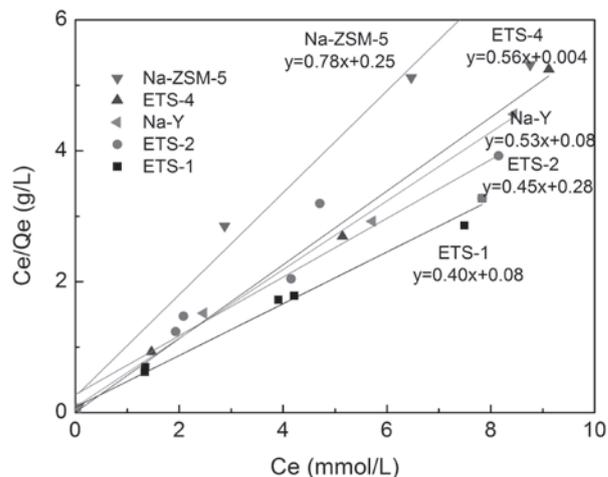


図3. Langmuir plot of Cs removal over ETS-1, ETS-2, ETS-4, Na-Y and Na-ZSM-5  
Adsorption conditions: Initial Cs concentration 100~1500 ppm, solution 50 mL, pH 5.8, contact time 0.5 h, adsorbent 0.050 g

表 1 に Cs と Sr の競争吸着を行った結果を示した。1 より大きい  $D_{Cs}/D_{Sr}$  が得られれば Cs に対する選択性があることを示すが、ETS-1 でわずかに 1 を超えるくらいで特段の選択性は得られなかった。ETS-2 と Na-Y では、 $D_{Cs}/D_{Sr}$  は、それぞれ 0.10 および 0.35 であり、逆に Sr に対する選択性が認められた。これに対し、ETS-4 と Na-ZSM-5 では 1 を上回る値が得られ、これらの吸着材は選択的に Cs を除去した。Cs の選択性の面では、ETS-4

とNa-ZSM-5が好ましかったが、Cs除去量の観点ではSr共存下においてもETS-1が最も好ましかった(1.65~1.83 mmol/g)。ETS-2はSr吸着材として有望であった。

表1. Cs and Sr competitive removal over ETS-1, ETS-2, ETS-4 and Na-ZSM-5

	Exchange capacity (mmol/g)	Cs uptake (mmol/g)	$D_{Cs}$	Sr uptake (mmol/g)	$D_{Sr}$	$D_{Cs}/D_{Sr}$
ETS-1 1d	6.70	1.83	0.22	0.60	0.22	1.0
ETS-1 3d	6.70	1.65	0.20	0.36	0.14	1.4
ETS-2 1d	8.12	0.61	0.07	1.29	0.77	0.1
ETS-2 3d	8.12	0.38	0.04	1.18	0.67	0.1
ETS-4	5.50	1.53	0.17	0.12	0.04	4.8
Na-ZSM-5	1.24	1.31	0.15	0.02	0.005	29.3
Na-Y	3.87	0.84	0.08	0.67	0.24	0.4

#### 1.1.4. まとめ

層状のETS-1とETS-2を調製した。比表面積、Csの理論交換容量は、それぞれ120、220 m<sup>2</sup>/g、および6.70、8.12 mmol/gであった。ETS-1とETS-2は、ETS-4、Na-YやNa-ZSM-5に比べ、CsとSrの除去に高い性能を示した。ETS-1はCs除去に優れ、一方、ETS-2は優れたSr除去剤であることがわかった。

### 1.2. フッ素含有排水の処理に関する研究

池永直樹\*<sup>2</sup>

#### 1.2.1. 緒言

フッ素の排出基準は水質汚濁防止法により、8 ppm以下と定められている<sup>1)</sup>。その基準を満たすため、一次処理として凝集沈殿法が用いられるが、この方法では排水基準となる8 ppmを満たせず、高次処理が必要となる。近年では、CaF<sub>2</sub>結晶核生成反応の促進剤として粒状担体を添加することで、残存F<sup>-</sup>濃度の低下に成功している<sup>2)</sup>。当研究室では、Mg-Fe系吸着剤を調製しF<sup>-</sup>吸着実験を行ったところ、反応後に層状複水酸化物(LDH)構造が形成され、F<sup>-</sup>濃度を8 ppm以下に低減させることに成功した<sup>3)</sup>。LDHは2価と3価の金属の水酸化物と、陰イオンおよび層間水からなる中間層が交互に積層した構造を持つ化合物であり、吸着剤として研究が進められている<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、Ca、Mg、Al、Feを用いたLDHを調製し、バッチ式およびカラム式F<sup>-</sup>吸着実験を行い、各LDHの性能を評価した。

### 1.2.2. 実験

#### (1) 吸着剤の調製

モル比がCa:Fe=2:1、Mg:Al=3:1、Ca:Al=2:1および3:1となるように純水100 mL中にCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>OまたはAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oを加え、溶解した。その内、50 mLを0.2 mol/L NaOH水溶液300 mLに滴下し、85 °Cのオイルバス中で2 h熟成した。得られた沈殿を洗浄、乾燥した。以降Ca-Fe(2:1)、Ca-Al(2:1)、Mg-Al(3:1)、Ca-Al(3:1)と表記する。吸着剤の吸着実験前後の結晶構造をXRDにより分析した。

#### (2) 模擬排水溶液の調製

500 mLメスフラスコにNaF 0.0560 gと純水を加え、F<sup>-</sup>濃度50 ppmの溶液を調製した。

#### (3) バッチ式F<sup>-</sup>吸着実験

模擬排水溶液200または400 mLに吸着剤を0.05 g加え、1~10 h攪拌した。その後、遠心分離により固液分離を行い、F<sup>-</sup>濃度をF<sup>-</sup>イオンメーターで測定した。

#### (4) カラム式F<sup>-</sup>吸着実験

カラムに吸着剤を0.3または0.5 g充填し、模擬排水溶液を流速2.5 mL/minで供給し吸着実験を行った。2 minごとに溶液を捕集し、F<sup>-</sup>濃度をF<sup>-</sup>イオンメーターで測定した。

### 1.2.3. 結果および考察

#### (1) 吸着剤の分析

吸着剤の結晶構造をXRD分析により行った。図4からわかるように調製したすべての吸着剤について、LDHに由来するピークが確認できた。

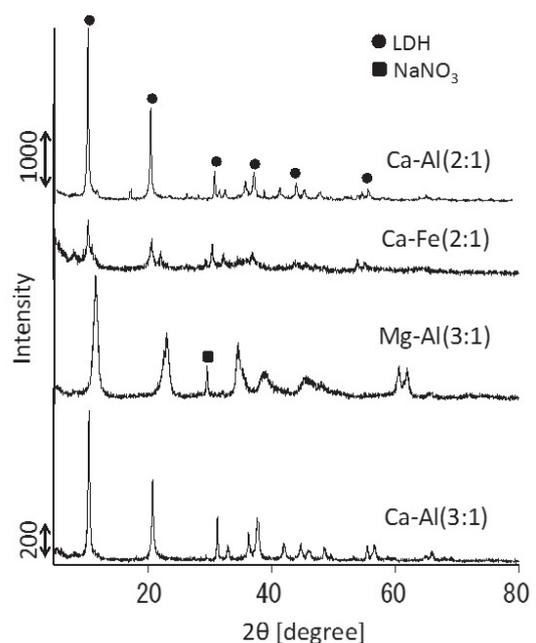


図4. 各吸着剤のXRDパターン

\*2 環境都市工学部教授 博士(工学)

## (2) バッチ式F<sup>-</sup>吸着実験

吸着剤を0.05 g、模擬排水溶液200 mLを用いてバッチ式F<sup>-</sup>吸着実験を行った結果を表2に示す。Ca-Fe(2:1)、Mg-Al(3:1)を用いた場合、残存F<sup>-</sup>濃度はそれぞれ27.3 ppm、46.5 ppmまでしか低減することができなかった。しかし、Ca-Al(2:1)、Ca-Al(3:1)を用いた場合、残存F<sup>-</sup>濃度はそれぞれ3.3 ppm、2.2 ppmとなり、排出基準の8 ppm以下まで低減することができた。このことから、2価の金属としてCa、3価の金属としてAlを用いたLDHの吸着能が優れていることがわかった。

表2. バッチ式F<sup>-</sup>吸着実験結果

Run	吸着剤名	初期濃度 [ppm]	残存F <sup>-</sup> 濃度 [ppm]	吸着量 [ppm]
1	Ca-Fe(2:1)	54.3	27.3	26.9
2	Ca-Al(2:1)	48.2	3.3	44.9
3	Mg-Al(3:1)	51.0	44.5	6.6
4	Ca-Al(3:1)	54.3	2.2	52.1

吸着剤量: 0.05 g  
 模擬排水溶液: 200 mL  
 吸着時間: 1 h

Ca-Al(2:1)およびCa-Al(3:1)について模擬排水溶液を400 mL用いたときの、吸着量の経時変化を図5に示す。すべての反応で残存F<sup>-</sup>濃度を8 ppm以下まで低減することはできなかった。吸着時間1 hで、F<sup>-</sup>吸着量はCa-Al(2:1)で30.5 ppm、Ca-Al(3:1)で37.7 ppmとなった。吸着時間10 hのとき、両吸着剤で38.0 ppm前後となった。したがって、吸着初期段階ではCa-Al(3:1)がより多くのF<sup>-</sup>を除去できることがわかった。

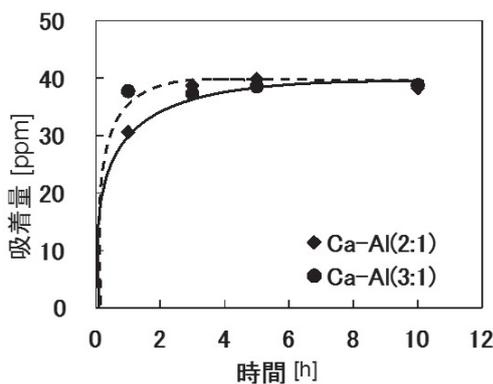


図5. 吸着量の経時変化 (Ca-Al)

F<sup>-</sup>吸着後の吸着剤をXRD分析したところ、Mg-Al(3:1)はF<sup>-</sup>吸着前後でLDH構造に変化が見られなかったのに対し、Ca-Fe(2:1)、Ca-Al(2:1)、Ca-Al(3:1)は、F<sup>-</sup>吸着後LDH構造が確認できず、Ca-Fe(2:1)ではCaF<sub>2</sub>、Ca-Al(2:1)、Ca-Al(3:1)ではCaF<sub>2</sub>およびCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>の結晶構造が新たに確認できた。CaF<sub>2</sub>として沈殿除去し

た場合、共存イオン効果により8 ppm以下にならないため<sup>2)</sup>、元の吸着剤からCa<sup>2+</sup>が溶出しLDHの結晶構造が崩れ、正に帯電したCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>の表面上にF<sup>-</sup>が吸着することで、8 ppm以下まで除去できたと考えられる。また、Ca-Al(2:1)よりCa-Al(3:1)の方が短時間の吸着能に優れたのは、Caの含有量が多いため早くCa<sup>2+</sup>溶出し、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>の生成が早くなったためであると考えられる。

## (3) カラム式F<sup>-</sup>吸着実験

短時間の吸着能に優れたCa-Al(3:1)を用いてカラム式F<sup>-</sup>吸着実験を行った結果を図6に示す。吸着剤を0.3 g用いた吸着では、15 mLまで残存F<sup>-</sup>濃度を8 ppm以下に低減できた。さらに、吸着剤を0.5 gに増やし吸着を行ったところ、今回使用した100 mLすべてを残存F<sup>-</sup>濃度8 ppm以下まで除去することができた。

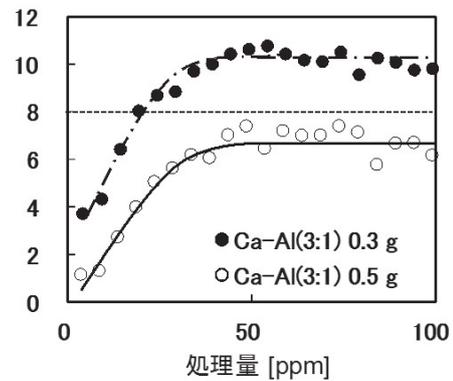


図6. カラム式F<sup>-</sup>吸着実験

## 1.3. 電気二重層の原理を用いた希薄溶液中のイオン除去に関する研究

小田廣和<sup>\*3</sup>、中川清晴<sup>\*4</sup>

### 1.3.1. 緒言

研究分担者らは、これまでに電気二重層の原理を用いた水溶液中のイオンの吸着操作は、電極の再生利用が容易であり、特に希薄溶液の処理において良好な性能を示すことを報告してきた<sup>5-7)</sup>。

近年では、次亜塩素酸ナトリウムの10倍以上の殺菌力をもつことや健康への被害、そして残留性がないことから環境への被害がないとされる次亜塩素酸分子(HClO)を含有するHClO溶液が注目されている<sup>8,9)</sup>。

本研究では、HClO溶液用に水道水中の塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)を電気二重層の原理を用いて濃縮し、Cl<sup>-</sup>の濃縮挙動について検討を行った。

\*3 環境都市工学部教授 工学博士

\*4 環境都市工学部准教授 博士(工学)

### 1.3.2. 実験方法

#### (1) 実験装置

実験には図7に示す積層装置を使用した。電極には2種類の活性炭繊維布(マイクロ孔性活性炭繊維布:K、メソ孔性活性炭繊維布:C)を、導電材にグラファイトシートを用いた。電極層は電極、導電材、セパレーターを図のように54層積層させ、圧着し形成した。

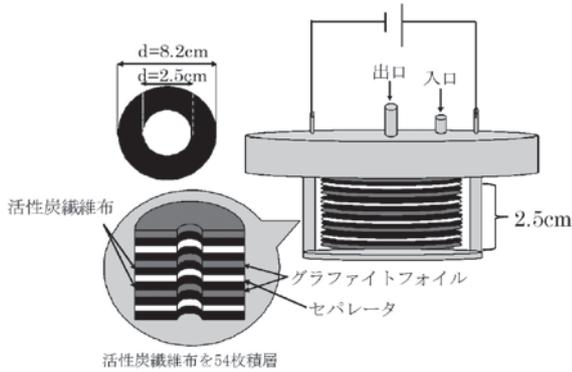


図7. 大型積層装置

#### (2) 電気二重層の原理を用いた水道水中に含まれるイオン吸着および脱着操作

水道水中の各種イオン吸着操作として電圧 1.5 V を 29 min 印加し、脱着操作として電圧 -1.5 V を 1 min 印加した後、無電圧状態で 5 min 保持した。このとき、流量は 100 mL/min に調節した。

#### (3) 連続濃縮操作

溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度の上昇を目的に連続濃縮操作を行った。マイクロ孔性の K を用いた連続濃縮操作では、吸脱着操作から得られた濃縮液を同条件で再度吸着、脱着操作に移行した。メソ孔性の C を用いたとき、吸着操作中に飽和吸着に達したため、その時点で吸着操作を終了し、脱着操作を行った。

### 1.3.3. 実験結果および考察

#### (1) 水道水中のイオン吸着および脱着特性

図8に水道水中のイオン吸着および脱着操作の結果を示した。図8(a)からは、マイクロ孔性のKは操作開始から徐々に吸着量が増加し、およそ 10 min で最大となり、以降はその吸着量を維持した。一方、メソ孔性のCは、吸着開始と同時に高い吸着性能を示し、約 2 min で最大吸着量に達した以降は、ゆるやかに吸着量が低下した。Kの高い維持率はマイクロ孔により、Cはメソ孔が豊富なため物質移動が容易であるため短い時間で高い吸着量性能を示すことが考えられる。なお、一連の操作においてKおよびCは、共に吸着率はおよそ 50%、濃縮率は 270% であった。

次に、表3にイオンクロマトグラフより求めた各種溶

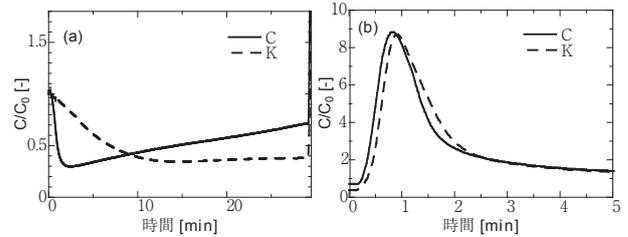


図8. 水道水中のイオン吸脱着実験(a)吸着操作、(b)脱着操作

表3. 水道水中のイオン吸脱着操作後の溶液に含まれる各種イオン濃度

試料	各種イオン濃度[mg/L]					
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
水道水	18	2.2	3.3	13	15.9	15
K 除去液	14	1.4	0.7	3.9	4.8	11
K 濃縮液	40	5.6	12	44	45.6	31
C 除去液	14	1.2	0.4	1.4	4.0	4.2
C 濃縮液	40	5.4	15	38	61.3	84

液および水道水中に含まれる各種イオン濃度を示す。この吸脱着操作において水道水からの  $\text{Cl}^-$  の回収率は、Kでは 55%、Cでは 80% であった。水道水に含まれるそのほかのイオンでは、カチオンについては双方の活性炭も共にほぼ同程度の吸脱着性能が得られた。一方、アニオンに対してはメソ孔性のCが高い吸脱着性能を示した。これはイオン半径が大きい、あるいはイオン伝導度が高いイオンに対して、大きな細孔であるメソ孔では細孔間の物質移動が容易に行えることが考えられる。

#### 1.3.4. 連続濃縮操作

表4に、各活性炭繊維布を用いたときの連続濃縮操作の結果を示した。濃縮操作が2回の場合を濃縮液(2)、3回の場合を濃縮液(3)と表記した。

表4. 各種溶液に含まれているイオン濃度

試料	各種イオン濃度[mg/L]					
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
水道水	18	2	3	13	15.9	15
K 濃縮液(1)	40	6	12	44	45.6	31
K 濃縮液(2)	52	6	59	130	237	100
K 濃縮液(3)	43	4	78	220	461	240
C 濃縮液(1)	26	4	12	49	61.3	69
C 濃縮液(2)	29	4	29	81	110	170
C 濃縮液(3)	22	2	12	94	143	240

マイクロ孔性のKを用いたとき、3回濃縮操作を行うことで、塩化物イオン濃度を水道水中の塩化物イオン濃度に比べ、約 30 倍(461 ppm)に濃縮することができた。

メソ孔性のCを用いたとき、2回濃縮操作中に飽和吸着に達していることが確認され、3回でも同様の結果が示された。3回濃縮操作によって得られた濃縮液の塩化物イオン濃度は 141 ppm であった。

Cl<sup>-</sup>含有溶液の電気分解による有効塩素濃度 25 ppm 程度の次亜塩素酸溶液を生成するためには、300 ppm 以上の塩化物イオン濃度を含む溶液が必要とされている。マイクロ孔性活性炭を用いた場合、3 回の濃縮操作で必要量が濃縮できることがわかった。

### 1.3.5. 結言

マイクロ孔性炭繊維布は吸着維持性能に優れ、連続濃縮操作から得られた高濃度溶液に対しても有効であった。メソ孔性活性炭繊維布は短時間で高い吸着性能および脱着性能に優れていることが分かった。

連続濃縮操作を行うことで、水道水中の塩化物イオンを約 30 倍に濃縮することができた。

## 2. 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究

### 2.1. 促進酸化法による排水中に含まれる医薬品類の分解処理技術の開発

荒木貞夫\*5

#### 2.1.1. 緒言

化学技術の発達に伴い、化学物質による環境汚染が問題となっている。これらの化学物質を完全除去するため、促進酸化法(AOP法)による分解処理が研究されている。AOP法はO<sub>3</sub>、UVおよび光触媒などを併用することにより強力な酸化力を有するOHラジカルを生成し、分解処理能力を向上させる方法である。

これまでAOP法による有機物の分解について研究を行ってきた。AOP法では、OHラジカルおよびO<sub>3</sub>による酸化およびUVによる分子の開裂が主な分解反応となる。そのため、AOP法による有機物の分解メカニズムは複雑である。有機物の化学構造により、分解メカニズムが異なり、分解速度に大きく影響を及ぼすと考えられる。本研究では、有機物の化学構造の違いとAOP条件の違いによる分解特性の把握を行った。

#### 2.1.2. 実験方法

本研究で用いた促進酸化装置は、石英ガラス管二重構造となっている。中央には低圧水銀ランプを設置しており、石英ガラス内管部の空気および外管部の試料溶液へのUV照射が可能である。内管部上部は開放されており、空気の入りが自由になっている。内管部上部から入ってきた空気中の酸素はUV照射され、O<sub>3</sub>が生成する。生成したO<sub>3</sub>は、Airポンプにより溶液に供給される。溶液

は、O<sub>3</sub>と共に外管部に導入される。外部ガラス内側にはTiO<sub>2</sub>をコーティングしている。

濃度 0.50 mmol/l に調製した試料溶液 1000 ml を流量 1000 ml/min で循環させた。所定時間ごとに試料溶液をサンプリングした後、TOC計を用いてサンプル中のTOC濃度を測定した。処理物質として、カテコール、*p*-ベンゾキノン、フマル酸、マレイン酸、酢酸およびシュウ酸を用いた。AOP条件としてO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>およびUV-TiO<sub>2</sub>で行った。

#### 2.1.3. 実験結果および考察

O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 処理におけるTOC除去率を図9に示す。芳香族化合物であるカテコールおよび*p*-ベンゾキノンのTOC除去率がおよそ90%に達するまでの時間は約400分であり、同様の分解挙動を示した。しかし、鎖式化合物であるフマル酸、マレイン酸、酢酸およびシュウ酸では、180分までにTOC除去率は90%以上を示し、最も分解の速かったシュウ酸では、処理時間60分でTOC除去率は90%以上に達した。一般的に鎖式化合物と比較して芳香族化合物は化学的に安定である<sup>10)</sup>。そのため、鎖式化合物と比較して、芳香族化合物であるカテコールおよび*p*-ベンゾキノンのTOC除去率が90%以上に達するまでの時間が遅かったと考えられる。炭素数4のフマル酸およびマレイン酸のTOC除去速度よりも炭素数2の酢酸およびシュウ酸のTOC除去速度の方が速く、炭素数の少ない物質ほど、TOC除去速度が速くなる傾向があった。炭素数の少ない物質ほど分子中の炭素原子がより速くCO<sub>2</sub>に変化するためだと考えられる。炭素数が2である酢酸およびシュウ酸を比較すると、シュウ酸の方がTOC除去率が90%に達する時間が速かった。酢酸分子中のメチル基がカルボキシ基に変化し、酢酸がシュウ酸に変化した後、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oに分解されると考えられる。官能基によって分解速度が異なることを見出した。

UV-TiO<sub>2</sub> 処理におけるTOC除去率を図10に示す。べ

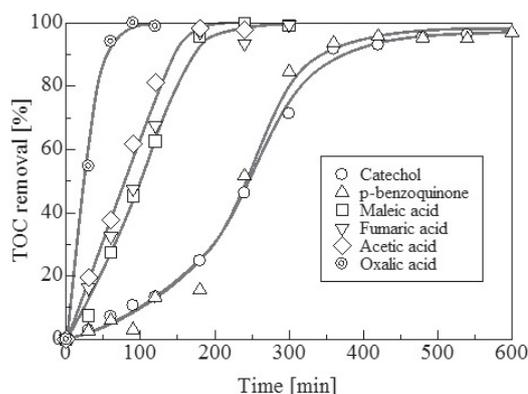


図9. TOC removal of organic compounds using O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>

\*5 環境都市工学部助教 博士(工学)

ンゼン環を有するカテコールおよび*p*-ベンゾキノンではUV-TiO<sub>2</sub> 処理と比較してO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 処理の方がTOC除去速度は速かった。O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 処理の方が酸化力の強いOHラジカルが多く生成している。そのため、ベンゼン環を分解するためにはより多くのOHラジカルが必要であり、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 処理がUV-TiO<sub>2</sub> 処理に比べてより速い分解速度を示したと考えられる。また、ベンゼン環の分解では、UVによる開裂よりもOHラジカルによる酸化反応が主体となっていると考えられる。しかし、ベンゼン環を有していない他の鎖式化合物では、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 処理とUV-TiO<sub>2</sub> 処理ではほとんどTOC除去速度に大きな違いが見られなかった。炭素間の二重結合は、OHラジカルやUVによって分解されやすくUV-TiO<sub>2</sub> 処理でも十分に分解可能であることを見出した。

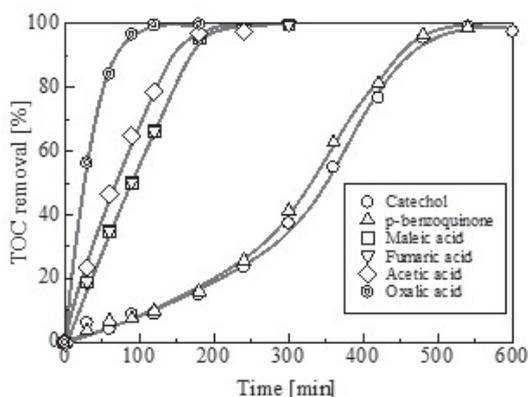


図10. TOC removal of organic compounds using UV-TiO<sub>2</sub>

## 2.2. 工業排水における有機物分解除去に関する研究

岡田芳樹\*6

### 2.2.1. 緒言と目的

先進国において毎日5万種類以上の有機化合物が環境中に放出されているといわれている。これらが公共用水域に排出され続けることは、将来における生態系や人体への悪影響を及ぼす。そこで、排水または下水におけるこれらの物質の処理技術が必要に迫られている。近年、従来のオゾンや塩素よりも高い酸化力を持つヒドロキシルラジカルによる酸化分解処理が注目されている。本研究では、マイクロバブルの圧壊により生成したヒドロキシルラジカルによって有機物分解を試み、分解の最適条件を検討した。

### 2.2.2. マイクロバブルの特徴

- ・気泡が小さい（気泡径 50 μm以下）
- ・上昇速度が遅い（水中での滞留時間が長い）

- ・気泡内圧力が高い（自己加圧効果）
- ・圧壊する際にヒドロキシルラジカルが生成される

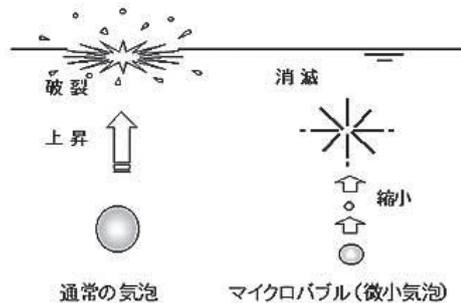


図11. マイクロバブルの特徴

### 2.2.3. 多段式圧壊装置を用いたメチレンブルーの分解実験

実験装置図を図12に、実験条件を表5に示す。水5 Lにメチレンブルー0.195 g、硫酸13.5 mLを加えたメチレンブルー溶液を調整した。その溶液を水槽内に移し、マイクロバブル発生器を起動させ、溶液内にマイクロバブルを充填させた。1分後にプランジャーポンプを起動させ、マイクロバブルを圧壊させた。そして、プランジャーポンプから吐出した溶液を多段式圧壊装置に導入した。プログラムリレーで制御した電磁弁を開閉させることにより、溶液内のマイクロバブルを多段式圧壊装置で複数回圧壊させた後、溶液を循環させた。マイクロバブル発生装置における空気溶解圧力を0.2 MPa、0.35 MPa、0.6 MPaと変化させた。また、プランジャーポンプにおける吐出圧力を1.0 MPa、2.5 MPa、4.0 MPと変化させた。そして、マイクロバブル流れが多段式圧壊装

表5. 実験条件

溶液の pH	pH 1
メチレンブルーの体積モル濃度	10 μM
プランジャーポンプの圧力	1.0~4.0 MPa
マイクロバブル生成圧力	0.2~0.6 MPa
溶液温度	27.3 °C

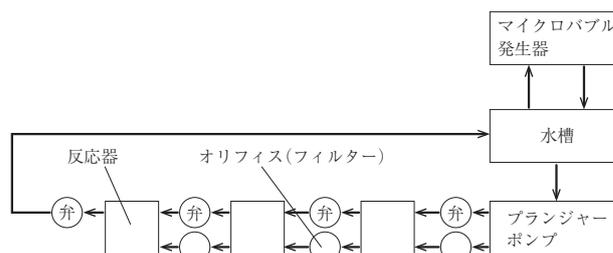


図12. 実験装置図

\*6 環境都市工学部教授 工学博士

置の各反応器に流入する時間に相当する電磁弁閉じ時間を1.0秒、2.0秒、2.5秒、3.0秒、4.0秒と変化させながら、反応時間0分（初期濃度）、30分、60分、90分、120分後の試料をサンプリングし、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）でメチレンブルーの濃度を分析した。

#### 2.2.4. メチレンブルー分解実験の結果と考察

電磁弁閉じ時間を3.0秒に固定したもとの、マイクロバブル発生装置における空気溶解圧力を変化させた時のメチレンブルーの濃度変化を図13に、プランジャーポンプにおける吐出圧力を変化させた時の濃度変化を図14に示す。図13の結果より、マイクロバブル発生装置における空気溶解圧力を上げると、分解率が高くなることわかった。これは、空気溶解圧力が大きくなると、発生するマイクロバブルの量が増加するためであると考える。

また、図14の結果より、プランジャーポンプにおける吐出圧力を上げると、分解率が高くなることわかった。これは、吐出圧力が大きくなると、装置内で圧壊されるマイクロバブルの割合が増えるためであると考える。

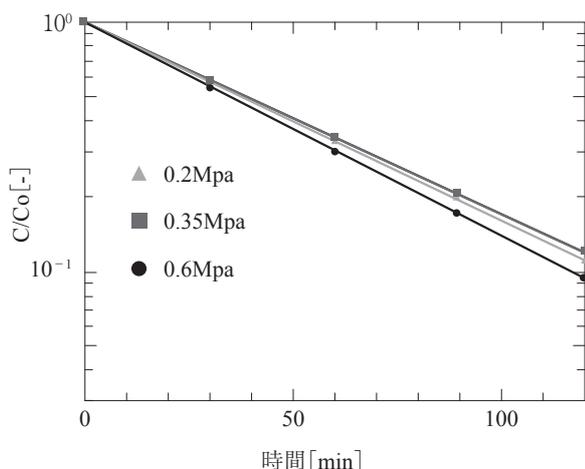


図13. マイクロバブル発生装置における空気溶解圧力を変化させた時のメチレンブルーの濃度変化

マイクロバブル発生装置における空気溶解圧力を0.6 MPaに、プランジャーポンプにおける吐出圧力を4.0 MPaに固定したもとの、マイクロバブル流れが各反応器に流入する時間に相当する電磁弁閉じ時間を変化させた時のメチレンブルーの濃度変化を図15に示す。この結果より、反応器へのマイクロバブル流れ流入時間が2.0から2.5秒である時、分解率が向上することがわかった。

各条件におけるプランジャーポンプからの吐出流量を計測し、オリフィスを通してマイクロバブル流れが各反応器に充填されるに必要な時間を求めたところ、2.5秒前後であることがわかった。したがって、図15で得られた反応器へのマイクロバブル流れの最適な流入時間が

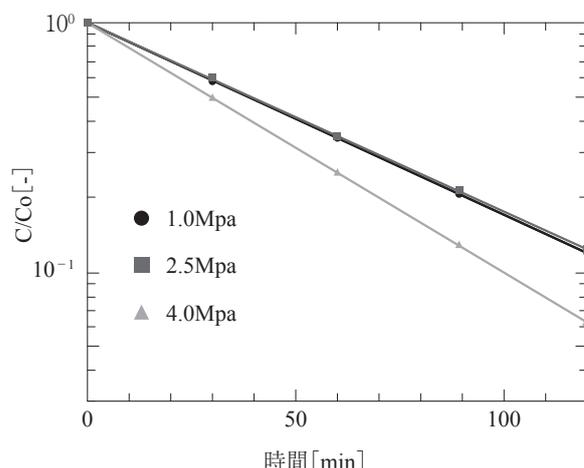


図14. プランジャーポンプにおける吐出圧力を変化させた時のメチレンブルーの濃度変化

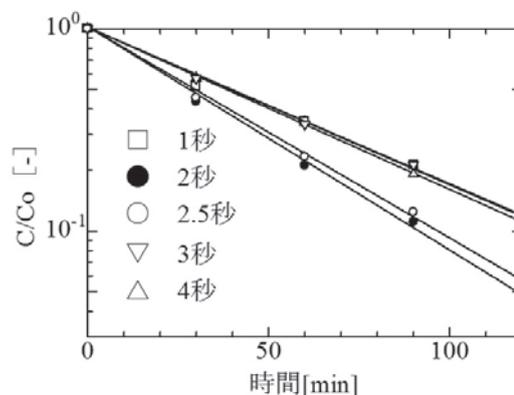


図15. 電磁弁閉じ時間を変化させた時のメチレンブルーの濃度変化

2.0から2.5秒であった結果から、オリフィスを通してマイクロバブル流れが各反応器に充填される時間に合わせて、各反応器内を高圧にしてマイクロバブルを圧壊させることが、分解率を向上させる運転条件であることがわかった。

#### 2.2.5. 結言

反応器内で空気マイクロバブルを圧壊させることにより、水中に微量に存在するメチレンブルーを分解できることを確認した。また、多段式圧壊装置の各反応器内にマイクロバブル流れが充填されるタイミングに合わせて、マイクロバブルを圧壊させることで、分解率を向上させることができた。

#### 2.3. 希薄水溶液中の有機溶剤の除去に関する研究

田中俊輔\*7、牧野貴至\*8

##### 2.3.1. 緒言

省エネルギー的分離技術は、環境学的・生物学的視点、

\*7 環境都市工学部准教授 博士（工学）

\*8 独立行政法人産業技術総合研究所研究員 博士（工学）

産業分野におけるエネルギー削減の観点から、ますます重要度が高まっている。近年では、金属イオンと有機架橋配位子からなる結晶性の金属錯体集積物が自己組織化型の多孔性材料として注目されており、活性炭やゼオライトをはるかに超える高比表面積を有する。なかでも、亜鉛イオンと2-メチルイミダゾール(Hmim)が交互に架橋してできるゼオライト様イミダゾレート構造体ZIF-8は熱的・化学的安定性が高く、水をほとんど吸着しない一方でアルコールに対して高い吸着容量を示すことから、有機物の選択的な吸着分離ならびに膜分離への展開が期待できる(図16)。

ここでは、ZIF-8の低環境負荷型製造プロセスの開発を目的とし、「(1)水を溶媒とした晶析プロセス」および「(2)溶媒を必要としないメカノケミカルプロセス」について検討した成果を報告する。

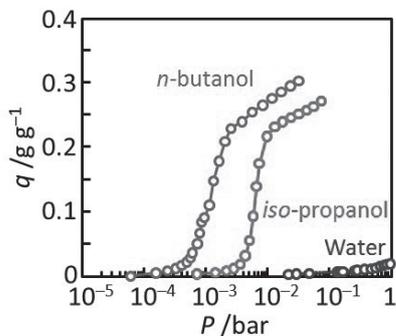


図16. Adsorption isotherms of ZIF-8 at 50 °C

### 2.3.2. 実験

#### (1)水溶媒を用いた晶析プロセス

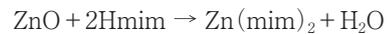
ZIF-8は、一般的に*N,N*-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒中で合成される。しかし、有機溶媒の使用は、その揮発性、可燃性、毒性による安全上の問題や環境への影響ばかりでなく、生成物の細孔内にバルキーな有機分子が残存することが問題となる。本研究では、環境負荷の低減を図るとともに、清浄な界面を有するZIF-8の合成プロセスの開発を目的として、水を溶媒とした晶析法に注目した。

亜鉛源として硝酸亜鉛あるいは酢酸亜鉛を用いて、Hmim水溶液にZn水溶液を加えることにより室温下でZIF-8を合成した。

#### (2)メカノケミカルプロセス

上述のように、金属錯体集積物の合成は、配位子と金属イオン間の配位結合・錯形成を基本とするため、液相から固体析出させる方法が一般的である。これに対して、本研究では、酸化亜鉛(ZnO)とHmimの物理的混合物に機械的エネルギーを加えることで、メカノケミカルの

にZnOからZIF-8へ結晶転換させる手法について検討した(スキーム1)。ZnOとHmimの物理的混合物とジルコニアボールをアルミナ製密閉容器に入れ、容器回転型の転動ミルを用いて一定時間混合した。



スキーム1. Reaction scheme for the mechanochemical dry conversion of ZnO to ZIF-8 [Zn(mim)<sub>2</sub>]

### 2.3.3. 結果と考察

#### (1)水溶媒を用いた晶析プロセス

ZIF-8は、脱プロトンしたHmimと亜鉛イオンが錯形成・自己組織化することにより、自発的にソーダライト型の結晶構造を形成する。水溶媒を用いた晶析プロセスの場合、水分子が亜鉛イオンと配位するために水酸化亜鉛等の副生成物が析出しやすい。反応溶液のpH変化からZIF-8錯体の安定度定数を導き、Hmim/Zn比に対するZIF-8錯体の濃度分布を求めた結果、過剰のHmimを使用することによってZIF-8が生成することを明らかにした。

#### (2)メカノケミカルプロセス

ナノサイズ( $D_w=24$ )のZnOを用いることにより、ZnOのZIF-8への転化率は回転混合時間とともに上昇し、およそ80%まで到達した。これに対して、サブミクロン( $D_w=373$  nm)のZnOを用いると、その転化率は15%程度であった。固相反応であるため、その反応は出発原料ZnOの外表面積に大きく依存する。

ZnO( $\rho=5.61$  g/cc)とZIF-8( $\rho=0.95$  g/cc)の密度差からZnOのZIF-8への転換は、およそ6倍の体積変化を伴う。また、ZnO結晶表面に平均およそ20 nmのZIF-8相が形成される(図17(h))ことから、ZnO結晶表面から深さ方向およそ10 nmまでZIF-8の転換が進行すると考えられる。一方、ZnOのZIF-8への転換反応の進行とともに、二次粒子径の増大が観察された(図17(a)-(f))。ナノサイズのZnOを用いた場合においても、混合初期で凝集している比較的大きな粒子は、生成するZIF-8に被覆されることにより、ZIF-8への転換が抑制されることがわかった。

水溶媒を用いた晶析、ならびにメカノケミカルの両プロセスで得られたZIF-8は、従来法で得られるものと比較して、同等以上の比表面積(1500~ m<sup>2</sup>/g)および細孔容積(0.60~ cc/g)を示した。また、メカノケミカル法で合成したZIF-8は多結晶粒子群として得られ、結晶「内」空間と結晶「間」空間からなる階層構造を形成するところに特徴があり、吸着・分離において新しい機能発現が期待できる。

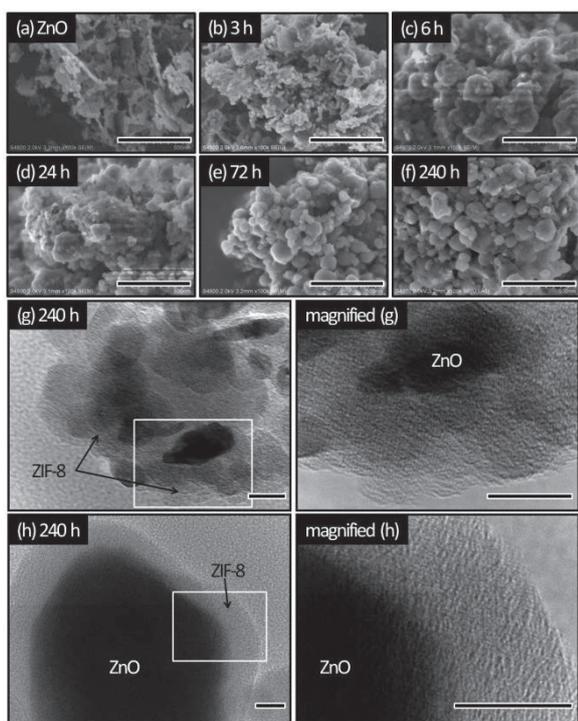


図17. FESEM (a-f, scale bar; 500 nm) and TEM (g and h, scale bar 20 nm) images of the products prepared using nano-sized ZnO (a-g) and submicron ZnO (h) particles

### 3. 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

#### 3.1. Fe-Al系複合金属酸化物によるヒ素の吸着除去

芝田隼次<sup>\*9</sup>、村山憲弘<sup>\*10</sup>

##### 3.1.1. 緒言

地下水中のヒ素は、亜ヒ酸(As(III))およびヒ酸(As(V))として存在し、いずれも効率的な除去が求められている。代表的なヒ素除去技術の一つとして吸着法が挙げられる。吸着法は安価で簡便な操作でヒ素の除去が行えるが、従来の吸着剤ではAs(III)、As(V)の両方を効率的に除去することは難しい。本研究では、As(III)とAs(V)の両方の除去に適した吸着剤としてFe-Al複合酸化物に着目した。共沈法により種々のモル比のFe-Al複合酸化物を合成し、As(III)およびAs(V)の除去試験を行った。

##### 3.1.2. 実験方法

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ と $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ を用いて、モル比の異なる $Al^{3+}$ と $Fe^{3+}$ の単味または混合水溶液を調製した。攪拌機を用いて、300 rpm一定で水溶液を攪拌し、pH8になるように30 wt%NaOHを滴下して沈殿物を生成させた。沈殿物をろ過し、純水を用いて洗浄した。70℃で乾燥後、

めのう乳鉢を用いて粉碎したものを、マッフル炉により空気雰囲気下、所定の温度で1 h焼成した。

吸着剤として、Fe酸化物、Al酸化物および複合酸化物を用いた。 $NaAsO_2$ と $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ を用いて200 mg/dm<sup>3</sup>の単味系As(III)水溶液およびAs(V)水溶液をそれぞれ調製した。HClを用いて水溶液をpH7に調整し、吸着剤0.1 gとAs水溶液20 cm<sup>3</sup>を栓付遠心分離管に採取し、縦型振盪機を用いて1 h振盪した。懸濁液をろ過し、ろ液中のAs濃度をICPにより測定してAsの除去率を求めた。

#### 3.1.3. 実験結果および考察

複合酸化物(Fe:Al=1:1)によるAsの除去率におよぼす焼成温度の影響を図18に示す。400℃まではAs(III)、As(V)のいずれも90%以上の高い除去率を示す。それ以上の領域では温度上昇に伴って除去率は低下し、800℃では30%まで低下した。焼成温度の上昇に伴い比表面積が減少したためと考えられる。As(V)については等電点が塩基性側にシフトしたことにより、陰イオン種で存在するAs(V)との静電的引力が弱くなることと関係すると考えられる。

As(III)およびAs(V)の除去率におよぼすFe:Alのモル比の影響を図19、図20に示す。複合酸化物の場合(図中の○)、Feのモル比が減少するのに伴ってAs(III)除去率が低下する。As(III)と親和性の高いFeの量が減少したためと考えられる。As(V)については、Feのモル比の減少に伴って除去率は増加する。Al量の増加によってAs(V)との相互作用が強く働くためと考えられる。一方、Fe酸化物とAl酸化物を物理的に混合した場合(図中の●)と比べて、複合酸化物はAs(III)、As(V)ともに高い除去率を示した。特に、As(V)では飛躍的に除去率が向上している点が興味深い。As(III)、As(V)と親和性を示すFeとAlとを酸化物として複合化することにより、希薄水溶液からのAs(III)、As(V)の同時除去が可能になると考えられる。

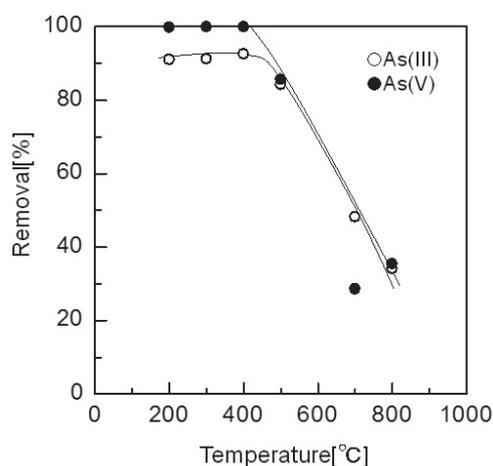


図18. Effect of calcination temperature on removal of As

\*9 環境都市工学部教授 工学博士

\*10 環境都市工学部准教授 博士(工学)

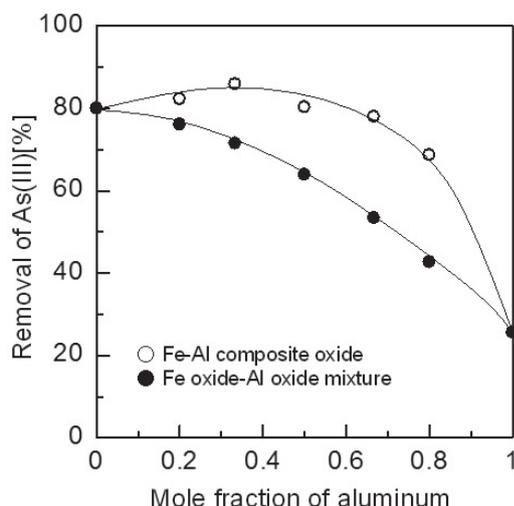


図19. Effect of molar ratio of Fe and Al on removal of As(III)

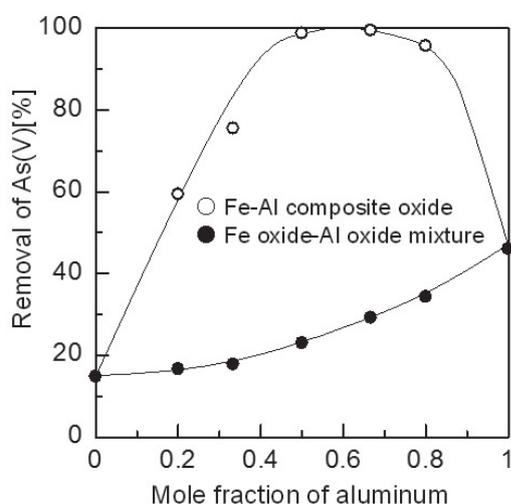


図20. Effect of molar ratio of Fe and Al on removal of As(V)

### 3.2. 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究

三宅義和\*<sup>11</sup>

#### 3.2.1. 緒言

我々は平成 25 年度に、化学吸着の動力学を表す擬二次反応モデルに一つの物理的意味を与えた。<sup>11)</sup> 平成 26 年度は、市販の球状キレート吸着剤 (CR11) を用いて、水溶液中のCu(II)およびZn(II)単独系での吸着挙動と2成分系での吸着挙動を測定した。さらに、この樹脂をカラムに詰めて破過挙動の検討を行っている。

#### 3.2.2. 実験

官能基としてイミノジ酢酸を有する市販の球状キレート樹脂 (三菱樹脂DIAION, CR11;平均粒子径 43.7 μm) を用いた。水溶液中のCu(II)およびZn(II)イオンの濃度の経時変化をICP測定することにより求めた。

### 3.2.3. 結果および考察

#### (1) 各種イオンの吸着速度

昨年度の報告と同様に、Cu(II)およびZn(II)の吸着速度も擬二次モデルで相関された。この相関式から吸着剤中での拡散係数の値を算出した結果を、図 21 に昨年度のCd(II)、Pb(II)系の値と一緒に示した。これらの系では、拡散係数の値は、金属イオンの種類に殆ど依存せず、 $(1.0 \sim 2.2) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ のほぼ一定の値が得られた。

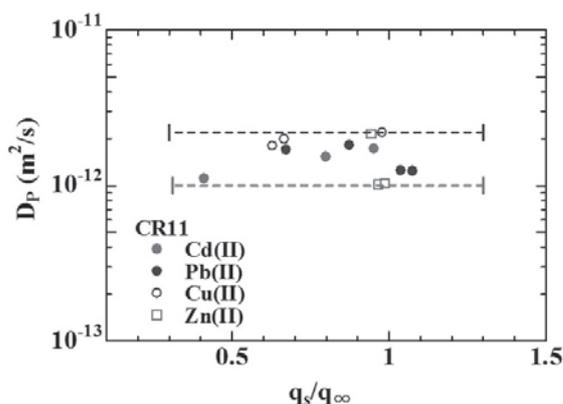


図21. 種々の金属イオンの拡散係数

#### (2) Cu(II)、Zn(II)<sub>2</sub>成分系での吸着挙動

本年度はさらにCu(II)とZn(II)<sub>2</sub>成分系での吸着平衡および速度論的研究を行った。

図 22 は、Cu(II)の吸着平衡に及ぼすZn(II)の影響を、図23はZn(II)の吸着平衡に及ぼすCu(II)の影響を示した。

この結果、亜鉛の吸着平衡は銅の存在により大きく減少したが、銅の吸着平衡は亜鉛の存在によりあまり大きな影響を受けなかった。これはこの吸着剤において銅イオンの選択性が高いためだと考えられる。この挙動を2成分系での(1)式のLangmuir式を用いて解析した。図中の実線は、単独的で得られたLangmuir定数の値を用いて計算した。共存イオン濃度が高い条件では、実測値を相関することが出来なかった。そこでCu(II)のLangmuir定数の値を単独系の値の20倍を用いると、図中の破線

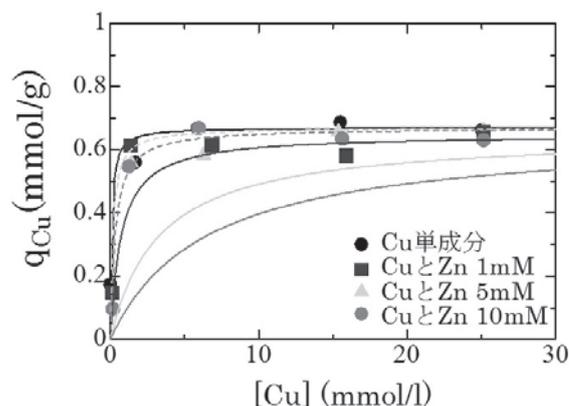


図22. 銅の吸着平衡に及ぼす亜鉛の影響

\*11 環境都市工学部教授 工学博士

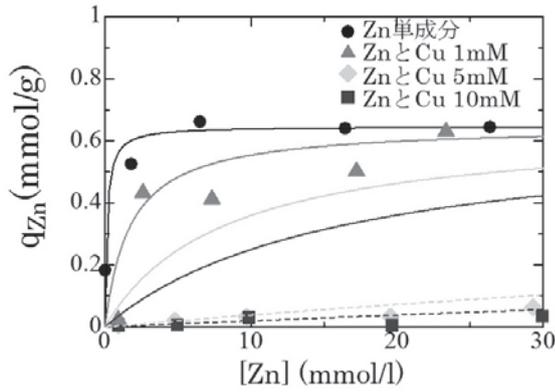


図23. 亜鉛の吸着平衡に及ぼす銅の影響

$$q_{M1} = \frac{q_{\infty M1} K_{LM1} [M_1]}{1 + K_{LM1} [M_1] + K_{LM2} [M_2]} \quad (1)$$

で示したように、この条件での各成分の実測値を相関することが出来た。

さらに、Zn(II)存在下 (5~20 mM) でのCu(II)の吸着速度過程も擬二次モデルで相関でき、得られたCu(II)の拡散係数の値は $(1.69\sim 2.62) \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の値が得られ、単独系での値とほぼ同じ値であった。

### (3) 擬二次モデルでの破過曲線

吸着剤を充填したカラムでの破過曲線は、(2)式の基礎方程式で得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} - \left( \frac{\rho_b}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (2)$$

の基礎式は、式(3)の無次元量を用いると(4)式となる。この基礎方程式の初期および境界条件は、それぞれ(5a,b)式で与えられる。

$$X = \frac{C}{C_0}; \tau = \left( \frac{u}{L} \right) t; Z = \frac{z}{L}; \bar{Q} = \frac{\bar{q}}{q_0} \quad (3)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = -\frac{\partial X}{\partial Z} - \left( \frac{\rho_b q_0}{\varepsilon C_0} \right) \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \tau} \quad (4)$$

$$I.C.; X(Z,0) = 0, \bar{Q}(Z,0) = 0 \quad (5a)$$

$$B.C.; X(0,\tau) = 1, \frac{\partial X(1,\tau)}{\partial Z} = 0 \quad (5b)$$

(4)式中の右辺第二項は、吸着速度過程が擬二次反応モデルで相関されるときは、(6)及び(7)式で表される。

これらの基礎式を用いて、次の条件下で破過曲線を計算した。

- ・カラム内の流体の線速度； $u=0.0943 \text{ cm/s}$ ,
- ・入口の金属イオンの初濃度； $C_0=5 \text{ mM}$ ,
- ・カラム長さ； $L=10, 25, 50 \text{ cm}$ ,
- ・吸着剤の粒子半径； $R=0.022 \text{ cm}$

・充填密度； $\rho_b=0.85 \text{ g/cm}^3$

一方、これまでの破過曲線の算出には(8)式で表される、線形推進力近似 (LDF) が用いられる<sup>12)</sup>。

$$\rho_b \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f a_v (X - X_i) = k_s a_v \left( \frac{q_0}{C_0} \right) (Q_i - Q) \quad (8)$$

吸着剤表面での平衡関係式は(9)式のLangmuir等温線で相関される。

$$Q_i = \frac{Q_e K_L C_0 X_i}{1 + K_L C_0 X_i} \quad (9)$$

図24は、これらのモデルによる破過曲線の比較を表しているが、まだ検討が必要である。

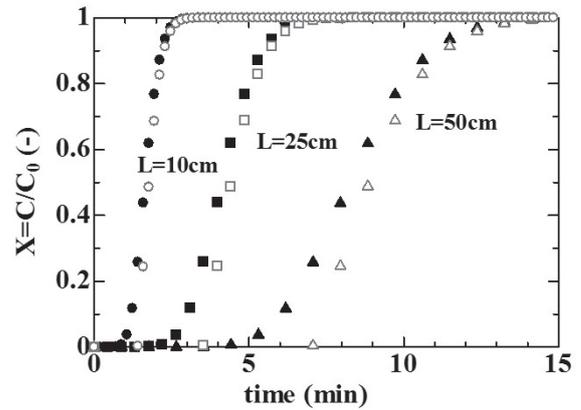


図24. 破過曲線の比較 (LDF model ; solid symbols, 2nd Order model ; open symbols)

### 3.2.4. 今後の予定

破過曲線は、まだ実験データとの比較が出来ていないので、今後、これらのモデルを用いて相関することを目指して研究を進める予定である。

### 謝辞

本研究の一部は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成24年度~平成28年度)」によって実施されたものである。

### 参考文献

- 1) 環境省令第21号 (2001年6月13日).
- 2) 和田祐司, 解説 フッ素含有排水の高度処理法 (特集 廃水・廃棄物の新処理技術), 科学と工業, 76, 557-564 (2002).
- 3) 藤本悟史, 極低濃度F<sup>-</sup>含有排水からのF<sup>-</sup>除去用吸着剤の開発, 関西大学卒業論文 (2014).
- 4) S. Mandel, Adsorption of fluoride ions by Zn-Al layered double hydroxides, Applied Clay Science, 40, 54-62 (2008).

- 5) M. Hamada, S. Yoshida, K. Nakagawa, H. Oda, A Study of Properties of F<sup>-</sup> Removal in Dilute Solutions Using Mesoporous Carbon Electrodes, ECS Transactions, 28, 81-88 (2010).
- 6) 濱田益豊, 中村敬也, 中川清晴, 小田廣和, 電気吸着法を用いた硝酸性窒素除去における活性炭電極の表面電荷および細孔構造の影響, 炭素, 248, 122-126 (2011).
- 7) 小田廣和, 水質改善を目的としたイオン除去技術の開発, 分離技術会誌, 42(5), 270-278 (2012).
- 8) S. M. E. Rahman, J. H. Park, J. Wang, D-H. Oh, Stability of low concentration electrolyzed water and its sanitization potential against foodborne pathogens, J. Food. Eng., 113, 548-553 (2012).
- 9) M. Mossad, L. Zou, J. Hazard. Mater., A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions, J. Hazard. Mater., 213-214, 491-497 (2012).
- 10) R. Homlok, *et al.*, Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability, Chemosphere, 91(3), 383-389 (2013).
- 11) Y. Miyake, Theoretical analysis of the pseudo-second order kinetic model of adsorption. Application to the adsorption of Ag(I) to mesoporous silica microspheres functionalized with thiol groups, Chemical Engineering Journal, 218, 350-357 (2013).
- 12) K. Hashimoto, Experimental verification of design methods for liquid phase fixed-bed adsorbers, Journal of Chemical Engineering of Japan, 10, 27-34 (1977).

## 希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた 水環境技術開発拠点の形成

研究代表者：三宅 孝典  
 研究分担者：荒木 貞夫・池永 直樹・岡田 芳樹・小田 廣和・  
 芝田 隼次・田中 俊輔・中川 清晴・三宅 義和・  
 村山 憲弘  
 学外研究分担者：馬場 由成・牧野 貴至

### はじめに

水環境技術は国際的に関心の高い課題であり、省エネかつ産業競争力の高い新しい水処理技術を普及させることが急務である。特にアジアにおいて、水環境問題は経済発展を阻害する大きな課題の一つである。本プロジェクトでは、従来技術で対応可能な範囲よりもはるかに低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度な水処理技術の創出を目指している。また、世界的に先導的な役割を果たすために、要素技術の開発と水循環システムに対する運営・管理に至る一連の実践的取り組みを、水資源循環工学として体系化する。水環境分野は多くの研究領域からなり、本プロジェクトでは、水供給、再利用、資源回収における水の質と量の両面の総合的な最適化を行う。これらにより、21世紀に人類が持続的発展を続けるために資することを旨とする。本プロジェクトは上記目的を達成するため、

- ① 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究
  - ② 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究
  - ③ 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究
- の3つの技術の研究開発を2012年度より実施している。本プロジェクトは本年度で4年目であり、これまでの主に基礎的な検討から、実用化に向けた技術開発に比重を移しつつあり、テーマによっては実証試験に入ったものもでていく。今後は1年後のプロジェクト終了に向けて、予定している課題を確実にこなし、開発の成果を社会に還元できるようにしていく。

以下に、2015年度の研究成果について報告する。

### 研究成果

#### 1. 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究

##### 1.1. 希薄水溶液中のCsイオンの除去

三宅孝典\*<sup>1</sup>

##### 1.1.1. 緒言

福島第一原子力発電所のメルトダウンに伴い放出され、水中に溶存している放射性セシウム（Cs）を他の共存するイオンから選択的に除去する技術が求められている。Csの除去剤として、これまでゼオライトにヘテロポリ酸をship-in-bottle型で閉じ込めた新たな剤や、エンゲルハルト社で別用途に開発されていた層状化合物であるチタノシリケート（ETS-1、ETS-2）を検討してきた。特に、昨年検討したETS-1は、Y型ゼオライトや、既にイオン交換が検討されているETS-4、ZSM-5に比べ高いCs除去量を、また、ETS-2はSrに高い選択性を示すことを見出していた<sup>1,2)</sup>。今年度は、実際のCs除去に向けて、スケールアップしたCsの除去について検討を開始した。また、ETS-1以外の除去剤についても引き続き検討し、従来使用・検討されてきたゼオライトとは異なる新たなゼオライトMerlinoiteが、高いCs除去量とCs選択性を有することを見出した。

##### 1.1.2. 実験

###### (1) ETS-1の調製

ケイ酸ナトリウム 8.08 g (52~57 wt%)、三塩化チタン 38.1 g (20 wt%)、水酸化ナトリウム 11.7 g、水酸化カリウム 4.91 g (>85 wt%)、フッ化カリウム 2.90 gを20.0 mLの水に加え、室温下0.5 h攪拌した。混合物をテフロン内貼りのオートクレーブに入れ、90℃または125℃で1 d水熱合成した。水洗あるいは0.5M HClで洗浄し、70℃で一晩乾燥してETS-1を得た。

\*1 環境都市工学部教授 工学博士

## (2) Merlinoiteの調製

KOH(顆粒) 2.25 g (40.0 mmol)を純水10 mLに溶解し、 $\text{SiO}_2$  (アエロジル 200) 0.450 g (7.50 mmol) を加え、100 °Cで10分間攪拌した。一方、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1.42 g (3.75 mmol) を純水10 mLに溶解した。これを上記の溶液に加え、100 °Cで10分間攪拌した。その後、テフロン内筒を有するオートクレーブで、250 °C、8~24 h水熱合成した。水熱合成後、純水とエタノールで洗浄し、70 °Cで一晩乾燥してMerlinoiteを得た。

## (3) Csの除去

### ・バッチ式Cs除去

100 mLのエrlenmeyerフラスコに100~1500 ppmの $\text{CsNO}_3$  溶液、50~750 ppmの $\text{SrCl}_2$  溶液、あるいは、 $\text{Cs}^+$ 1500 ppmと $\text{Sr}^{2+}$ 300 ppmの溶液50 mLを入れ、pHを5.8に調製した。ここに吸着剤0.050 gを加え、室温で0.5~24 hの条件で、CsあるいはSrイオンの除去性能を検討した。

### ・連続式Cs除去

内径4.6 mmのガラス管に粉末状のETS-1を0.272 g充填し、100 ppm Cs溶液1 Lを1.19、3.17、19.4 mL/minで流した。成型したETS-1を使用する場合には、粉末のETS-1を直径13.3 mm、厚さ2 mmにプレス成型し、これを幅3 mm~4 mm程度にカットし、内径13.3 mmのガラス管に2.00 g充填し、1000 ppm Cs溶液1 Lを1.24、3.57、17.7 mL/minで流した。液中の $\text{Cs}^+$ 濃度は、偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いて測定した。

## 1.1.3. 結果と考察

### (1) ETS-1による連続式Cs除去

まず、調製したETS-1のバッチ式Cs除去では、昨年度までの除去量が再現され、調製方法の再現性が高いことを確認した。次に、このETS-1を粉末状のままガラスカラムに充填しCsの連続除去を行ったところ(Fig.1)、液流量を1.19 mL/minまで遅くすると、Csの破過まで最も長時間ETS-1が有効に働くことが分かった。また、この時の除去されたCs量は、ETS-1のイオン交換容量と等しくなっていたことから、すべての交換サイトが交換に有効であることが分かった。一方、成型したETS-1では(Fig.2)、Cs濃度を10倍としたことと、成型とカットによる影響で、短時間のうちからCsが十分には除去されていなかった。これは、CsがETS-1内部に拡散する以前に、ETS-1充填層を通過してしまったためと考えられる。このため、成型方法やイオン交換材の充填の仕方等の検討が必要である。

### (2) MerlinoiteによるCs除去

ETS-1がCs除去に有効であることが分かったが、さらに高性能な除去材の探索を行った。チタノシリケートであるETS-1のチタンTiの一部を3価のカチオンで置

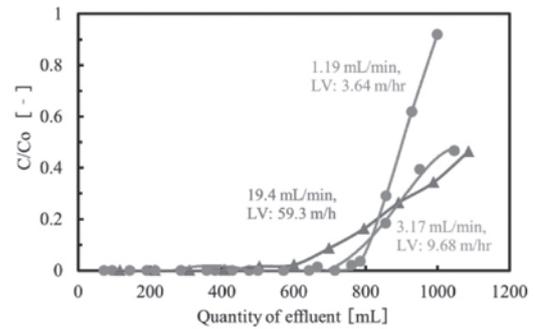


Fig. 1. Cs removal with ETS-1 in column experiment  
Initial Cs : 100 ppm, Adsorbent : 0.272 g

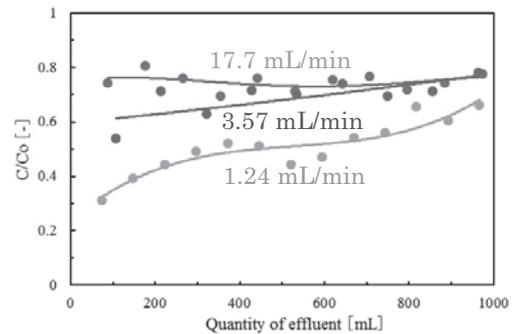


Fig. 2. Cs removal with ETS-1 in column experiment  
(Scale-up)  
Initial Cs : 1000 ppm

換すれば、さらにイオン交換容量が増すと考え、Tiの一部をAlで置換する検討を行った。その過程でTiを全くなくした物質 (Fig.3) に高いイオン交換容量を見出した。XRDパターンを精査した結果、得られた物質がゼオライトの一種であるMerlinoiteであることが分かった。MerlinoiteのCsイオン交換容量は、ETS-1を上回る2.85 mmol/gと分かった (Fig.4)。Srのイオン交換量が、Csの1/2を下回っており、このことはCsの選択的除去の可能性を示している。そこで、Csに種々のイオンを共存させ、Csの選択的交換が起こるかどうかを検討した。Fig.5に示すように、MerlinoiteはNa、K、Sr、Ca共存でも高いCs除去量を維持していることが分かった。このことは、実際のCsを含む廃水の除去において、Merlinoiteが極めて有望な除去材になり得ることを示しているといえる。

### 1.1.4. まとめ

チタノシリケートETS-1をカラムに充填し、Csの連続的除去を検討した。流速にもよるが、ETS-1全てのイオン交換サイトがCs除去に利用できることが分かった。成型体のサイズや除去液の流速など、スケールアップにあたって検討すべき事項を明確にすることができた。また、ETS-1を超える有望なCs除去材としてMerlinoiteを見出した。Merlinoiteは、ETS-1より大き

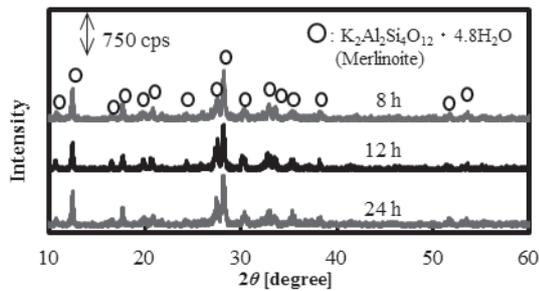


Fig. 3. XRD patterns of Merlinoite Cu K $\alpha$ , 40 kV, 20 mA

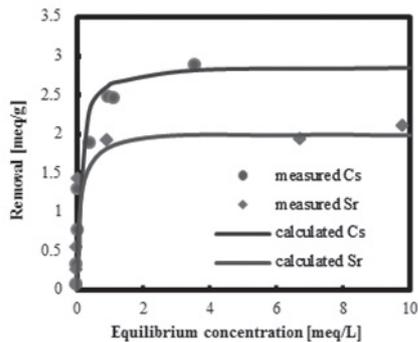


Fig. 4. Isotherm curves of Cs and Sr removal with Merlinoite Room temp

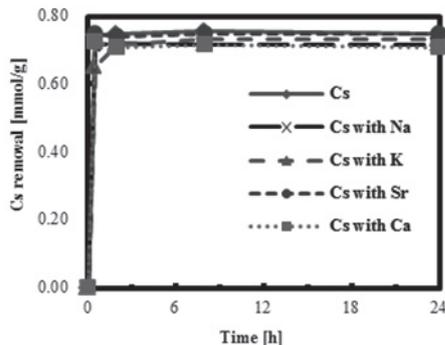


Fig. 5. Competitive removal of Cs with Merlinoite

なイオン交換容量を有し、さらに、Csイオンの選択性も優れることが示唆され、有望な材であることが明らかになった。

## 1.2. フッ素含有排水の処理に関する研究

池永直樹\*2

### 1.2.1. 緒言

フッ素およびホウ素の化合物は、工業的に様々な用途で使用されているが、その一方で過剰摂取により人体に対して有毒である。フッ素は金属表面処理や洗浄等に用いられているが、高濃度の摂取による影響として中枢神経毒性が挙げられる。一方、ホウ素の主な用途はホウケイ酸ガラスや医薬品等の原料であるが、長時間摂取し続

\*2 環境都市工学部教授 博士(工学)

けると成長阻害や生殖障害等の影響が現れる。そのため、水質汚濁防止法により排出基準がそれぞれフッ素 8 ppm、ホウ素 10 ppmと定められている<sup>3)</sup>。したがって、フッ素、ホウ素あるいはそれらを同時に除去する方法が検討されている。当研究室では、フッ素吸着実験において様々な金属イオンを用いた層状複水酸化物(LDH)を調製したところ、Ca-Al系LDHがフッ素に対して最も高い吸着性能を示すことを明らかにした<sup>4)</sup>。

本研究では、フッ素およびホウ素の同時吸着を目的として各金属イオン種のLDHを調製し、その吸着性能を評価した。

### 1.2.2. 実験

#### (1) 各種LDHの調製

モル比がCa:Al=2:1および3:1, Mg:Al=2:1, 3:1および4:1, Zn:Al=2:1および3:1となるように純水100 mL中にAl(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>OとCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>OまたはZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを加え、溶解した。その内50 mLを0.2 mol/L NaOH水溶液300 mLに滴下し、85℃のオイルバス中で2 h熟成、あるいはMicrowave ovenを用いて10分間で150℃まで昇温させ3 h加熱した。得られた固体を洗浄、乾燥した。調製したLDHをCa-Al(2:1)など、500℃で3 h焼成したものをCa-Al(2:1)-500cなど、またMicrowave ovenで加熱したものをCa-Al(2:1)-Xinなどと表記する。また、吸着実験前後のLDHの結晶構造をXRDにより分析した。

#### (2) 模擬排水の調製

フッ素模擬排水はNaFを、ホウ素模擬排水はB(OH)<sub>3</sub>を用いて所定濃度の模擬排水を調製した。混合模擬排水も同様に調製した。

#### (3) 吸着実験

模擬排水に所定量の吸着剤を加え、1~24 h攪拌した。その後、遠心分離により固液分離を行い、液中のフッ素およびホウ素濃度をMulti Direct(セントラル科学株)により測定した。

### 1.2.3. 結果および考察

#### (1) 吸着剤の分析

吸着剤の結晶構造をXRD分析により行った。Ca-Al(2:1)およびCa-Al(3:1)ではLDHの結晶構造が確認できたが、Ca-Al(2:1)-Xinや500℃で焼成したのものにはLDH構造が認められなかった。Mg-Al系においてはいずれの調製条件でもLDH構造が存在したが、焼成を行っていないものではMgAl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>などの層状ではない複水酸化物もみられた。一方、Zn-Al系においてはいずれの調製条件でもLDHのみを調製することができたが、500℃で焼成することでZnOに変化した。

## (2) フッ素吸着実験

吸着剤 0.1 gを用いてフッ素吸着実験を行った結果をTable1に示す。昨年度報告したように<sup>4)</sup>、Ca-Al(2:1)およびCa-Al(3:1)は高いフッ素吸着性能を示し、排出基準以下の3および2 ppmまでフッ素濃度を低減することができた(Runs1,2)。一方、条件が異なるので直接的な比較はできないが、Zn-Al(2:1)-Xin500cはフッ素濃度を排出基準以下に低減することはできなかった(Run3)。これは、前述したようにCa-Al(2:1)およびCa-Al(3:1)はLDH構造を有していたが、Zn-Al(2:1)-Xin500cの結晶構造はZnOであったことが影響していると考えられる。

## (3) ホウ素吸着実験

吸着剤 0.1 gを用いてホウ素吸着実験を行った結果をTable2に示す。フッ素吸着に高い効果があったCa-Al(2:1)およびCa-Al(3:1)を用いたとき、ホウ素はほとんど吸着されなかった(Runs4-6)。また、Mg-Al系吸着剤も吸着性能が低く、排出基準以下までホウ素濃度を低減できなかった(Runs9-13)。一方、Ca-Al(2:1)-500cやZn-Al(2:1)-Xin500cを用いたときには、それぞれ1 ppmおよび10 ppmまでホウ素濃度を低減できた(Runs7,16,17)。フッ素のように水溶液中で陰イオン種として存在するイオンはLDHの層間にイオン交換で吸着されるが、ホウ素は陰イオン種として存在しておらず、そのため層間ではなく吸着剤表面で吸着が起こったと考えられる。

## (4) ホウ素・フッ素同時吸着実験

吸着剤 0.1 gを用いてホウ素・フッ素同時吸着実験を行った結果をTable2に示す。Ca-Al(2:1)およびCa-Al(3:1)を用いたときには、単独吸着実験で明らかとなったように、フッ素濃度は排出基準近くまでは低減できたが、ホウ素はほとんど吸着しなかった(Runs18,19)。一方、Zn-Al(2:1)-Xin500cを用いたときには、フッ素は単独吸着実験と同程度吸着するが、ホウ素の吸着量は単独吸着実験と比較して著しく減少した(Run20)。これは、フッ素の吸着が優先的に起こり、ホウ素の吸着を阻害したためであると考えられる。また、Ca-Al(3:1)とZn-Al(2:1)-Xin500cを共存させて同時吸着実験を行っても吸着量は

ほとんど変化しなかった(Table3)。今後、吸着機構等の詳細を検討しなければならない。

Table 1. フッ素吸着実験

Run	吸着剤	排液量 (mL)	吸着 時間 (h)	初期F 濃度 (ppm)	残存F 濃度 (ppm)
1	Ca-Al (2:1)	100	1	47	3
2	Ca-Al (3:1)	100	1	47	2
3	Zn-Al (2:1) -Xin500c	20	24	91	47

吸着剤量：0.1 g

Table 2. ホウ素吸着実験

Run	吸着剤	排液量 (mL)	吸着 時間 (h)	初期B 濃度 (ppm)	残存B 濃度 (ppm)
4	Ca-Al (2:1)	100	1	45	40
5	Ca-Al (3:1)	100	1	45	40
6	Ca-Al (3:1)	20	24	100	80
7	Ca-Al (2:1) -500c	20	24	95	1
8	Ca-Al (2:1) -Xin500c	20	24	90	70
9	Mg-Al (2:1)	100	5	45	35
10	Mg-Al (3:1)	100	5	45	30
11	Mg-Al (4:1)	100	5	45	35
12	Mg-Al (2:1) -Xin500c	20	24	100	60
13	Mg-Al (2:1) -500c	20	24	95	55
14	Zn-Al (2:1) -500c	20	24	90	85
15	Zn-Al (3:1) -500c	20	24	95	80
16	Zn-Al (2:1) -Xin500c	20	24	90	10
17	Zn-Al (2:1) -Xin500c	20	5	90	10

吸着剤量：0.1 g

Table 3. ホウ素とフッ素の同時吸着実験

Run	吸着剤	排液量 (mL)	吸着時間 (h)	初期B濃度 (ppm)	残存B濃度 (ppm)	初期F濃度 (ppm)	残存F濃度 (ppm)
18	Ca-Al (2:1)	100	1	40	40	56	8
19	Ca-Al (3:1)	100	1	40	45	56	15
20	Zn-Al (2:1)-Xin500c	20	24	95	50	92	48
21	Zn21Xin500c+Ca31	20	24	95	60	92	5

吸着剤量：0.1 g (Run 21のみ0.1 g + 0.1 g)

### 1.3. 電気二重層の原理を用いた希薄溶液中のイオン除去に関する研究

小田廣和\*<sup>3</sup>、中川清晴\*<sup>4</sup>

#### 1.3.1. 緒言

廃棄物処理施設からは様々な排水が発生する。特に、プラント排水については各施設で要求される処理の度合により異なるが、有機系排水は生物処理され、無機系排水と混合後、凝集沈殿槽に導入される。この凝集沈殿処理水は、砂ろ過・活性炭吸着によって処理され、さらに、塩素剤により滅菌処理後、焼却炉および減温塔に噴霧される。しかし近年、排水の水資源としての再利用化の意識が高まり、処理水を再利用し、排水を施設外に出さないクローズドシステムが注目されている<sup>5)</sup>。機器冷却水・補給水として再び用いるためには日本冷凍空調工業会が定める基準項目および基準値<sup>6)</sup>を満たす必要があり、そのほとんどは溶液中のイオン除去が必要となる。

本研究では処理フローの最終段に低電圧で環境への負荷が少なく、電極の再生が容易であり、長期連続運転が可能であるなどの利点を持つ電気二重層吸着を用いることで、プラント排水を機器冷却水や補給水に再利用するクローズドシステム化への適用性を検討した。

#### 1.3.2. 実験方法

##### ・実排水の成分分析および除去操作

実験には廃棄物処理施設から汲み取った実排水を使用した。機器冷却水・補給水の基準項目の分析として含有イオンの定量分析、pH分析、酸消費量分析、モリブデン青吸光度法によりイオン状シリカの定量を行った。

硬度成分の除去実験は、Fig.6に示すような積層型通液装置を用いて実験を行った。電極材には、BET比表面積が約1500 m<sup>2</sup>/gである活性炭繊維布(群栄化学工業(株)製)を用い、内径約25 mm、外径約158 mmをドーナツ型に成型したものを用いた。集電体にはグラファイトシート(東洋炭素(株)製)を用い、電極材、集電体、セパレータを54層積層し、一定の圧力で圧着して電極層を形成した。

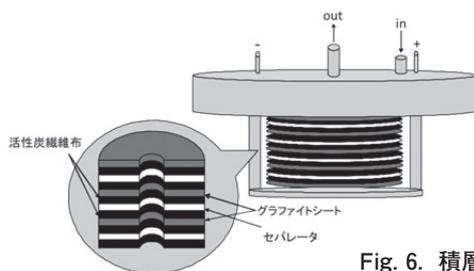


Fig. 6. 積層装置

\*<sup>3</sup> 環境都市工学部教授 工学博士

\*<sup>4</sup> 環境都市工学部准教授 博士(工学)

### 1.3.3. 結果および考察

#### (1) 電気二重層の原理を用いた実排水中のイオン吸着実験

Table4に補給水の水質基準項目及び水質基準値、実排水の分析結果を示す。実験に使用した実排水はpH、硫酸イオン濃度、酸消費量(pH=4.8)、イオン状シリカ濃度については基準値以下であるが、電気伝導度、塩化物イオン、カルシウムイオン濃度については基準値を大きく超えていることがわかった。また、基準項目の他にナトリウムイオン、カリウムイオンが多く含まれており、補給水として再循環させるためにはこれらを含めた溶液中の各種イオンを除去することにより基準値を満たすことが必要である。施設排水吸着試験結果をFig.7に示した。処理量が除去操作開始から200 mLまでの除去率が最も高くなった。しかし、含まれるイオン量も多いため除去率は低く、電気伝導度、塩化物イオン、全硬度、カルシウム硬度において補給水の基準値を達することはできなかった。

Table 4. 補給水の水質基準値と測定結果

		基準値	実排水
pH	[-]	6.8~8.0	7.7
電気伝導度	[mS/m]	<30	300
塩化物イオン	[mg/L]	<50	762
硫酸イオン	[mg/L]	<50	7
酸消費量pH=4.8	[mg/L]	<50	31
全硬度	[mg/L]	<70	126
カルシウム硬度	[mg/L]	<50	126
イオン状シリカ	[mg/L]	<30	4
ナトリウムイオン	[mg/L]		324
カリウムイオン	[mg/L]		173

#### (2) メリーゴーランド方式による二段処理試験

一段の処理では補給水の基準値に達することができなかったため、2つの積層装置を直列に隣接接続し、メリーゴーランド方式による水処理を行った。

二段処理による試験結果をFig.8に示した。一度処理

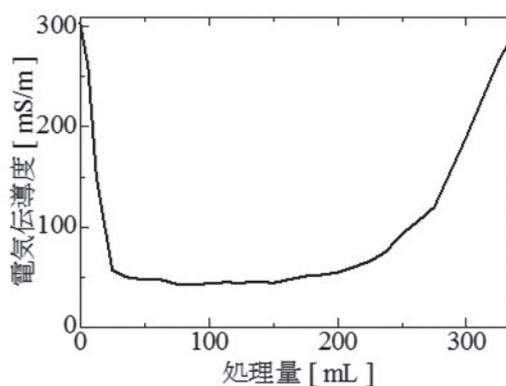


Fig. 7. 処理量と電気伝導度の関係

を行っているため、初期の電気伝導度は約 75 mS/m で除去率は約 82 % であった。処理液の電導度は約 13 mS/m であり、補給水基準値を満たすことが確認できた。また、塩化物イオンについても二段処理において 70 % の除去率を越えているので基準値を満たすことができた。

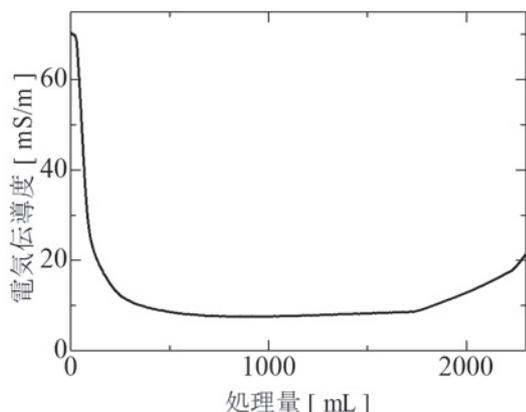


Fig. 8. メリーゴーランド方式による処理量と電気伝導度の関係

また、電極が飽和に達した際にイオン脱着操作を行っているが、このときに電気二重層キャパシタの原理によりイオン脱着時のエネルギーを回収できると考えられており<sup>7)</sup>、消費電力量は抑えられると推測される。

#### 1.3.4. 結言

廃棄物処理施設における排水処理システムのクローズドシステム化を目的とし、装置のスケールアップによる補給水基準値の達成を目指した。

一度の処理では補給水基準値の達成は難しかったため、メリーゴーランド方式による二段処理により目標値を達成することができた。今後は実用化に向け、電力回生システムの開発を検討する。

## 2. 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究

### 2.1. 微量有害有機物の循環型促進酸化法による分解特性

荒木貞夫\*<sup>5)</sup>、山本秀樹\*<sup>6)</sup>

#### 2.1.1. 緒言

科学技術の発達に伴い、生物分解性の低い化学物質による環境汚染が問題となっている。これらの化学物質を完全除去するために、促進酸化法（AOP法）による分解処理が研究されている。AOP法はO<sub>3</sub>、UVおよび光触媒などを併用することにより強力な酸化力を有するOHラ

ジカルを生成し、分解処理能力を向上させる方法である。

AOP法ではOHラジカルおよびオゾンによる酸化分解およびUVによる分子結合の切断が主な分解反応となる<sup>8)</sup>。有機物の化学構造の違いによって有効に作用する分解反応は異なることが考えられる。そのため、処理装置の設計を行う上で目的処理物質の最適な分解反応を把握することが重要であると考えられる。しかしながら、有機物の分解特性に関しては報告例が少ない。そこで本研究では、化学構造の異なる有機物を用いて有機物の化学構造の違いによる分解特性について検討を行った。

#### 2.1.2. 実験方法

本研究で用いた装置は、オゾン生成部である内管部と排水処理を行う外管部から構成される石英ガラス管二重構造を有している。中央には低圧水銀ランプを設置している。内管部上部は開放されており、上部から入ってきた空気中の酸素にUVを照射することで、チャップマン機構によりオゾンを生成させた<sup>9)</sup>。生成したオゾンをポンプを用いて溶液に供給した。溶液はオゾンと共に外管部に導入した。外部ガラス内側にはTiO<sub>2</sub>をコーティングした。

初濃度 0.50 mmol/dm<sup>3</sup> に調製した試料溶液 1000 cm<sup>3</sup> を、定量ポンプを用いて流量 1000 cm<sup>3</sup>/min で循環させた。オゾンを含むAirを流量 200 cm<sup>3</sup>/min で試料溶液中に供給した。所定時間毎に試料溶液をサンプリングし、TOC測定器を用いてTOCを測定した。促進酸化条件としてO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用、O<sub>3</sub>-UV併用、UV-TiO<sub>2</sub>併用、UV単独およびO<sub>3</sub>単独の5種類で行った。処理物質として、カテコール、アジピン酸およびマレイン酸を用いた。

#### 2.1.3. 実験結果および考察

処理時間 300 minにおけるカテコールのTOC除去率はO<sub>3</sub>単独処理、UV単独処理およびO<sub>3</sub>-UV併用処理のTOC除去率はそれぞれ0.97%、20.2%および54.9%であった。処理時間 300 minにおけるO<sub>3</sub>単独処理とUV単独処理のカテコールのTOC除去率の合計は21.2%であり、O<sub>3</sub>-UV併用処理の方がはるかに分解性能は向上した。O<sub>3</sub>およびUVの併用により分解性能が向上した理由として、OHラジカルの影響が考えられる。O<sub>3</sub>単独あるいはUV単独ではカテコールの分解が困難であったのに対して、オゾンおよびUVを併用することによりOHラジカルが生成し、分解性能が著しく向上したと考えられる。また、O<sub>3</sub>単独処理とUV-TiO<sub>2</sub>併用処理の合計よりもO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用処理の方が分解性能は向上した。オゾンとTiO<sub>2</sub>が反応することでOHラジカルの生成が促進するため<sup>9)</sup>、オゾン、UVおよびTiO<sub>2</sub>を併用することにより分解性能が向上したと考えられる。マレイン酸のTOC除去についても検討した。カテコールの分解では、

\*5 環境都市工学部助教 博士(工学)

\*6 環境都市工学部教授 博士(工学)

分解性能がO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用 > O<sub>3</sub>-UV併用 > UV-TiO<sub>2</sub> 併用 > UV単独 > O<sub>3</sub> 単独の順に分解性能が高くなったのに対して、マレイン酸の分解ではO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用 ≒ UV-TiO<sub>2</sub> 併用 > O<sub>3</sub>-UV併用 > UV単独 > O<sub>3</sub> 単独の順に分解性能が高くなった。マレイン酸ではO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用処理とUV-TiO<sub>2</sub> 併用処理でのTOC除去性能はほぼ同じ挙動を示し、オゾン、UVおよびTiO<sub>2</sub> の併用による相乗効果は見られなかった。鎖式化合物中のC-C結合の開裂にはUVおよびTiO<sub>2</sub> の併用の影響が大きく関与していると考えられる。環式化合物をより速く分解するためにはO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用処理で行う必要がある。一方、鎖式化合物においては経済面を考慮すると、UV-TiO<sub>2</sub> 併用で分解処理を行うことが最適であると考えられる。

カテコールと炭素数が同じアジピン酸についてもO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用処理におけるTOC除去について検討した。処理時間 180 minでのO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用処理によるカテコールおよびアジピン酸のTOC除去率は、それぞれ24.9 %および49.9 %であった。カテコールは、アジピン酸と比較して約半分のTOC除去率を示した。一般的に鎖式化合物と比較して、芳香族化合物は化学的に安定である<sup>10)</sup>。そのため、鎖式化合物であるアジピン酸と比較して、芳香族化合物であるカテコールのTOC除去速度は遅いと考えられる。また、アジピン酸では一定の分解速度であったのに対し、カテコールでは処理時間 180 min以前では、ベンゼン環が分解するとともに鎖式化合物が生成し、処理時間 180 min以降では生成した鎖式化合物の分解が進行していると考えられる。

芳香族化合物をより速く完全分解するためには、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用処理で行う必要がある。一方、鎖式化合物ではO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> 併用処理とUV-TiO<sub>2</sub> 併用処理は同程度の分解性能を示したため、コスト面を考慮するとUV-TiO<sub>2</sub> 併用処理での分解処理が最適であると考えられる。

## 2.2. 工業排水における有機物分解除去に関する研究

岡田芳樹\*<sup>7</sup>

### 2.2.1. 緒言

先進国において毎日5万種類以上の有機化合物が環境中に放出されているといわれている。これらが公共用水域に排出され続けることは、将来における生態系や人体への悪影響を及ぼす。そこで、排水または下水におけるこれらの物質の処理技術が必要に迫られている。近年、従来のオゾンや塩素よりも高い酸化力を持つヒドロキシルラジカルによる酸化分解処理が注目されている。本研究では、マイクロバブル(MB)の圧壊により生成した

ヒドロキシルラジカルによって有機物分解を試み、分解の最適条件を検討した。

### 2.2.2. マイクロバブルの特徴

- ・気泡が小さい(気泡径 50 μm以下)
- ・上昇速度が遅い(水中での滞留時間が長い)
- ・気泡内圧力が高い(自己加圧効果)
- ・圧壊する際にヒドロキシルラジカルが生成される

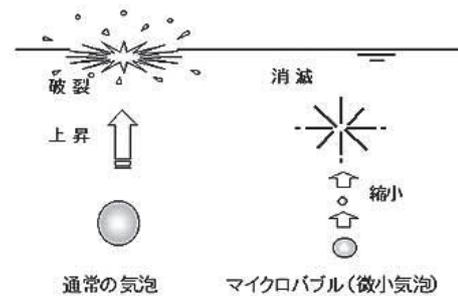


Fig. 9. マイクロバブルの特徴

### 2.2.3. 圧壊装置を用いたp-クロロフェノールの分解実験

実験装置として、MB発生装置、水槽、プランジャーポンプ(PP)、二段圧壊装置(電磁弁×2、反応器×1、オリフィス×1)、四段圧壊装置(電磁弁×4、反応器×3、オリフィス×3)を使用する。Fig.10に四段圧壊装置を示す。MB発生装置は、加圧により水中に気体を溶解し、水槽内にて圧力が下がり気泡が発生する。PPは加圧して送水する装置であり、PPのシリンダー内で加圧されることでMBが圧壊する。オリフィスでは圧力損失による差圧が生じ、MB水溶液中に溶解していた空気が出口で気化し、MBが発生する。反応器では電磁弁の開閉によりMBが圧壊され、ヒドロキシルラジカルが生成され、有機物を酸化分解する。そして、試料水を循環させて水中の有機化合物を分解する。有機化合物としてp-クロロフェノールを用い、空気から生成したオゾンを含むマイクロバブルMB(O<sub>3</sub>)を、バブリング(BG)した場合、PPで圧壊した場合、二段圧壊装置で圧壊した場合、四段圧壊装置で圧壊した場合について実験を行った。

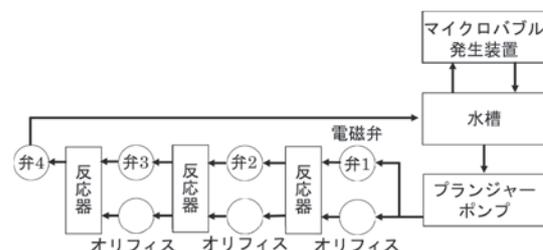


Fig. 10. MBによる四段圧壊実験の装置

\*7 環境都市工学部教授 博士(工学)

## 2.2.4. 実験結果と考察

Fig.11、12、13に、オゾン濃度が異なる3種類のMB(O<sub>3</sub>)をバブリング(BG)した場合、PPで圧壊した場合のp-クロロフェノールの濃度変化を示す。Table5にFig.11、12、13より得たBGとPP圧壊による反応速度定数の差を示す。Fig.14にBG、PP、二段圧壊、四段圧壊によるp-クロロフェノールの濃度変化を示す。Fig.11、12、13とTable5より、MB(O<sub>3</sub>)内のO<sub>3</sub>濃度が低いほど反応速度定数の差が大きく、より高い圧壊効果が発揮される事が分かった。これは、O<sub>3</sub>は圧壊効果を十分発揮せずO<sub>3</sub>由来の酸化効果を発揮するため、O<sub>3</sub>濃度が低く、酸素濃度が高いMB(O<sub>3</sub>)がより高い圧壊効果を発揮したと考えられる。

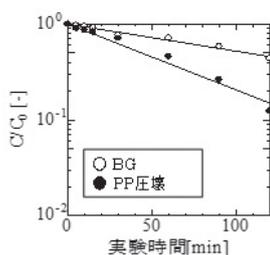


Fig. 11. MB(O<sub>3</sub>低濃度)を用いた時のp-クロロフェノール濃度変化

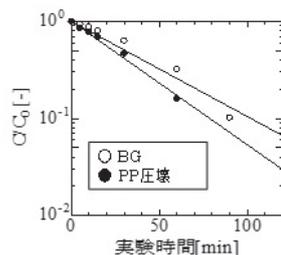


Fig. 12. MB(O<sub>3</sub>中濃度)を用いた時のp-クロロフェノール濃度変化

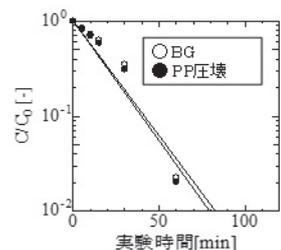


Fig. 13. MB(O<sub>3</sub>高濃度)を用いた時のp-クロロフェノール濃度変化

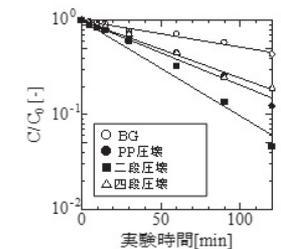


Fig. 14. MB(O<sub>3</sub>低濃度)を用いた時のp-クロロフェノール濃度変化

Table 5. 各条件でのBGとPP圧壊の反応速度定数の差

MB(O <sub>3</sub> )内のオゾン濃度	低	中	高
反応速度定数の差 [ $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ ]	9.3	6.8	2.4

Fig.14より二段圧壊、PP圧壊、四段圧壊、BGの順に分解率と圧壊効果が高いことが分かった。四段圧壊がPP圧壊よりも分解率が低いのは、流路が長くMB(O<sub>3</sub>)と接触する時間が短いので、O<sub>3</sub>由来の酸化効果を十分発揮しないためである。そのため流路が短い二段圧壊の方がより高い効果を発揮したと考えられる。

## 2.2.5. 結言

以上の実験結果より、空気とO<sub>3</sub>を中に含むMBを利用し、空気の圧壊効果とO<sub>3</sub>の酸化効果を共に発揮する条件として、圧壊効果を発揮させるためにMB(O<sub>3</sub>)濃度を低くすること、また、O<sub>3</sub>の酸化効果を発揮するために圧壊装置の流路を短くすることが有効であると分かった。

## 2.3. 希薄水溶液の有機溶剤の除去に関する研究

田中俊輔<sup>\*8</sup>、牧野貴至<sup>\*9</sup>

金属イオンと有機配位子からなるPorous Coordination PolymerあるいはMetal Organic Framework(PCP/MOF)は、ナノサイズの細孔空間をもつ結晶性物質であり、その構造の多様性から多様な用途に応用が期待されている。中でも亜鉛と2-methylimidazole(mIm)からなるSOD型ZIF-8は比較的高い安定性を示すため、吸着や膜分離に関する研究が盛んに行われている。我々はこれまでに、「水を溶媒とする反応晶析操作」や「無溶媒のメカノケミカル操作」でZIF-8の結晶品質(晶癖、粒子径分布、結晶多形、高次形態)を制御してきた<sup>11)</sup>。PCP/MOFの応用を検討するための基礎的な測定として吸着測定が挙げられる。PFG-NMRやIR Microscopyを用いれば、結晶内のゲスト分子の拡散性を測定・解析することができる。近年の測定技術の向上により、小さな結晶であっても測定・解析が可能となってきたが、それでも数十～数百 $\mu\text{m}$ 程度の大きさをもつ単結晶が必要であり、吸着挙動に対する粒子径の依存性に関する研究例は未だ少ない。しかし、粒子径や形態の依存性を把握することは、吸着や膜分離への展開を検討する上で重要な課題である。本研究では、Arおよび*n*-butanolの吸着における粒子径の依存性について検討した。粒子径によるArのステップ吸着挙動や*n*-butanolの吸着速度における粒子内拡散抵抗と表面抵抗の寄与の変化について報告する。

\*8 環境都市工学部准教授 博士(工学)

\*9 独立行政法人 産業技術総合研究所主任研究員 博士(工学)

亜鉛源、mIm/Znモル比、溶媒、添加物などの合成条件を変化させ、ZIF-8の平均粒子径（0.060～88 μm）を制御した。比表面積と細孔容積は粒子径に依存しないことが確認された。また、XRD、Raman、XPS測定から評価する限りでは、構造および化学的性質にも粒子径の依存性は認められなかった。一方、XPS測定によるZIF-8粒子（化学両論比C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>Zn）の最表面近傍の組成分析から、末端には水酸基や水酸基に二酸化炭素が反応したカルボネート基が存在することが示唆された。Ar吸着等温線において、相対圧0.3～0.6付近にステップ状の吸着量増加が確認できる（Fig.15）。また、そのステップ状の吸着量増加は粒子の微細化とともに高压側にシフトしていることがわかる。PCP/MOFはゲスト分子の吸着に誘起されて、架橋配位子を回転させ構造を柔軟に変化させるゲートオープニング機能を有することが知られている。架橋配位子が回転し、ケージ状のナノ空間へのゲートが閉じた状態から開いた状態へ変化するにはある閾圧力（ゲート圧）が必要であり、このゲート圧はゲスト分子の種類および架橋配位子の種類によって異なる。このステップ吸着挙動は、low-loading (LL) 構造からhigh-loading (HL) 構造への吸着誘起構造転移によるものであると理解されている<sup>12)</sup>。

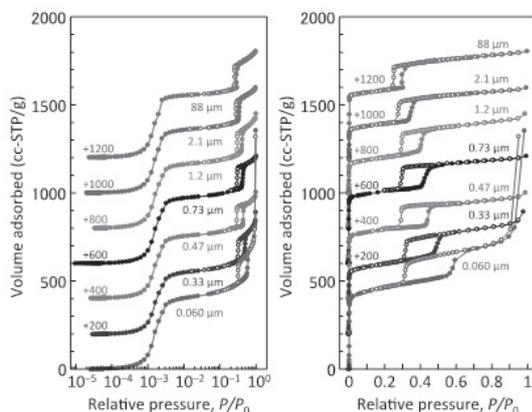


Fig. 15. Adsorption isotherms of Ar in the ZIF-8 samples at 87 K.

[Cu<sub>2</sub>(dicarboxylate)<sub>2</sub>(amine)]<sub>n</sub>によるメタノール吸着においても同様に、粒子径を小さくすることにより吸着圧が高压側へシフトすることが報告されており、粒子の微細化により構造柔軟性が喪失すると考えられている<sup>13)</sup>。粒子の微細化による構造転移圧の高压化を示すFig.15の結果は、ZIF-8の粒子径による細孔空間機能の制御の可能性を示唆する。ZIF-8の細孔開口部は0.34 nmであるが、0.76 nmの1,2,4-trimethylbenzeneまでも吸着されることが知られており、構造柔軟性があるがゆえにシャープな分子ふるい分画範囲の欠如が認められる。ZIF-8の構造柔軟性が粒子径によって変化するならば、粒子径の制御による分子ふるい効果の調節が期待できる。

一方、ZIF-8によるn-butanol吸着には、[Cu<sub>2</sub>(dicarboxylate)<sub>2</sub>(amine)]<sub>n</sub>によるメタノール吸着に見られるゲート圧の粒子径依存性は確認されなかった。ZIF-8の粒子径の減少とともに吸着速度が速くなるのは妥当な結果であるが、微細化ほどに吸着速度は大きくならず、粒内拡散機構(eq.1；ここで、 $m_t$ は時間tにおける吸着量、 $m_{eq}$ は飽和吸着量、 $D$ は粒内拡散係数、 $R$ は粒子半径を表す)から外れることが確認され、表面バリア層(eq.2；ここで、 $\alpha$ は表面透過率を表す)の物質移動抵抗の存在が示唆された。また、ZIF-8の微細化による表面抵抗の寄与の増大に加え、粒子径が小さくなるとともに表面透過係数そのものが減少することが示唆された（Fig.16）。粒内拡散と表面抵抗の相対的な寄与度と表面透過係数の粒子径依存の両方が吸着速度を支配していると考えられる（eq.3；ここで、 $D_{app}$ は見かけの拡散係数を表す）<sup>14)</sup>。吸着速度の粒子径依存性の一因として粒子径で変化する構造柔軟性の影響が考えられる。粒子径によって吸着特性が変化することは、多結晶膜の結晶粒の精密制御により分離性能の調整が可能であることを示唆している。

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}\right) \quad (1)$$

$$\frac{m_c}{m_{eq}} = 1 - \exp\left(-\alpha \frac{3}{R} t\right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{D_{app}} = \frac{1}{D} + \frac{5}{\alpha R} \quad (3)$$

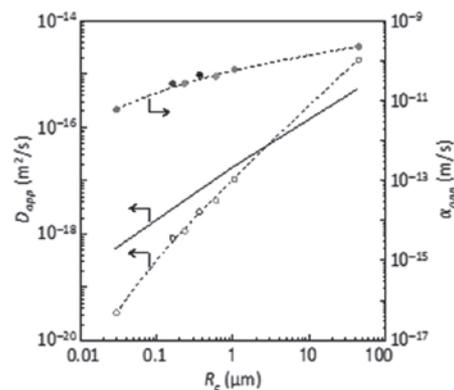


Fig. 16. Apparent diffusivities and surface permeabilities obtained by fitting single-resistance models on the uptake curves of n-butanol in the ZIF-8 samples. The full line represents the estimated tendency of the apparent diffusivity with the crystal size (eq. 3), with highest  $D_{app}$  ( $=1.8 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) and average  $\alpha_{app}$  ( $=9.1 \times 10^{-11} \text{ m/s}$ ).

### 3. 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

#### 3.1. 鉄鋼スラグを原料に用いる陰イオン除去剤の合成

村山憲弘\*<sup>10</sup>、芝田隼次\*<sup>11</sup>

##### 3.1.1. はじめに

鉄鋼を製造する過程で鉄鋼スラグが副生する。我が国のスラグ発生量は年間約3,800万トン、世界規模では年間2.4~2.9億トンと見積もられている。スラグは、セメント用材、コンクリート用骨材などとして再利用されている。スラグの処理に関わる状況が厳しくなる昨今、更なる有効利用が求められている。

スラグを出発原料として層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide、以下LDH) を合成する方法が試みられている。LDHは陰イオン交換能を有する無機性機能材料であり、例えば、水溶液中で陰イオン種として存在するヒ素やフッ素、ホウ素などの除去剤として利用できると考えられる。

本研究では、いくつかのスラグを出発原料に用いてLDHの合成を試みた。スラグ由来LDHを用いて有害陰イオン種の希薄水溶液からそれらを除去する方法について検討を行った。

##### 3.1.2. スラグからのLDH合成

いくつかの製鋼スラグの塩酸浸出液からLDHの合成を行った。1.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl 500 cm<sup>3</sup> 中にスラグ 12.5 gを加えた後、24 h攪拌した。この浸出液を減圧ろ過して得た溶液をスラグ浸出液とした。攪拌下にある0.64 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl水溶液 200 cm<sup>3</sup> にスラグ浸出液 400 cm<sup>3</sup> を滴下した。同時に30% NaOH溶液を滴下してpHを10に保った。24 h攪拌熟成後、懸濁液をろ過した。ろ紙上の沈殿物は純水 600 cm<sup>3</sup> で3回洗浄後、343 Kで24 h乾燥させた。得られた乾燥物を粉碎してLDH生成物を得た。LDH生成物に対して様々な物性評価を行った。スラグ浸出液からpH10で合成されたXRDをFig.17(a)、同生成物のSEM写真をFig.18に示した。生成物にはMg-Al系LDH (Hydrotalcite) に帰属されるピークが見られた。一方、生成物粒子はサブミクロンオーダーの微粒子が凝集した構造を呈していることがわかった。

##### 3.1.3. スラグ由来LDHを用いた有害陰イオン種の除去

ヒ素やクロム、セレンなどの有害物質は、水溶液中でオキソ酸陰イオン種を形成する。たとえば、HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>、HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびSeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>などの形が考え

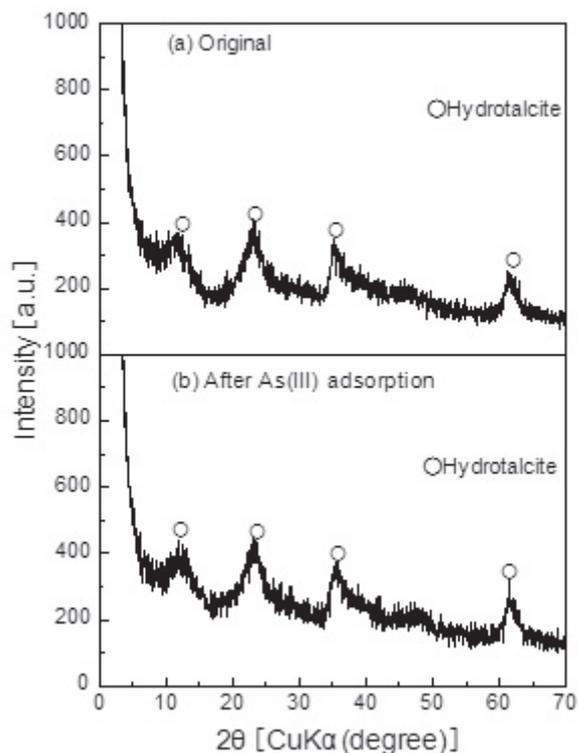


Fig.17. スラグLDHのXRDパターン

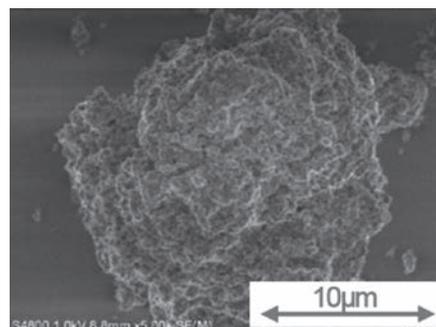


Fig.18. スラグLDH粒子の表面構造

られる。上記の製鋼スラグLDHを用いて、水溶液中のCr(VI)、B、As(III)およびSe(IV)の除去を行った。種々のスラグLDHおよび上述のCr(VI)、B、As(III)、およびSe(IV)の水溶液 20 cm<sup>3</sup> または 30 cm<sup>3</sup> を栓付遠心分離管に採取し、2 h振盪した。ろ過操作後、濾液中の陰イオン種の濃度を測定した。

スラグLDHによる有害陰イオン種の吸着等温線の一例をFig.19に示す。いずれの等温線もLangmuir型の形状を示している。平衡濃度 400 mg/dm<sup>3</sup> 以上では、それぞれの吸着量はほぼ一定値を示す。有害陰イオン種の飽和吸着量 (質量基準) は、As(III) > Se(IV) > Cr(VI) > Bの順に大きい。約 50 mg/dm<sup>3</sup> 以下の低濃度領域での吸着量は、Se(IV) > Cr(VI) > As(III) > Bの順であった。As(III) 吸着後のLDHに対して結晶構造を調べたところ (Fig.17(b))、As(III)吸着前とほとんど同じであり、As(III) 吸着に伴う結晶構造の変化は見られなかった。

\*10 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

\*11 先端科学技術推進機構研究員 工学博士

一方、難溶性のAs化合物の新たな生成は認められない。XRD分析の結果からは、水溶液中のAs(III)は主に陰イオン交換反応によってLDH中に取り込まれることが示唆される。

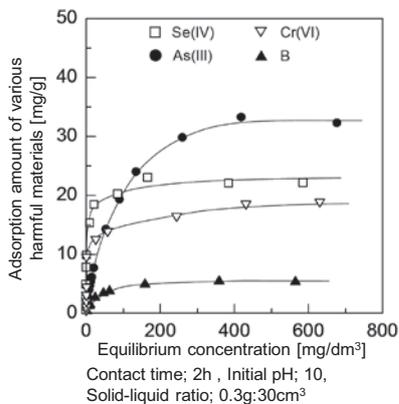


Fig. 19. スラッグLDHによる有害陰イオン種の吸着等温線

### 3.1.4. まとめ

鉄鋼スラッグを出発原料に用いてLDHを合成する方法と、それらを用いて有害陰イオン種を除去・固定化する方法を確立することが目的である。他の金属酸化物系や金属水酸化物系の除去材と比較してスラッグLDHの除去性能は比較的優れていると評価している。現在は、具体的な用途開発に向けた応用研究に移行する段階にある。スラッグLDHの実用化に繋がるレベルに研究を進展させたいと考えている。

## 3.2. 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究

三宅義和\*<sup>12</sup>

### 3.2.1. 緒言

平成26年度は、市販の球状キレート吸着剤(CR11)を用いて、水溶液中のCu(II)およびZn(II)単独系での吸着挙動と2成分系での吸着挙動を測定した。本年度は、このキレート樹脂をカラムに詰めて、主に2成分系での破過挙動の検討を行っている。

### 3.2.2. 実験

官能基としてイミノジ酢酸を有する市販の球状キレート樹脂(三菱樹脂DIAION, CR11; 平均粒子径43.7 μm)を用いた。このキレート樹脂をカラム(内径8 mm、長さ100 mm)に充填してCu(II)およびZn(II)イオンの混合水溶液を1 mL/minの流量で送液した。カラム出口溶液をフラクションコレクターでサンプリングした。溶液中の金属イオン濃度の経時変化をICP測定することにより、2成分系での破過曲線を求めた。

\*12 環境都市工学部教授 工学博士

### 3.2.3. 結果および考察

#### ・Cu(II)-Zn(II)二成分系での破過曲線

Fig.20は、Cu(II)-Zn(II)の供給濃度が10 mMの場合の破過曲線を示す。

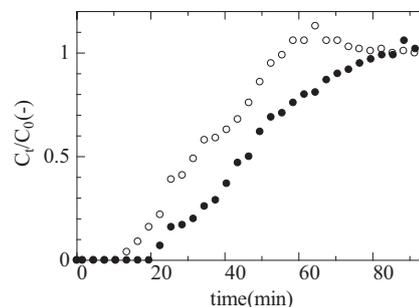


Fig. 20. Cu(II)-Zn(II)系での破過曲線

この破過曲線において、カラム出口でのZn(II)濃度が供給濃度以上になる、Overshoot現象が観察された。他の濃度の組み合わせにおいても同様な現象が観察された。

この特異な現象を定量的にモデル化することに取り組んでいるが、現時点での結論を以下に述べる。

このようなOvershoot現象は、バイオマスからの吸着剤を用いてCu(II)-Ni(II)系<sup>15)</sup>、活性汚泥によるPb(II)-Hg(II)-Cr(III)-As(V)系での破過曲線<sup>16)</sup>で報告されている。2成分系(A-B成分)において吸着し難い成分(B成分)がOvershoot現象を起こすことが知られている。これは2成分系での吸着過程において、初期段階では各金属は競争的に吸着サイトに吸着していくが、時間経過と共に吸着し易いA成分が、し難いB成分の吸着サイトを攻撃してB成分を脱着させることによりOvershoot現象が引き起こされると定性的には説明できる。

引用した論文(16)においては、この破過曲線のモデル化として金属イオンの吸着剤中への拡散過程を律速段階として定量化されている。つまり、吸着剤を充填したカラムでの破過曲線は、次式の基礎方程式を数値計算することにより得られる。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_A}{\partial z} - \left( \frac{\rho_b}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q_A}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_B}{\partial z} - \left( \frac{\rho_b}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q_B}{\partial t} \quad (5)$$

拡散律速過程では、球状の吸着剤(半径 $R_p$ )を考えると、I成分の拡散過程は球座標系での拡散方程式で表される。

$$\frac{\partial q_I}{\partial t} = D_{PI} \left[ \frac{1}{R_p^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_{PI}}{\partial R} \right) \right] \quad (6)$$

そこで、我々も市販の数値計算プログラムEquatran-G(オメガシミュレーション株)を用いて、拡散律速過程での連立微分方程式の数値解析を試みた。しかしながら、この拡散律速条件下ではOvershoot現象を再現する

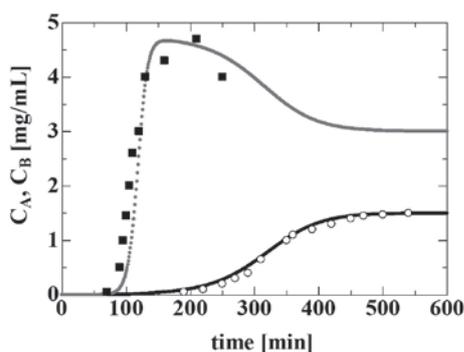


Fig. 21. 二成分タンパク質の破過曲線(3)  
 (■ B成分濃度3.0mg/mL ; ○ A成分濃度1.5mg/mL)

ことが出来なかった。

Sayedら<sup>17)</sup>によりタンパク質のアルブミン (A成分) とグロブミン (B成分) のカチオン交換体セファローズによる破過曲線の実験値においてFig.21に示すようにB成分にOvershoot現象が観察されている。

図中の曲線は、吸着速度過程を律速段階として、次式を用いたモデルによる計算結果を示している。

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = k_{adA} C_A (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{deA} \theta_A \quad (7)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_{adB} C_B (1 - \theta_A - \theta_B) - k_{deB} \theta_B \quad (8)$$

計算に用いたパラメータの値には、物理的な意味合いは乏しいと考えられるが、実験値をほぼ定量的に相関できている。

この考え方、つまり吸着速度過程を律速段階であるとしてOvershoot現象を定量的に説明できる可能性がある。

### 3.2.4. 今後の予定

破過曲線のOvershoot現象は、まだ本実験でのデータを相関出来ていないので、今後、このモデルを用いて、定量的に相関することを目指して研究を進める予定である。

### 謝辞

本研究は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (平成 24 年度～平成 28 年度)」によって実施されたものである。本研究を遂行するにあたり株式会社タクマにご協力を頂いた。ここに記して謝意を表す。

### 参考文献

- 1) H. Liu, A. Yonezawa, K. Kumagai, M. Sano, T. Miyake, J. Mater. Chem. A, 3, 1562-1568 (2014).
- 2) H. Liu, M. Sano, T. Suzuki, Y. Kakutani, Y. Adachi, T. Miyake, J. Environ. Chem. Eng., 3(2), 1081-1087 (2015).
- 3) 環境省令第21号(2001年6月13日).
- 4) 池永直樹他, 第19回関西大学先端科学技術シンポジウム, 122 (2015).
- 5) G. L. Andres *et al.*, Journal of Water and Environment Technology, 12, 259-274 (2014).
- 6) 日本冷凍空調工業会標準規格: JRA-GL-02-1994.
- 7) M. A. Anderson *et al.*, Electrochimica Acta, 55, 3845-3856 (2010).
- 8) Y. F. Rao *et al.*, Chemosphere, 74(11), 1444-1449 (2009).
- 9) M. E. T Sillanpää *et al.*, Chemosphere, 83(11), 1443-1460 (2011).
- 10) R. Homlok *et al.*, Chemosphere, 91(3), 383- 389 (2013).
- 11) (a) S. Tanaka *et al.*, CrystEngComm, 15, 1794(2013)  
 (b) S. Tanaka *et al.*, Chem. Commun. 49, 7884(2013).
- 12) H. Tanaka *et al.*, J. Phys. Chem. C, 118, 8445(2014).
- 13) Y. Sakata *et al.*, Science, 339, 193 (2013).
- 14) S. Tanaka *et al.*, J. Phys. Chem. C, 119, 28430 (2015).
- 15) S. J. Kleinubing *et al.*, Bioresource Technology, 102, 4610-4617 (2011).
- 16) A. H. Sulaymon *et al.*, Desalination and Water Treatment, 53, 3499-3512 (2015).
- 17) M. M. H. El-Sayed *et al.*, Biochemical Engineering Journal, 49, 221-228 (2010).

希薄水溶液中の有価物・有害物質の分離を通じた  
水環境技術開発拠点の形成  
平成27年度 研究成果一覧表

論文

- (1) H. Liu, M. Sano, T. Suzuki, Y. Kakutani, Y. Adachi, T. Miyake, Engelhard titanosilicate-1 and Engelhard titanosilicate-2 as promising adsorbents in multivalence heavy metal removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1081-1087 (2015).
- (2) S. Araki, Y. Shirakura, H. Suzuki, H. Yamamoto, Synthesis of spherical porous cross-linked glutaraldehyde/poly (vinyl alcohol) hydrogels, *Journal of Polymer Engineering*, in press.
- (3) H. Suzuki, S. Araki, H. Yamamoto, Evaluation of Advanced Oxidation Processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 54-60 (2015).
- (4) S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. Van der Perre, J. C. S. Remi, T. Van Assche, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 28430-28439 (2015).
- (5) N. Murayama, T. Takagi, T. Tsuda, K. Moriyama, J. Shibata, E. Udagawa, Removal of Toxic Anions in Aqueous Solution by Anion Exchanger Synthesized from Steelmaking Slag, *Resources Processing*, 62(1), 24-29 (2015).
- (6) 芝田隼次, 森山佳, 植薄祐介, 村山憲弘, 希薄水溶液中のScの溶媒抽出に関する研究, *化学工学論文集*, 41(6), 362-367 (2015).

国際学会

- (1) S. Araki, D. Gondo, S. Imasaka, H. Yamamoto, Organic Permeation Properties of Hydrophobic Silica Membranes with Different Functional Groups, 18th International Conference on Chemical and Process Engineering, 97, United Kingdom (2016).
- (2) D. Gondo, A. Ogawa, S. Araki, H. Yamamoto, Separation of Ethyl Acetate by Hydrophobic Silica Membrane with Vinyl Groups Using Pervaporation Method, 18th International Conference on Chemical and Process Engineering, 100, United Kingdom (2016).
- (3) A. Okabe, D. Gondo, A. Ogawa, Y. Hasegawa, K. Sato, S. Araki, H. Yamamoto, Preparation of Hydrophobic Silica Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Pervaporation Applications, 18th International Conference on Chemical and Process Engineering, 104, United Kingdom (2016).
- (4) S. Tanaka, K. Okubo, T. Shimada, Y. Miyake, J. F. M. Denayer, Seeding-free Aqueous Synthesis of Metal Organic Framework ZIF-8 Membranes with High Hydrogen Permeance, *Global Symposium on Engineering and Applied Science*, 208, Thailand (2016).
- (5) S. Tanaka, A. Yasuyoshi, Y. Miyake, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, Solvent-free mechanochemical synthesis of hierarchical ZIF-8 MOF, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, 303, USA (2015).
- (6) S. Tanaka, A. Yasuyoshi, Y. Miyake, G. V. Baron, J. F. Denayer, C. Abe, T. Makino, Y. Hasegawa, Mechanochemical Strategy for the Construction of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015*, OD29, Hokkaido, Japan (2015).
- (7) S. Tanaka, T. Shimada, Y. Miyake, Aqueous Synthesis of ZIF-8 Membranes on Imidazoline-End-Group-Functionalized Porous Alumina Supports, *International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals*, P2-110, Hokkaido, Japan (2015).
- (8) J. Shibata, N. Murayama, Science and Technology for Critical Metal Recovery, *The 13th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology*, RU-O-030, Thailand (2015).
- (9) N. Murayama, J. Shibata, Application of layered double hydroxides synthesized from industrial by-products to

environmental purification, The 13th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, K-11, Kyoto, Japan (2015).

- (10) C. Isogawa, K. Takeuchi, N. Murayama, J. Shibata, Removal of B and F in dilute solution with various anion removal agents, The 13th Japan/Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, PO-9, Kyoto, Japan (2015).

## 国内学会

- (1) 角谷祐樹, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, Merlinoiteを用いたCsイオンのイオン交換, 化学工学会第81年会, ZAA330, 大阪 (2016).
- (2) 中井堯志, 荒木貞夫, 今坂怜史, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 山本秀樹, オールシリカSTT型ゼオライト膜の合成, 化学工学会第81年会, ZBA311, 大阪 (2016).
- (3) 清川貴康, 小林慎太郎, 池永直樹, 層状複水酸化物を用いるフッ化物イオン含有排水からのフッ素除去, 日本化学会第96春季年会, 2PC-031, 京都 (2016).
- (4) 荒木貞夫, 権藤大亮, 岡部有未, 藤原暢之, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 山本秀樹, ビニル基を有する疎水性シリカ膜の浸透気化分離特性, 膜シンポジウム2015, 215, 兵庫 (2015).
- (5) 岡部有未, 荒木貞夫, 権藤大亮, 長谷川泰久, 佐藤剛一, 山本秀樹, 中空糸状アルミナ支持体を用いた疎水性シリカ膜の調製および分離性能の評価, 膜シンポジウム2015, P-26S, 兵庫 (2015).
- (6) 田中俊輔, 西山達一郎, 砂田直哉, 酒本和樹, 三宅義和, ゼオライト型錯体結晶の微細空間空隙設計, 化学工学会第81年会, O209, 大阪 (2016).
- (7) 谷口剛志, 酒徳拓弥, 西山達一郎, 三宅義和, 田中俊輔, ゼオライト型錯体結晶ZIF-8のメカノケミカル合成と造粒化, 化学工学会第81年会, ZAA329, 大阪 (2016).
- (8) 宮下凌, 三宅義和, 田中俊輔, 噴霧乾燥法を利用したゼオライト型錯体結晶の合成, 化学工学会第81年会, ZAP228, 大阪 (2016).
- (9) 大久保健太, 三宅義和, 田中俊輔, ゼオライト型錯体結晶ZIF-8の種結晶フリー製膜とガス透過特性, 化学工学会第81年会, ZBA302, 大阪 (2016).
- (10) 大久保健太, 嶋田智子, 三宅義和, 田中俊輔, ゼオライト型錯体結晶ZIF-8の製膜と気体透過特性, 膜シンポジウム2015, P-29S, 兵庫 (2015).
- (11) 田中俊輔, 藤田浩介, 三宅義和, S. Van der Perre, J. C. S. Remi, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, ゼオライト型錯体結晶ZIF-8の静的・動的吸着特性, 第29回日本吸着学会研究発表会, 2-23, 徳島 (2015).
- (12) 岸本恭兵, 奥野太一, 三宅義和, 田中俊輔, 有機鋳型法を用いて合成したメソポーラスカーボンのビスフェノールA吸着特性, 第29回日本吸着学会研究発表会, P-05, 徳島 (2015).
- (13) 田中俊輔, ゼオライト型亜鉛錯体の形態制御と膜分離への展開, 化学工学会反応分離分科会 反応分離講習会2015, 京都 (2015).
- (14) 田中俊輔, 藤田浩輔, 三宅義和, S. Van Der Perre, J. C. S. Remi, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, 粒子径制御したゼオライト型錯体結晶ZIF-8の静的・動的吸着特性, 化学工学会第47回秋季大会, Q206, 北海道 (2015).
- (15) 酒本和樹, 稲田英明, 三宅義和, 田中俊輔, 気固反応によるゼオライト型錯体ZIF-8の合成, 化学工学会第47回秋季大会, ZB2P06, 北海道 (2015).
- (16) 西山達一郎, 安好彩, 三宅義和, 田中俊輔, メカノケミカル法によるゼオライト型錯体結晶の合成, 化学工学会第47回秋季大会, ZB2P37, 北海道 (2015).
- (17) 五十川知里, 村山憲弘, 芝田隼次, Ca-Mg-Al系層状複水酸化物による希薄水溶液中のホウ素, フッ素の除去, 環境資源工学会第134回学術講演会, P2, 大阪 (2015).
- (18) 小谷拓哉, 村山憲弘, 芝田隼次, 希薄溶液からのSc<sup>3+</sup>の分離・回収プロセスに関する検討, 環境資源工学会第134回学術講演会, P3, 大阪 (2015).
- (19) 吉田翔, 村山憲弘, 芝田隼次, Fe-Al系複合酸化物によるAs(III)とAs(V)の吸着除去とその機構, 環境資源工学会第134回学術講演会, P7, 大阪 (2015).
- (20) 井上明, 長崎裕司, 津田昂志, 村山憲弘, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 製鋼スラグ由来陰イオン交換体による希薄水溶液中のフッ素の除去, 化学工学会第47回秋季大会講演, I203, 北海道 (2015).

## その他

- (1) 小田廣和, 電気二重層吸着法による希薄水溶液中の各種イオンの除去技術, 理工学と技術, 22, 11-17, (2015).
- (2) 岡田芳樹, マイクロバブルの圧壊を利用した水中の有機物分解処理に関する研究, 第20回関西大学先端科学技術シンポジウム, 大阪 (2016).
- (3) 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグ由来陰イオン除去材を用いる希薄水溶液からの有害陰イオン種の除去, ケミカルエンジニアリング, 60(9), 712-715 (2015).

## 希薄水溶液中の有価物・有害物質の除去を通じた 水環境技術開発拠点の形成

研究代表者：三宅 孝典

研究分担者：荒木 貞夫・池永 直樹・岡田 芳樹・木下 卓也・  
小田 廣和・田中 俊輔・中川 清晴・三宅 義和・  
村山 憲弘

学外研究分担者：馬場 由成・牧野 貴至

### はじめに

水環境技術は国際的に関心の高い課題であり、省エネかつ産業競争力の高い新しい水処理技術を普及させることが急務である。特にアジアにおいて、水環境問題は経済発展を阻害する大きな課題の一つである。本プロジェクトでは、従来技術で対応可能な範囲よりもはるかに低濃度の有害物質あるいは有価物を分離・回収する高度な水処理技術の創出を目指している。また、世界的に先導的な役割を果たすために、要素技術の開発と水循環システムに対する運営・管理に至る一連の実践的取り組みを、水資源循環工学として体系化する。水環境分野は多くの研究領域からなり、本プロジェクトでは、水供給、再利用、資源回収における水の質と量の両面の総合的な最適化を行う。これらにより、21世紀に人類が持続的発展を続けるために資することを目指す。本プロジェクトは、上記目的を達成するため、

- ① 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究
- ② 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究
- ③ 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

の3つの技術の研究開発を2012年度より実施している。本プロジェクトは本年度が最終年度であり、これまでの主に基礎的な検討から、実用化に向けた技術開発に比重を移すことを意識し、テーマによっては実証試験が進んでいるものもでてきている。今後は、引き続きプロジェクトで得られた成果の活用を図り、開発成果の社会への還元を努めていく。

以下に2016年度の研究成果について報告する。

### 研究成果

#### 1. 希薄水溶液中の有害物質（ヒ素、鉛、セシウム、ストロンチウム、ハロゲン）の除去に関する研究

##### 1.1. 希薄水溶液中のCsイオンの除去

三宅孝典\*<sup>1</sup>

##### 1.1.1. はじめに

2011年3月の東日本大震災に関連し、福島第一発電所から大量の放射性物質が飛散し、今なお、大量の放射性物質を含む汚染水が増加し続けている。このため、これらの放射性物質を効率よく除去する物質が求められている。現在は、多段の除去工程が組まれており、そのうちの一つがゼオライトを用いたイオン交換によるCsやSrの除去である。ゼオライトとしては、MordeniteやChabaziteが用いられている。ゼオライトによる除去は、イオン交換であるため、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高いMordeniteの場合には、Csに対する選択性には優れるものの、単位重量当たりの除去量が多くないという問題がある。このため、これらよりさらに高性能な放射性イオン除去剤が求められている。

このような背景から、既存のゼオライトを超える高いイオン交換容量と、共存イオンの妨害を受けない高いCs、Sr除去選択性を有する剤が求め続けられている。我々は、ゼオライト系、あるいは、チタン系の化合物を検討し、従来のゼオライトを上回る高い除去容量と選択性を示す剤を見出した。

##### 1.1.2. 実験

###### (1) Merlinoite (MER) の調製

KOH 2.23 gを10 mLの蒸留水に溶解し、ここに $\text{SiO}_2$  0.45 gを加えた。50℃で10 min 攪拌して溶解し、ここに10 mLの蒸留水に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  1.41 gを溶解した溶液を加えた。再度、50℃で10 min 攪拌し、テフロン

\*1 環境都市工学部教授 工学博士

内筒を有する圧力容器に入れた。250℃で8 h水熱処理し、純水、エタノールで洗浄し、70℃で乾燥してK-Merlinoite (K-MER) を得た。

### (2) Titanate nanotube (TNT) の調製

TiO<sub>2</sub> 10 gを10 M NaOH 100 mLに溶解した。溶液を圧力容器に入れ、140℃で20 h水熱処理した。遠心分離後、0.05 M HCl水溶液でpH 6-7まで洗浄し、70℃で乾燥してTitanate nanotube (TNT-Na) を得た。

### (3) イオン交換によるCs除去

所定濃度に調製した室温のCs水溶液 50 mLに0.050 gのMerlinoiteあるいはTNTを加えた。所定時間における溶液を原子吸光で分析し、初濃度との差で除去量を求めた。なお、初期pHをNaOHあるいはKOHで5.8-7に調整した。

## 1.1.3. 結果と考察

### (1) MerlinoiteによるCsの除去

水熱合成で得られたMerlinoiteのXRDパターンをFig. 1に示した。250℃での水熱合成により、文献<sup>1)</sup>と一致するパターンのMerlinoiteが調製できたことが解る。

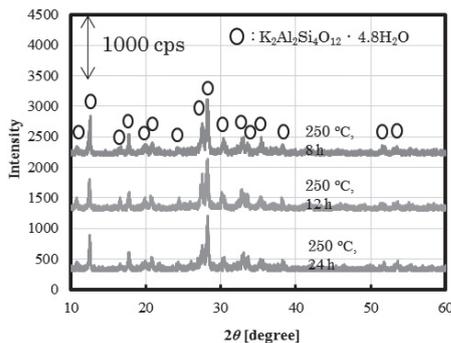


Fig. 1. Influence of hydrothermal temperature on XRD patterns of Merlinoite (Cu K $\alpha$ , 40 kV, 20 mA)

Fig. 2 に、1 価あるいは2 価のイオン共存下でのCs除去の経時変化を示した。Merlinoiteは、50 倍等量のNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>が共存しても、Csの除去性能に影響が

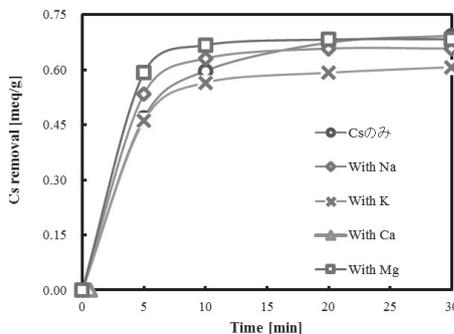


Fig. 2. Influence of co-existing cations on Cs removal with Merlinoite

Adsorbent : 0.050 g, Solution : 50 mL,  
Initial pH : 7.0  
Initial conc. : Cs : 0.75 meq/L, Na, K, Ca,  
Mg : 3.75 meq/L  
Contact time : 5-30 min, Final pH : 6.8-7.2

見られず、高いCs選択性を有していることが解った。

Fig. 3 にCs除去のLangmuirプロットを示した。これより、最大除去量 $Q_{max}$ は3.08 mmol/gと求まった。この値は、Na-A型ゼオライトやNa-Y型ゼオライトの実験値である約2 mmol/gを上回るものであった。

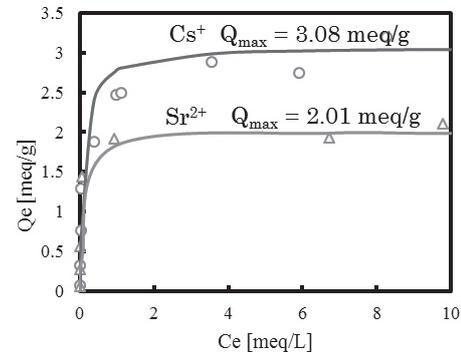


Fig. 3. Effect of equilibrium concentration on Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> removal with Merlinoite

Fig. 4 に種々の初期Cs濃度で人工海水からCsを除去した結果を示した。人工海水 ( $\Delta$ ) では、純水中 ( $\circ$ ) に比べCs除去量が減少した。これは、Fig. 2 での共存カチオンより多くのカチオンが存在したためと考えられる。このため、海水と混ざった水溶液からCsを除去するのはMerlinoiteでは難しいが、水道水などの共存カチオンが少ない水溶液からであれば、Merlinoiteは極めて有望な除去剤であると結論できる。

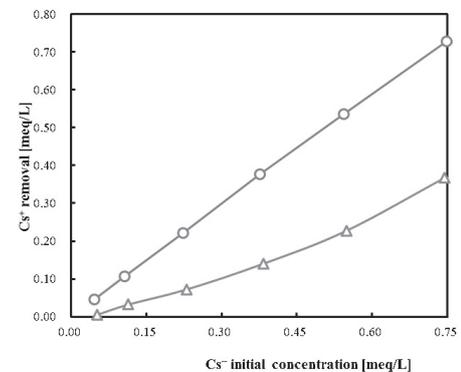


Fig. 4. Influence of Cs<sup>+</sup> initial concentration on Cs<sup>+</sup> removal with Merlinoite in artificial sea water  
Adsorbent : 0.050 g, Solution : 50 mL,  
Initial conc. : Cs<sup>+</sup> 0.075-7.50 meq/L,  
Sr<sup>2+</sup> 0.057-5.70 meq/L Initial pH : 7.0,  
Final pH : 7.1-7.3

### (2) Titanate nanotube (TNT) によるCsの除去

Fig. 5 に、原料のTiO<sub>2</sub>量を変えて調製したTNT-Na (Na-型チタン酸ナノチューブ) のX線回折パターンを示した。相対的ピーク強度に少し違いがみられるが、いずれのTNT-Naも文献<sup>2)</sup>と同じパターンであり、TNT-Naが調製できた。Fig. 6 にTEM像を示した。NaOHあるいはKOHで調製したTNT-Na、TNT-Kでは、内径約4 nmのナノチューブが得られたことが解る。

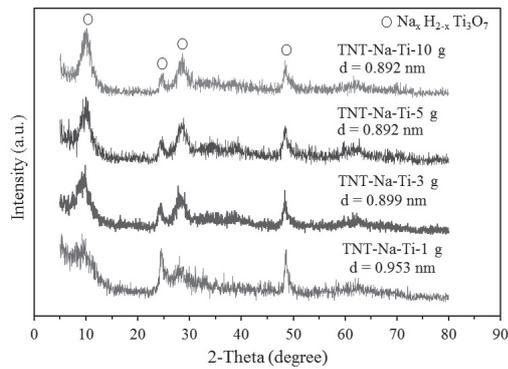


Fig. 5. XRD patterns of TNT with various amounts of  $\text{TiO}_2$

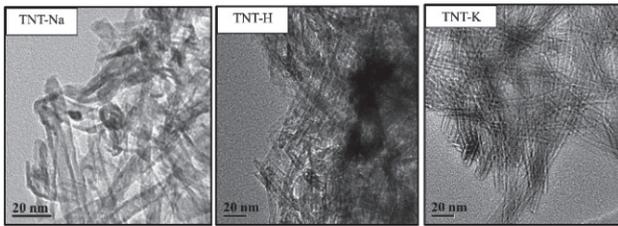


Fig. 6. TEM images of TNT-Na, TNT-H and TNT-K

得られたTNTの窒素吸着等温線と細孔径分布をそれぞれFig. 7, Fig. 8に示した。用いた $\text{TiO}_2$ 量が1 gの場合、 $364 \text{ m}^2/\text{g}$ の高い比表面積が得られたが、細孔径分布は極めてブロードであった。これに対し、5 gあるいは10 gの $\text{TiO}_2$ を用いた場合には、 $130\text{--}160 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積であったが、細孔径分布は約4 nmと6 nmにピークを持つbimodal分布であった。これについては、Fig. 6のTEMの結果と一緒に考えると、4 nmのピークはTNTの内径、6 nmのピークは粒子間隙と考えられる。

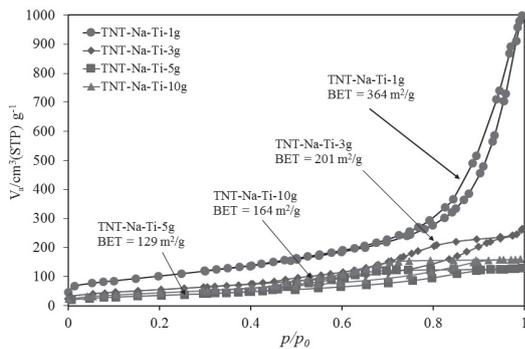


Fig. 7.  $\text{N}_2$ -adsorption-desorption isotherms of TNTs

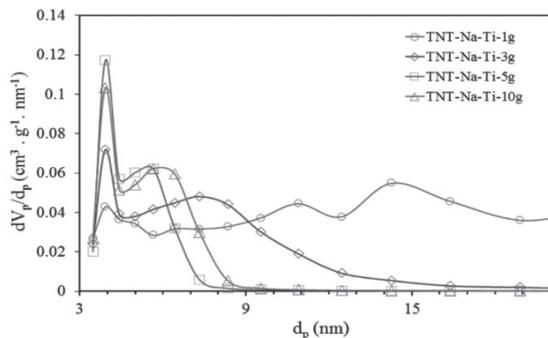


Fig. 8. Pore size distributions of TNTs

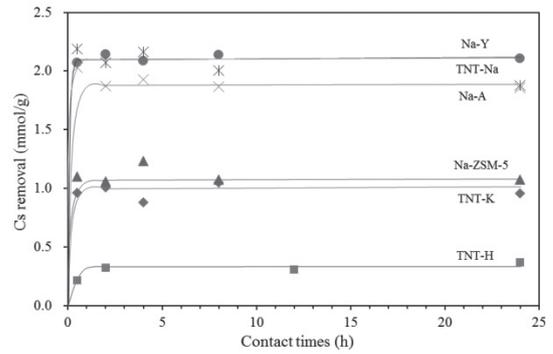


Fig. 9. Effect of contact time on Cs removal over various adsorbents

Conditions : initial Cs concentration 1500 ppm, Cs solution 50 mL, pH 5.8, adsorbent 0.050 g, contact time 0.5-24 h, R.T.

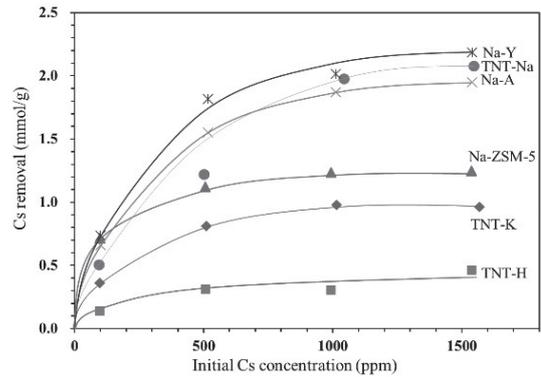


Fig. 10. Adsorption isotherms of Cs over various types of TNT

Conditions: initial Cs concentration 100-1500 ppm, Cs solution 50 mL, pH 5.8, adsorbent 0.050 g, contact time 0.5 h, R.T.

TNTを用いてCs除去を行った際の経時変化をFig. 9に、Cs初濃度の影響をFig. 10に示した。これらより、TNT-Naは、Na-AやNa-Y型ゼオライトと遜色のない約2 mmol/gのCs除去量を有し、また、除去は1時間以内で飽和に達し、除去速度が大きいことが解った。

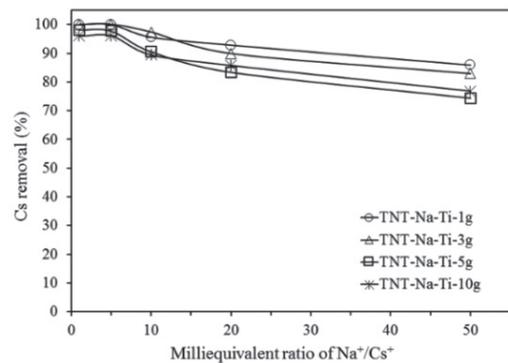


Fig. 11. Influence of  $\text{Na}^+$  co-existing cation on the Cs removal performance for TNT-Na adsorbents. Condition: initial Cs concentrations 10 ppm, Cs solution 50 ml, pH 5.8, adsorbent 50 mg, contact time 3 h, R.T.,  $\text{Na}^+/\text{Cs}^+$  milliequivalent ratios were 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0

Fig. 11 に、Cs濃度 10 ppmでの共存イオンの影響を示した。検討した範囲では、共存イオンが存在してもCs除去量に影響は少なく、選択的にCs除去が可能であることが解った。

このように、チタン酸ナノチューブ (TNT) も、Merlinoite同様に有望なCs除去剤となることが解った。

#### 1.1.4. 結論

希薄水溶液中のCs除去において、Merlinoite型ゼオライトとチタン酸ナノチューブ (TNT) が高い性能を有することを明らかにした。特にMerlinoiteは、既存のゼオライトに比べ約 1.5 倍のCs除去量を有し、また、共存イオンの影響を受けにくい有望なCs除去剤であることが解った。

#### 1.1.5. 今後の展望

今回の検討は、粉末の除去剤を用いた検討であり、実際の除去においては成型した除去剤が用いられる。このため、残りのプロジェクト期間中にチタン酸ナノチューブやMerlinoiteを成型して、CsやSrの除去を検討する。

### 1.2. フッ素含有排水の処理に関する研究

池永直樹\*2

#### 1.2.1. 緒言

フッ素およびホウ素は水質汚濁防止法により排出基準が定められており、それぞれフッ素が 8 ppm、ホウ素が 10 ppmである<sup>3)</sup>。フッ素は一次処理としてCa塩を添加する凝集沈殿法により10~20 ppmまで低減させた後、Al(OH)<sub>3</sub>による吸着処理で8 ppm以下まで除去している。一方、ホウ素は凝集沈殿法、すなわちAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と消石灰の添加により、10 ppm以下まで除去している。しかし、これらの方法は大量の汚泥が発生する<sup>4)</sup>。近年、新たな吸着剤として、陰イオン交換能をもつ層状複水酸化物 (LDH) の研究が進められている。

当研究室では昨年度までに、フッ素吸着実験においてCa-Al-LDHが最も高い吸着性能を示すことを報告している<sup>5)</sup>。

そこで本研究では、Ca-Al系LDHを調製し、フッ素およびホウ素を同時吸着したときの性能を、バッチ式ならびにカラム式実験で評価した。

#### 1.2.2. 実験

##### (1) Ca-Al-LDHの調製

モル比がCa : Al=2 : 1となるように、純水 100 mLにCa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>OとAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>Oを加え溶解した。そ

の内の50 mLを0.2 mol/L NaOH水溶液300 mLに滴下し、85℃のオイルバス中で2 h熟成した。得られた固体を洗浄し、80℃で乾燥した。以降、Ca-Al(2 : 1)と表記する。また、吸着剤を500℃で3 h焼成したものをCa-Al(2 : 1)-500と表記する。吸着剤の分析はXRDを用いて行った。

##### (2) 模擬排水の調製

100 mLメスフラスコに純水とNaF 0.0221 gまたはH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.0572 gを加え、F<sup>-</sup>またはB濃度 100 ppmの溶液を調製した。また、500 mLメスフラスコに純水とNaF 0.0553 gおよびH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.143 gを加え、F<sup>-</sup>およびB濃度 50 ppmの混合溶液を調製した。

##### (3) 吸着実験 (バッチ式)

模擬排水 20 mLに吸着剤 0.1 gを加え、24 h攪拌した。その後、固液分離を行いF<sup>-</sup>およびB濃度を水質測定器 (Multi Direct) で測定した。

##### (4) 吸着実験 (カラム式)

吸着剤 1.0 gをポリプロピレン製カラムに充填し、模擬排水 (F<sup>-</sup>およびB濃度 : 50 ppm) 100 mLを1.0、2.5 mL/minで供給し、分取した溶液中のF<sup>-</sup>およびB濃度を水質測定器 (Multi Direct) で測定した。

### 1.2.3. 結果および考察

#### (1) 吸着剤の分析

吸着剤の結晶構造をXRDにより分析した。Ca-Al (2 : 1)はLDHに由来するピークが確認できた。しかし、Ca-Al (2 : 1)-500においてはLDH構造ではなく、CaCO<sub>3</sub>のピークが確認できた。

#### (2) フッ素吸着実験

吸着剤 0.1 g、模擬排水 20 mLを用いてF<sup>-</sup>吸着実験を行った結果をTable 1に示す。Ca-Al(2 : 1)およびCa-Al(2 : 1)-500を用いたときの残存F<sup>-</sup>濃度はそれぞれ1.5 ppm、1.3 ppm(Runs 1, 2)となり、排出基準の8 ppm以下まで低減できた。また、吸着剤の焼成はF<sup>-</sup>吸着に影響しなかった。吸着後、いずれの吸着剤にもCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>Oのピークが確認できた。Ca-Al(2 : 1)の場合では水溶液中でLDH構造が崩れ、正に帯電したCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>Oが形成することでF<sup>-</sup>が吸着したと考えられる。Ca-Al(2 : 1)-500の場合では水和によってCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>Oを形成したため、Ca-Al(2 : 1)と同等の吸着性能を有したと考えられる。

Table 1. F吸着実験結果

Run	吸着剤	初期F濃度 [ppm]	残存F濃度 [ppm]
1	Ca-Al(2 : 1)	110	1.5
2	Ca-Al(2 : 1)-500	106	1.3

吸着剤量 : 0.1 g, 模擬排水 : 20 mL, 吸着時間 : 24 h

\*2 環境都市工学部教授 博士 (工学)

### (3) ホウ素吸着実験

Ca-Al(2:1)およびCa-Al(2:1)-500を用いてB吸着実験を行った結果をTable 2に示す。Ca-Al(2:1)では残存B濃度が80.0 ppm(Run 3)となり、ほとんど吸着しなかった。しかし、Ca-Al(2:1)-500では1.0 ppm(Run 4)となり、吸着剤の焼成によりB吸着能力が著しく向上した。B吸着後の吸着剤のXRD分析によると、Ca-Al(2:1)では $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のピークが、Ca-Al(2:1)-500ではエトリンサイト  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$  と類似した結晶構造をもつ $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_{18} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ のピークが確認できた。Ca-Al(2:1)-500では吸着過程でBを取り込んでエトリンサイト類似構造を形成したため、吸着能力が向上したと考えられる。

Table 2. B吸着実験結果

Run	吸着剤	初期B濃度 [ppm]	残存B濃度 [ppm]
3	Ca-Al(2:1)	85	80
4	Ca-Al(2:1)-500	95	1.0

吸着剤量：0.1 g, 模擬排水：20 mL, 吸着時間：24 h

### (4) 同時吸着実験

Ca-Al(2:1)およびCa-Al(2:1)-500を用いた同時吸着の結果をTable 3に示す。Ca-Al(2:1)を用いたときに、残存 $\text{F}^-$ およびB濃度はそれぞれ32.5、35.0 ppm(Run 5)となった。同時吸着ではB吸着量は単独のB吸着実験と同様にBをほとんど吸着せず、 $\text{F}^-$ 吸着量は単独吸着実験と比較して著しく低下した。XRD分析より、吸着後に $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のピークが確認できた。水溶液中にBが存在することで $\text{F}^-$ の吸着が阻害され、 $\text{F}^-$ 吸着性能が低下したと考えられる。Ca-Al(2:1)-500では、それぞれ0.45、0.2 ppm(Run 6)となり、吸着剤を焼成することによって $\text{F}^-$ 、Bともに排出基準以下まで低減することができた。XRD分析より、 $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_{18} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のピークが確認できた。したがって、 $\text{F}^-$ とBのそれぞれの吸着が阻害されないため、同時吸着が可能であると考えられる。

### (5) カラム式吸着実験

$\text{F}^-$ とBの同時吸着が可能であったCa-Al(2:1)-500を用いて行ったカラム式吸着実験の結果をTable 4に示す。模擬排水量50 mLまでは残存B濃度を排出基準である10

Table 3. 同時吸着実験結果

Run	吸着剤	初期F濃度 [ppm]	残存F濃度 [ppm]	初期B濃度 [ppm]	残存B濃度 [ppm]
5	Ca-Al(2:1)	54.0	32.5	40.0	35.0
6	CaAl(2:1)-500	55.5	0.45	40.0	0.2

吸着剤量：0.1 g, 模擬排水：20 mL, 吸着時間：24 h

Table 4. カラム式吸着実験結果

時間 (min)	残存F素濃度 (ppm)	残存B素濃度 (ppm)
0-10	5.0	<2.5
17.5-25	3.5	<2.5
42.5-50	7.0	10
67.5-75	7.5	25
92.5-100	6.5	40

吸着剤量：1.0 g, 模擬排水：100 mL, 流速：1.0mL/min

ppm以下まで除去できた。一方、残存 $\text{F}^-$ 濃度は模擬排水量100 mLまで8 ppm以下に保つことができた。この差は吸着（除去）機構が異なっているためであると考えられる。

## 1. 3. 電気二重層の原理を用いた希薄溶液中のイオン除去に関する研究

小田廣和\*3、中川清晴\*4

### 1. 3. 1. 電気二重層の原理を用いた希薄溶液中のイオン除去に関する研究～硬水の軟水化、自然通水型捲回装置の開発および性能評価～

水道水や井戸水には硬度成分とよばれるカルシウムイオンやマグネシウムイオンをはじめ多くの成分を含んでいる。中でも硬度成分は配管などのスケールの原因になる。また硬度成分の多い水で洗剤や石鹼を使用すると、洗剤の成分と硬度成分が結合し、不溶性の金属石鹼を生成するため泡立ちが悪くなる。そのため、一般的にはカチオン樹脂を使い、原水に含まれている硬度成分を除去して使用している。家庭用浄水器であるポット型浄水器の浄水方法の一つとして、イオン交換樹脂を使用した濾過法が用いられている。イオン交換樹脂に一定量のイオンが吸着すると、カートリッジの交換が必要となり、加えてイオン交換の際に $\text{Na}^+$ を放出する。

そこで本研究では、電極を繰り返し利用することが可能な電気二重層の原理<sup>6)</sup>を用いて硬度成分を含むイオンを吸着・除去することで、水道水を軟水の基準値である60 mg/L以下の硬度にすることを目的とし、卓上型の自然通水型捲回装置の開発を行った。本装置を用いて、硬度成分である $\text{Mg}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ を除去し、硬水の軟水化を行い、加えて実用化に向けて長期安定性の評価も検討した。

### 1. 3. 2. 実験方法

#### (1) 実験装置

実験は自然通水型捲回装置を作製して行った (Fig. 12)。

\*3 先端科学技術推進機構研究員 工学博士

\*4 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

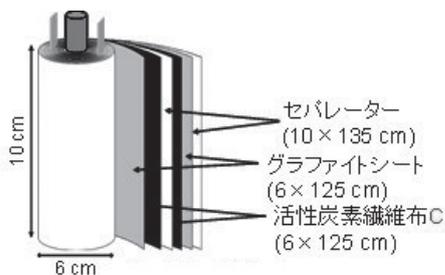


Fig. 12. 捲回型装置

電極に活性炭繊維布C（ユニチカ株製, 6×125 cm）を用い、導電材にグラファイトシート（Graftech社製, 6×125 cm）を用い、セパレーターには和紙（10×135 cm）を用いた。

### (2) 溶液の調製

溶液として重量比がMg : Ca = 1 : 3になるように、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の混合溶液を以下の式を用いて、100 mg/Lの硬水を調製した。

$$\text{硬度 [mg/L]} = Mg^{2+} \times 4.1 + Ca^{2+} \times 2.5$$

### (3) 硬度成分の吸着及び脱着実験

調製した硬度 100 mg/Lの硬水を使用して、次の実験条件で吸着及び脱着操作を行った。吸着操作は処理量 500 mLを 1.5 Vの電圧を印加し、脱着操作として、溶液が 150 mLの時から -1.5 Vの逆電圧を 10 s印加した後、溶液がなくなるまで無電圧状態（0 V）で保持した。

## 1. 3. 3. 結果および考察

### (1) 最適流速の検討

流量が吸着率に及ぼす影響の検討を行った。Fig. 13に流量と吸・脱着率、硬度を示した。吸着率が40%以上（60 mg/L以下の硬度）、かつ流量が最大となる流量 210 mL/minの条件で、これ以降の実験を行った。

### (2) 最大処理量の検討

実用化に向け、脱着操作の回数を減らすために、1回の実験で吸着できる処理量の増大を目的として、1. 3. 2. (3)の実験条件で、吸着操作の処理量を 1300 mLにして吸脱着実験を行った。Fig. 14に処理量と電導度比の関係を示した。

また、Table 5に吸着操作の処理量が吸着率に及ぼす

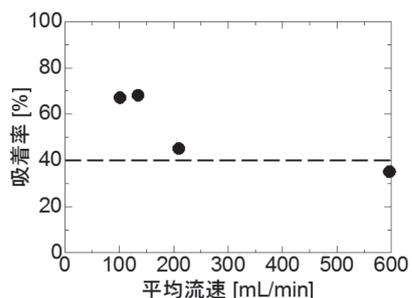


Fig. 13. 平均流速と吸着率の関係

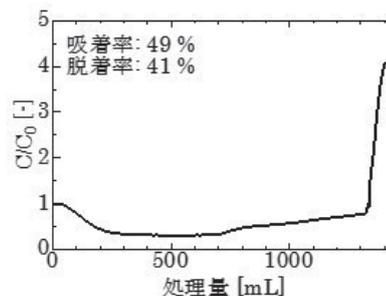


Fig. 14. 処理量と電導度比の関係

影響を示した。吸着操作の処理量を 500 mLから 1800 mLに増大させた。1300 mLまでは吸着率に大きな差は見られず、硬水を軟水（硬度 60 mg/L以下）にすることができた。1800 mLでは吸着量が低下し、硬度も 67 mg/Lまで上昇した。大容量を処理するためには吸着時の流速を下げるか、あるいは仕込みの活性炭量を増やす必要が考えられる。電極が飽和に達した際にイオン脱着操作を行った結果、脱着率は40~50%となった。このときに電気二重層キャパシタの原理によりイオン脱着時のエネルギーを回収できると考えられており<sup>7)</sup>、今後脱着率を上げることで消費電力量は抑えられることが期待できる。

Table 5. 処理量と吸・脱着率および硬度の関係

吸着操作の処理量	吸着時の平均流量 [mL/min]	吸着率 [%]	脱イオン水の硬度 [mg/L]	脱着率 [%]
500mL	210	45	55	41
1300mL	190	49	51	41
1800mL	200	33	67	51

### (3) 耐久性評価

(2)の実験条件で、100サイクルの実験を行った。また、比較材料としてイオン交換樹脂を使用している市販のBRITA製を使用して同様の実験を行った。Fig. 15にサイクル数と吸着率の関係を示した。市販の浄水器の維持率が約73%であるのに対して、本装置では初期と100サイクル目の吸着率に差はなく、硬水処理量 50 Lの間、維持率はほぼ100%であった。

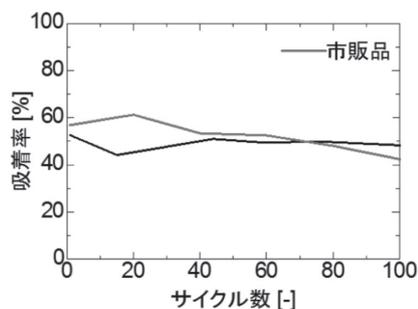


Fig. 15. サイクル数と吸着率の関係

### 1.3.4. 結言

電気二重層の原理を用いた自然通水型巻回装置で硬水を軟水(硬度 60 mg/L以下)にすることができた。また、長期安定性(処理量 50 L)の実験では、1 サイクル目と 100 サイクル目の吸着率がほぼ同じで約 100 %の維持率となり、高い長期安定性が得られた。

## 2. 希薄水溶液中の有機物質の分解・除去・回収に関する研究

### 2.1. ゼオライト複合型AOPsによる医薬品成分の分解除去に関する研究

荒木貞夫\*<sup>5</sup>、山本秀樹\*<sup>6</sup>

#### 2.1.1. 緒言

近年、医療施設などから排出される医薬品類による水質汚染が問題視されている。これら医薬品成分を完全除去するため促進酸化法(AOPs)が研究されている。現在、O<sub>3</sub>-ゼオライト併用処理による有機物の分解除去が研究されている。ゼオライトは農薬や染料などの汚染物質を除去するために使用されている。また、シリカ/アルミナ比を変えることで親疎水性を変化させることが可能である。そこで本研究ではこれまで行ってきたO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用処理にゼオライトを同時使用することによる分解性能の向上を検討した。

#### 2.1.2. 実験方法

本研究で用いた装置は、O<sub>3</sub>生成部である内管部と排水処理を行う外管部から構成される石英ガラス管二重構造を有している。中央には低圧水銀ランプを設置している。内管部上部から空気を取り込むことができ、取り込んだ空気中の酸素にUVを照射することで、チャップマン機構によりO<sub>3</sub>を生成させた。生成したO<sub>3</sub>をポンプにより溶液に供給し、溶液と共に外管部に導入した。外部ガラス内側にはTiO<sub>2</sub>をコーティングした。また、外管部にZSM-5型ゼオライトペレット(株東ソー製)20gを充填した。ゼオライトはシリカ/アルミナ比が24、40および1500である3種類のゼオライト(以下ZSM-5(24)、ZSM-5(40)およびZSM-5(1500))を使用した。

100 mg/Lに調製したカフェイン溶液 500 mLを、定量ポンプを用いて流量 1000 mL/min、Air流量 200 mL/minで循環させた。所定時間毎に処理溶液をサンプリングし、高速液体クロマトグラフを用いてカフェインの濃度を測定した。また、処理溶液を装置から排水し、純水 500 mLを循環させることによりカフェインの脱着試験

を行った。

### 2.1.3. 実験結果および考察

シリカ/アルミナ比の異なるZSM-5型ゼオライトを用いて行ったO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5併用処理およびO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用処理の実験結果をFig. 16に示す。O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用条件の場合ではカフェイン分解率が90%に達するまでの時間は180 minであった。一方、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5(24)併用、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5(40)併用およびO<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5(1500)併用処理の場合ではカフェイン除去率が90%に達するまでに要する時間はそれぞれ150 min、110 minおよび90 minであった。ゼオライトを併用することにより除去性能を向上させることが可能であった。また、ゼオライトのシリカ/アルミナ比が高いほど除去性能が高くなることを確認した。ゼオライトの疎水性を高めることにより有機物の吸着性能を高めることが可能であることが報告されている<sup>8)</sup>。シリカ/アルミナ比が高いほど疎水性が高くなりゼオライトの有機物に対する吸着能力が向上したため、シリカ/アルミナ比が高いゼオライトを使用することで除去性能が向上したと考えられる。

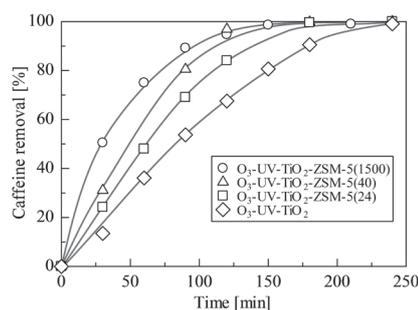


Fig. 16. Caffeine removal efficiencies using O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5.

O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5(1500)併用処理およびZSM-5(1500)単独処理における除去試験ならびに脱着試験の結果をFig. 17に示す。ZSM-5(1500)単独条件における脱着試験ではカフェインが約20 mg/L検出された。ZSM-5(1500)単独条件では除去されたカフェインの濃度が約20 mg/Lであったため、ゼオライトに吸着されていたカフェインがすべて脱着されたことを確認した。一方、O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5(1500)併用処理における脱着試験ではカフェインは検出されず、ゼオライトにカフェインが残存していないことが示唆された。O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>併用条件にゼオライトを導入することによって除去性能が向上した原因は、ゼオライトの有機物に対する吸着能力によるものだけではないことが考えられる。ゼオライト吸着サイトでO<sub>3</sub>あるいはOHラジカルとカフェインが吸着され、高度に濃縮された反応場を形成したことにより<sup>9)</sup>、O<sub>3</sub>あるいはOHラジカルによるカフェインの

\*5 環境都市工学部准教授 博士(工学)

\*6 環境都市工学部教授 博士(工学)

分解反応が促進し、分解性能が向上したと考えられる。

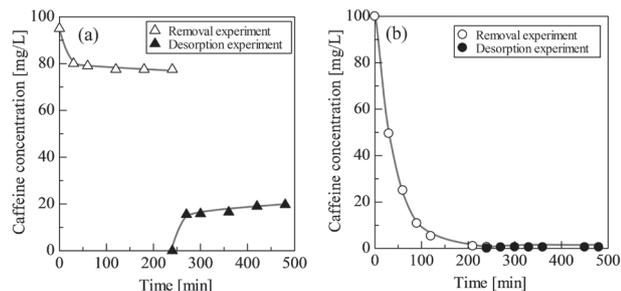


Fig. 17. Caffeine removal and desorption from zeolite  
(a) ZSM-5(1500) alone  
(b) O<sub>3</sub>-UV-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5(1500)

## 2. 2. 工業排水における有機物分解除去に関する研究

岡田芳樹\*7

### 2. 2. 1. 諸言と目的

先進国において、毎日5万種類以上の有機化合物が環境中に放出されているといわれている。これらが公共用水域に排出され続けることは、将来における生態系や人体への悪影響を及ぼす。そこで、排水または下水におけるこれらの物質の処理技術が必要に迫られている。近年、従来のオゾンや塩素よりも高い酸化力を持つヒドロキシルラジカルによる酸化分解処理が注目されている。本研究では、空気マイクロバブル (MB) およびオゾン含有空気MBの圧壊により生成したヒドロキシルラジカルを利用して、水中に微量存在する有機物を分解除去する実験を試み、その分解の最適条件を検討した。

### 2. 2. 2. ヒドロキシルラジカルの観測

プランジャーポンプによってマイクロバブルを圧壊させた時、ヒドロキシルラジカルが生成するのかどうかを観測する実験を行った。実験装置図をFig. 18に示す。

水槽内に、硫酸を用いてpH=1、2、7に調整した水を準備した。マイクロバブルの生成には旋回流式と加圧溶解式を組み合わせたマイクロバブル発生器を用い、発生器への導入気体流量は100 mL/minとした。水はマイクロバブル発生装置へ送られ窒素あるいは酸素を原料としたマイクロバブルを同伴して、再び試験水槽へと循環させた。そして、マイクロバブルを圧壊させるためにプランジャーポンプを用いた。プランジャーポンプ内の圧力は4.0 MPaであり、モーターの回転数は3380 rpmであった。プランジャーポンプにより、水槽からマイクロバブルを含む水を吸引し、ポンプ内で加圧することでマイクロバブルの圧壊を試みた。その時、硫酸によりpHを調整したDMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) 水

\*7 環境都市工学部教授 工学博士

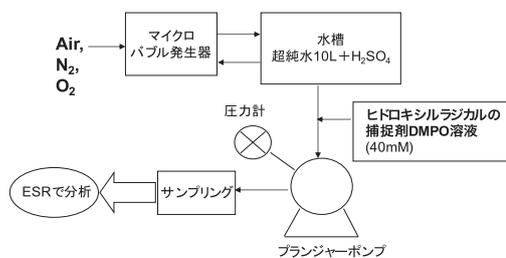


Fig. 18. ヒドロキシルラジカル観測実験装置

溶液 20 mlを、同伴させてプランジャーポンプ内へと送り込んだ。プランジャーポンプから吐水された水を採取用の容器に100 ml採取し、採取した水を電子スピン共鳴装置ESR (Electron spin resonance) で分析した。

Fig. 19より、窒素マイクロバブルを圧壊してもヒドロキシルラジカルは生成せず、酸素マイクロバブルを圧壊することでヒドロキシルラジカルが生成することがわかった。この結果より、マイクロバブル圧壊によるヒドロキシルラジカルの生成メカニズムとして、圧壊によりできるホットスポットにおいて、水分子が分解してヒドロキシルラジカルができるのではなく、酸素分子の分解が関与してヒドロキシルラジカルが生成すると推測された。

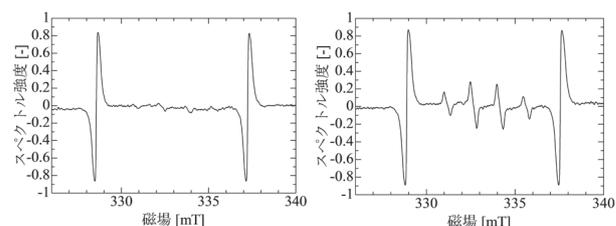


Fig. 19. (a) 窒素マイクロバブル圧壊後のESRスペクトル  
(b) 酸素マイクロバブル圧壊後のESRスペクトル

### 2. 2. 3. 空気マイクロバブルの圧壊によるメチレンブルーの分解

実験装置図をFig. 20に示す。水槽内の試料溶液として、硫酸を用いてpH=1、2、7に調整した0.1 mmol/Lメチレンブルー水溶液を用いた。マイクロバブル発生器を用いて、水槽内の水溶液を循環させることにより、試料中に空気マイクロバブルを発生させた。マイクロバブルを含むメチレンブルー水溶液をプランジャーポンプに導入し、マイクロバブルを圧壊させた後、水溶液を水槽

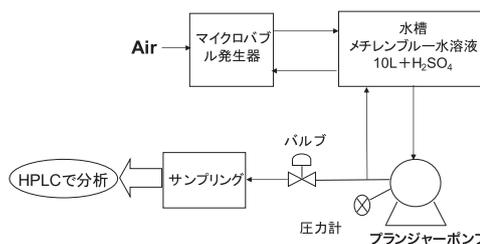


Fig. 20. 空気マイクロバブルの圧壊によるメチレンブルー分解実験装置

に戻し循環させた。マイクロバブル発生器とプランジャーポンプの設定は2.2.2.と同様にした。そして、30分間隔で試料を採取し、メチレンブルー濃度の時間変化を高速液体クロマトグラフィー-HPLCにより調べた。

Fig. 21より、空気マイクロバブルの圧壊によりメチレンブルーを分解することができ、pHが低いほど分解効率が良いということがわかった。

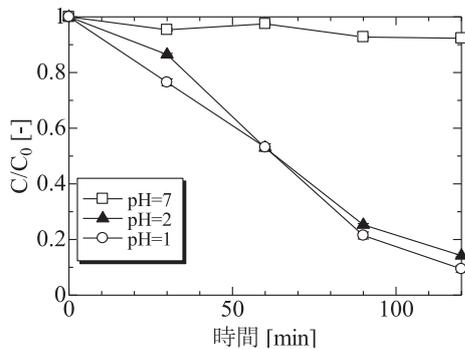


Fig. 21. 空気マイクロバブルの圧壊によるメチレンブルー濃度変化

#### 2.2.4. オゾンマイクロバブルの圧壊によるp-クロロフェノールの分解

実験装置図をFig. 22に示す。水槽内の試料溶液として、硫酸を用いてpH=2に調整した0.5 mmol/L p-クロロフェノール水溶液を用いた。UVオゾン発生器とマイクロバブル発生器を用いて、水槽内の水溶液を循環させることにより、試料中にオゾン含有空気マイクロバブルを発生させた。マイクロバブルを含むp-クロロフェノール水溶液をプランジャーポンプに導入し、マイクロバブルを圧壊させた後、水溶液を水槽に戻し循環させた。そして、定期的に試料を採取し、p-クロロフェノール濃度の時間変化を高速液体クロマトグラフィー-HPLCにより調べた。

Fig. 23、24、25に、オゾン濃度が異なる3種類のMBを用いて、プランジャーポンプをOFFにしてバブリングのみした場合とプランジャーポンプで圧壊した場合のp-クロロフェノールの濃度変化を示す。これらの結果より、オゾンを含まない空気MBをプランジャーポンプに

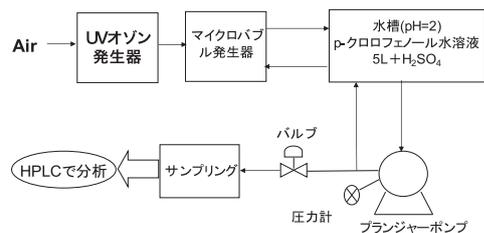


Fig. 22. オゾン含有空気マイクロバブルの圧壊によるp-クロロフェノール分解実験装置

より圧壊した場合には、ある程度の分解が見られた。オゾン含有したMBでは、オゾンによるp-クロロフェノールの直接酸化分解にMBの圧壊効果が合わさってp-クロロフェノールの分解が促進されることが実験的に確認できた。

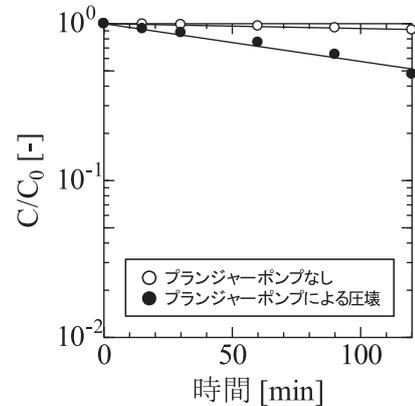


Fig. 23. 空気マイクロバブルの圧壊によるp-クロロフェノール濃度変化

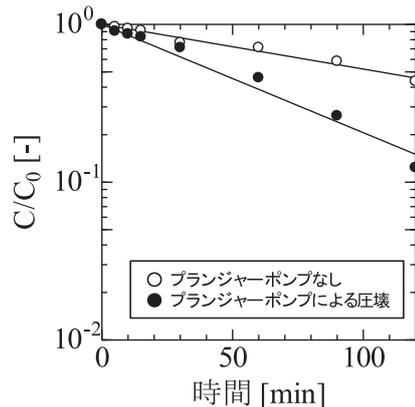


Fig. 24. 低濃度オゾン含有空気マイクロバブルの圧壊によるp-クロロフェノール濃度変化

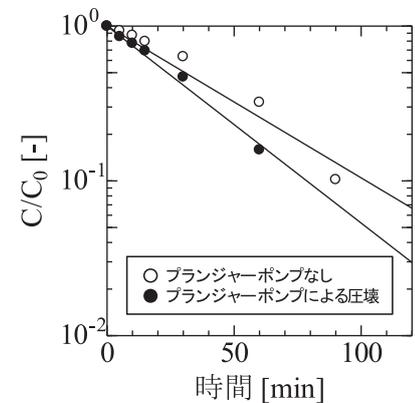


Fig. 25. 高濃度オゾン含有空気マイクロバブルの圧壊によるp-クロロフェノール濃度変化

## 2.2.5. 結言

以上の実験結果より、易分解性のメチレンブルーに関しては、空気MBの圧壊によりメチレンブルーを分解させることが可能であることが分かった。一方、難分解性の*p*-クロロフェノールに関しては、空気MBの圧壊だけでは分解効率が低い、オゾンによる直接酸化分解とオゾン含有空気MBの圧壊を組み合わせることにより、*p*-クロロフェノールの分解が促進されることが分かった。この結果より、難分解性の有機物を分解させる時、高濃度オゾンを利用しなくてもよく、MBの圧壊を組み込むことで低濃度オゾンでも高い分解効率が達成できることが分かった。

## 2.3. 希薄水溶液中の有機溶剤の除去に関する研究

田中俊輔<sup>\*8</sup>、牧野貴至<sup>\*9</sup>

### 2.3.1. 高比表面積メソポーラスカーボンの合成とビスフェノールAの吸着

内分泌攪乱物質であるビスフェノールA (BPA) は、様々な経路を介して水中に放出されるために人体への影響が懸念されている。BPAを除去する方法として、活性炭によるBPA吸着が有望な手法の一つである。メソ孔性のポーラスカーボンはミクロ孔性の活性炭に比べて比表面積が小さいため、有機物質吸着量の点では不利であるが、細孔径が大きいため、粒子内拡散速度が大きい特長がある。

ここでは、有機鋳型法を用いて調製したメソポーラスカーボン (OMC) を賦活処理した高比表面積OMCのBPAの吸着特性を報告する。

### 2.3.2. 実験方法

カーボン源 (レゾルシノール/フロログルシノール/ホルムアルデヒド)、有機鋳型剤 (Pluronic<sup>®</sup> F127)、重合触媒 (HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub>) を含む溶液を室温下にて混合し、沈殿物を得た。モル比は3 Resorcinol : 1 Phloroglucinol : 9 Formaldehyde : 0.02 PluronicF127 : 40 H<sub>2</sub>O : 100 EtOH : 0.1 catalystとした。沈殿物を窒素雰囲気下800℃で炭素化処理し、OMCを得た。生成物を触媒名XでX-OMCと表記する。また、KOHを用いてOMCを賦活処理した。処理後のOMCをX-OMC-Aと表記する。

初濃度40 mg/LのBPA溶液50 mlにOMCを0.01 g加えた。所定の時間でBPA溶液の濃度を測定し、吸着量を算出した。また、24時間後のBPA溶液の濃度を測定し、平衡吸着量を求めた。

### 2.3.3. 結果と考察

窒素吸脱着測定から評価した細孔特性をTable 6に示す。

賦活処理によって細孔容積および比表面積が増加することが確認された。また、賦活処理によってBPA吸着量が増加した (Fig. 26)。また、すべての吸着挙動が擬二次反応モデル ( $t/q_t = 1/K_2q_e^2 + t/q_e$ ;  $H=K_2q_e^2$ ) で相関できることがわかり、擬二次速度定数を算出した。HCl-OMCおよびCH<sub>3</sub>COOH-OMCは、賦活後に平衡吸着量 $q_e$ は増加するものの、吸着速度 $H$ は低下した。一方、NH<sub>3</sub>-OMCは賦活することによって $q_e$ と $H$ の両方が増加することがわかった。HCl-OMCおよびCH<sub>3</sub>COOH-OMCは、賦活後にメソ構造が一部崩壊したことが確認

Table 6. OMCの細孔特性と擬二次パラメータ

	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$D_{\text{BJH}}$ [nm]	$V$ [cc g <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$H$ [mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
MCM-41 <sup>a</sup>	1030	2.5	0.98	1.86	0.116
PAC <sup>b</sup>	1780	—	1.59	88.2	7.00
CMK-3 <sup>c</sup>	920	4.9	1.48	186	15.9
HCl-OMC	570	6.2	0.44	97.2	13.2
HCl-OMC-A	1270	2.4	0.67	159	11.1
CH <sub>3</sub> COOH-OMC	530	5.5	0.33	115	84.6
CH <sub>3</sub> COOH-OMC-A	1770	2.4	0.80	185	54.8
NH <sub>3</sub> -OMC	510	4.8	0.29	89.6	63.4
NH <sub>3</sub> -OMC-A	1660	4.8	0.82	190	152

<sup>a</sup>MCM-41 : mesoporous silica<sup>1)</sup>, <sup>b</sup>PAC : Powder activated carbon (KB-B, Norit)<sup>1)</sup>, <sup>c</sup>CMK-3 : mesoporous carbon prepared using mesoporous silica<sup>2)</sup>

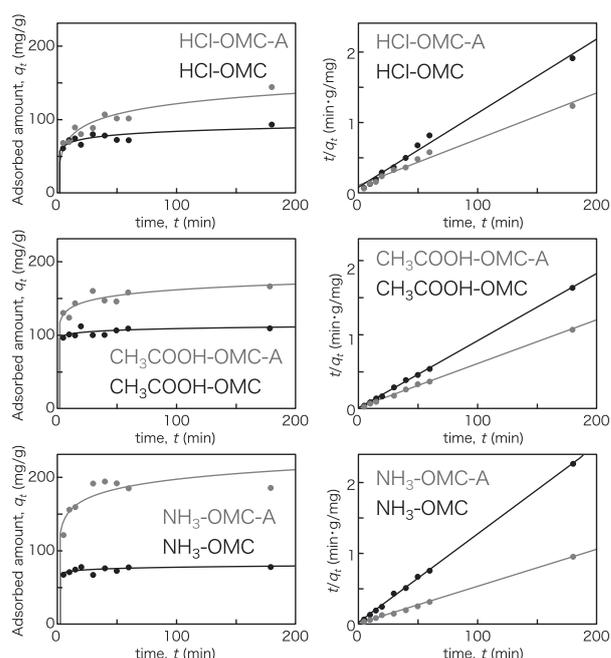


Fig. 26. OMCによるBPAの吸着と擬二次プロット

\*8 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

\*9 国立研究開発法人 産業技術総合研究所主任研究員 博士 (工学)

された。一方、NH<sub>3</sub>-OMCは賦活後もメソ構造が保持されており、また他の2サンプルに比べて粒子径が均一かつ小さいことが $q_e$ と $H$ の両方の増加をもたらしたと考えられる。

OMC-Aと市販活性炭PAC<sup>10)</sup>の比表面積には大きな差はないものの、PACに比べてOMC-AのBPA吸着容量は2倍以上であり、BPA吸着におけるOMCのメソ孔性構造の優位性が示された。メソポーラスシリカを鋳型として調製されたメソポーラスカーボンCMK-31<sup>11)</sup>(OMCの反転構造をもつ)とOMC-Aは同程度のBPA吸着容量を示した。一方、吸着速度ではCMK-3に対してOMC-Aが大きく上回り、吸着速度に対するメソ構造の制御の重要性が示された。

### 3. 希薄水溶液中の有価物の分離・回収に関する研究

#### 3.1. Mg-Ca-Al系複合水酸化物の有害陰イオン除去への適用

村山憲弘<sup>\*10</sup>、芝田隼次<sup>\*11</sup>

##### 3.1.1. はじめに

無機陰イオン交換体の一つとして、層状複水酸化物(LDH)が知られている。LDHとは二価と三価の金属イオンから構成される複合水酸化物であり、一般式は $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^n)_{x/n} \cdot nH_2O]^{x-}$ と表される。M<sup>2+</sup>、M<sup>3+</sup>は、それぞれ二価、三価の金属イオン、A<sup>n</sup>はn価の陰イオンである。二価金属イオンとしてCa<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>が共存するMg-Ca-Al系複合水酸化物が水溶液中の有害陰イオン種の除去能を高める効果があることがわかっている。しかし、二価金属イオンの混合効果に関する定量的なデータやその機構解明は十分ではない。

本研究では、Mg-Ca-Al系複合水酸化物を用いて、水溶液中のBの除去に及ぼすCa<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>の混合効果やLDHの層間陰イオン種の影響を調べた。

##### 3.1.2. 実験方法

二価と三価の金属イオンの総モル比(M<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>)を2.5で一定にして、Ca<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>のモル比が1:1である0.25 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0.25 M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0.2 M Al<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の混合溶液を調製した。攪拌下にある1.0 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 250 cm<sup>3</sup>に、この混合溶液500 cm<sup>3</sup>を滴下した。同時に、NaOHを加えて溶液pH(合成pH)を10~13で一定に保った。生成物を24 h攪拌熟成した。343 Kで乾燥、粉碎してNO<sub>3</sub>型LDHを得た。

Bを10 mg/dm<sup>3</sup>含む水溶液を調製した。固液比0.1 g :

20 cm<sup>3</sup>とし、縦型振盪機を用いて5 h振盪した。固液分離後、残留B濃度を測定してBの除去率を算出した。

#### 3.1.3. 実験結果および考察

種々の合成pHで得た生成物のXRDパターンをFig. 27に示す。合成pH10の生成物には、Hydrotalcite (Mg-Al系LDH、以下HT)とAl(OH)<sub>3</sub>のピークが確認された。合成pH12の場合、HTとHydrocalumite (Ca-Al系LDH、以下HC)の生成が確認された。

共沈法によるLDH合成時のMg、Ca、Alの沈殿率をTable 7に示す。合成pHによらず、Mg<sup>2+</sup>とAl<sup>3+</sup>は水酸化物として全量沈殿している。pH10、11でのCa<sup>2+</sup>の沈殿

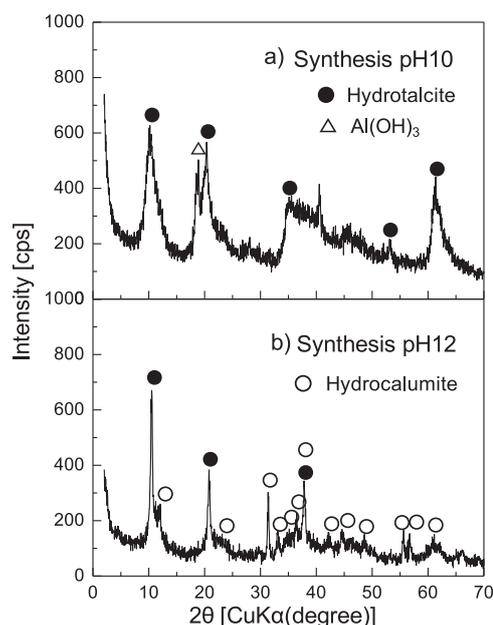


Fig. 27. XRD pattern of reaction products

率はそれぞれ47、53%である。一方、pH12、13ではCa<sup>2+</sup>の沈殿率は87、95%に達している。このような金属イオンの共沈挙動は、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>の水酸化物の溶解度に対応して発現している。LDHは、二価と三価の金属イオンの比M<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>として、2~4をとり得るとされている。合成pH10、11の時は、(Mg+Ca)/Alの値が2よりも小さい。Ca<sup>2+</sup>とMg<sup>2+</sup>の総量がAl<sup>3+</sup>に対して不足するために、HTとともにAl(OH)<sub>3</sub>が副生したと推定される。pH12、13の場合、Ca<sup>2+</sup>の共沈割合の向上に伴っ

Table 7. Precipitation and molar ratio of metal ions

	Metal ion	Synthesis pH			
		pH10	pH11	pH12	pH13
Precipitation [%]	Mg	100	100	100	100
	Ca	47	53	87	95
	Al	100	100	100	100
Molar ratio [-]	(Mg+Ca)/Al	1.8	1.9	2.3	2.4

\*10 環境都市工学部准教授 博士(工学)

\*11 関西大学名誉教授 工学博士

て (Mg+Ca) /Alは2~4の範囲にあるために、HT、HCが共に生成したと考えられる。

B除去試験の結果をFig. 28に示す。Ca-Mg-Al系LDHは、pH10で得たHTとAl(OH)<sub>3</sub>を主成分とするものである。層間陰イオン種 (Cl<sup>-</sup>型(a)-(c)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>型(d)-(f))ごとに着目すると、Mg-Ca-Al系の(c)と(f)がそれぞれ最大のB除去能を示した。三金属系を適用する効果が認められる。(f)のB除去率は93、96%であり、表中で最大値を示した。一方、(d)のMg-Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> LDH(二金属系)も(f)と同等の除去能が発揮できる。Mg-Al系、Ca-Mg-Al系LDHに比べてCa-Al系LDHのB除去能は極めて低い。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>型LDHの場合、B除去に伴って放出されるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が排水規制上の問題となる。例えば、Cl<sup>-</sup>型LDHに三金属系 (Fig. 2(c)) を適用し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>型に匹敵する除去能を得ることは工業上興味深いと思われる。

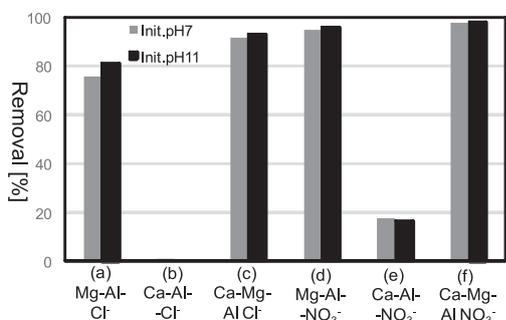


Fig. 28. B removal with various LDHs

### 3.2. 希薄水溶液中のレアメタル回収に関する研究

三宅義和\*<sup>12</sup>

#### 3.2.1. 緒言

本プロジェクトで、我々はチオール基で表面修飾した球状メソポーラスシリカ粒子および市販の球状キレート吸着剤 (CR11) を用いて、水溶液中の各種レアメタルの吸着速度過程を、攪拌槽および吸着カラムを用いて測定して、検討を行ってきた。

本研究の大きな成果は、吸着速度過程を表す擬二次反応モデルに一つの物理的解釈を与えることが出来た<sup>12)</sup>。この考えを、ヘンリー型の吸着等温線が成立する系に適用して、吸着カラムの破過曲線を算出する方法を確立した。

本年度は、非線形のLangmuir型吸着等温線が成立する系での破過曲線の算出法を確立して、単成分系での実験系に適用した。

#### 3.2.2. Langmuir型吸着等温線系での吸着速度

球状の吸着剤中の吸着質の物質移動過程を表すモデルとして、次のモデルを考える。吸着材料を球状粒子 (半径R<sub>p</sub>) として、吸着粒子細孔内での成分Iの拡散過程を表す、次式の球座標系での拡散方程式を考える。

$$\rho_p \frac{\partial q_I(r,t)}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 C_{PI}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{PI}(r,t)}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで、C<sub>PI</sub>は細孔内でのI成分の溶質濃度を示し、粒子内の動径方向 (球の中心からの距離) の位置rと時間tのみの関数と仮定する。つまり、極座標には依存しないと仮定している。

この偏微分方程式を解くためには、吸着剤粒子内のある位置において、吸着量q<sub>I</sub>とその場所での細孔内濃度C<sub>PI</sub>の関係が必要で、(1)式は次式となる。

$$\rho_p \left( \frac{\partial q_I}{\partial C_{PI}} \right) \left( \frac{\partial C_{PI}}{\partial t} \right) = D_p \left( \frac{\partial^2 C_{PI}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{PI}(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2)$$

平衡関係として一成分系でのLangmuirの(3)式が成立するとき、

$$q_I = \frac{q_I^\infty K_{LI} C_{PI}}{1 + K_{LI} C_{PI}} \quad \therefore \left( \frac{\partial q_I}{\partial C_{PI}} \right) = \frac{q_I^\infty K_{LI}}{(1 + K_{LI} C_{PI})^2} \quad (3)$$

動径方向の拡散方程式 (2)式は、(4)式となる。

$$\rho_p \frac{q_I^\infty K_{LI}}{(1 + K_{LI} C_{PI})^2} \left( \frac{\partial C_{PI}}{\partial t} \right) = D_p \left( \frac{\partial^2 C_{PI}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{PI}(r,t)}{\partial r} \right) \quad (4)$$

この方程式を(5)式の関係式を用いて無次元化すると、(6)式が得られる。

$$x(R, \tau) = \frac{C_{PI}(R, \tau)}{C_{I0}(r=R_p)}; R = \frac{r}{R_p}; \tau = \left( \frac{t D_p}{R_p^2} \right); K_I = \rho_p K_{LI} q_I^\infty \quad (5)$$

$$\frac{K_I}{(1 + K_{LI} C_{I0} x(R, \tau))^2} \left( \frac{\partial x(R, \tau)}{\partial \tau} \right) = \left( \frac{\partial^2 x(R, \tau)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial x(R, \tau)}{\partial R} \right) \quad (6)$$

この方程式の数値計算によって、吸着剤中の動径方向の濃度分布が計算でき、次式により吸着剤中の無次元化した平均吸着量を計算する。

$$\overline{Q_I}(\tau) = 3 \int_0^1 R^2 q_I(R, \tau) dR / q_{SI} \quad (7)$$

ここで、

$$q_I(R, \tau) = \frac{q_I^\infty K_{LI} C_{I0} x(R, \tau)}{1 + K_{LI} C_{I0} x(R, \tau)}; q_{SI} = \frac{q_I^\infty K_{LI} C_{I0}}{1 + K_{LI} C_{I0}}$$

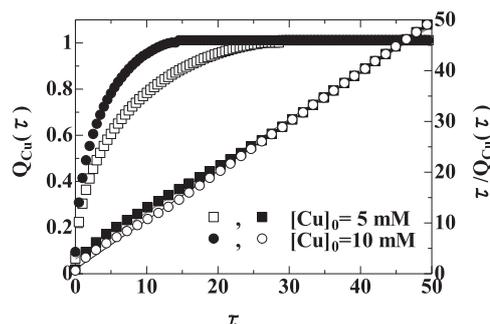


Fig. 29. 平均吸着量の無次元時間τ依存

\*12 環境都市工学部教授 工学博士

銅イオンの場合の平均吸着量の時間変化を計算すると、Fig. 29 のようになった。この式で計算される平均吸着量  $\overline{Q_I(\tau)}$  と無次元時間  $\tau$  は (8) 式の擬二次モデルで相関することが出来た。

$$\frac{\tau}{\overline{Q_I(\tau)}} = a_0 + a_1\tau \quad (8)$$

### 3.2.3. 擬二次モデルでの破過曲線

吸着剤を充填したカラムでの破過曲線は、(9) 式の基礎方程式で得られる。

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = -u \frac{\partial C_I}{\partial z} - \left( \frac{\rho_b}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q_I}{\partial t} \quad (9)$$

この基礎式は、(10) 式の無次元量を用いると (11) 式となる。この基礎方程式の初期および境界条件は、それぞれ (12a,b) 式で与えられる。

$$X_I = \frac{C_I}{C_{I0}}; \tau = \left( \frac{u}{L} \right) t; Z = \frac{z}{L}; \overline{Q_I} = \frac{q_I}{q_{SI}} \quad (10)$$

$$\frac{\partial X_I}{\partial t} = - \left( \frac{u}{L} \right) \frac{\partial X_I}{\partial Z} - \left( \frac{u \rho_b (1-\varepsilon) q_{SI}}{\varepsilon L C_{I0}} \right) \frac{\partial \overline{Q_I}}{\partial \tau} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} I.C.; X_I(Z, 0) = 0, \overline{Q_I}(Z, 0) = 0 \\ B.C.; X_I(0, \tau) = 1, \frac{\partial X_I(1, \tau)}{\partial Z} = 0 \end{aligned} \quad (12a, b)$$

(9) 式中の右辺第二項は、吸着速度過程が擬二次反応モデルで相関されるときは、(11) 式の右辺第 2 項は (13) 及び (14) 式で表される。

$$\frac{\partial \overline{Q_I}}{\partial \tau} = \frac{a_0}{(a_0 + a_1\tau)^2} \quad (13)$$

$$\frac{\partial \overline{Q_I}}{\partial \tau} = \frac{a_0}{\left( a_0 + a_1 \frac{D_p}{R_p^2} t \right)^2} \quad (14)$$

これらの基礎式を用いて、破過曲線を計算した。

Fig. 30、Fig. 31 にキレート吸着剤 CR-11 による銅イオンおよび亜鉛イオン系での破過曲線の実験値と計算値の比較を示している。この方法により、ほぼ破過曲線を相関することが出来た。

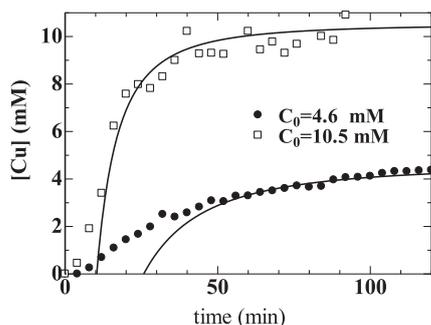


Fig. 30. 銅イオン系での破過曲線

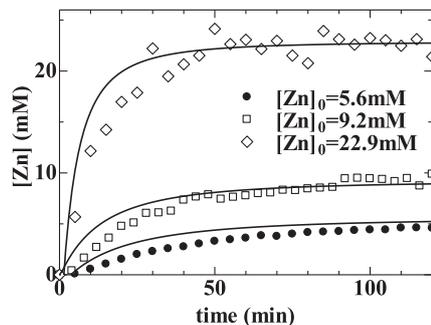


Fig. 31. 亜鉛イオン系での破過曲線

### 3.2.4. 結言

Langmuir 型吸着等温線系での球状粒子内の拡散過程を数値計算し、得られた吸着速度は擬二次反応モデルで相関することが出来た。また、キレート樹脂 CR-11 による Cu(II) および Zn(II) の破過曲線をほぼ相関することが出来た。今後は、2 成分系での破過曲線の相関を行う予定である。

### 3.3. 磁気分離による希薄水溶液中の有価金属イオンの分離・回収技術に関する研究

木下卓也\*<sup>13</sup>、岡田芳樹

#### 3.3.1. 緒言

工業廃液に含まれる重金属イオンの分離回収は環境汚染防止および再資源化の観点から非常に重要である。廃水溶液からの金属イオン分離回収技術についてこれまでに多くの研究が行われてきたが、近年、磁場により迅速に分離が可能な磁気分離法が注目されている。この方法では、磁性体と吸着剤を複合化した粒子が分離担体として用いられる。磁性体としては、安価で飽和磁化が高い酸化鉄 (マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、マグヘマイト  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) が一般的に使われるが、脱着過程の強酸下では、酸化鉄のままでは溶解してしまう。我々は表面をシリカコーティングした酸化鉄/シリカ複合粒子を磁性体として用いて、これを吸着剤と複合化した磁気分離担体の開発を行っている。本研究では、磁性体と粉碎キレート樹脂の分散液を噴霧乾燥することで担体粒子を合成し、金属イオンの吸着特性について検討した。

#### 3.3.2. 実験方法

##### (1) 磁気分離担体粒子の合成

はじめに、磁性体となる酸化鉄ナノ粒子を共沈法により合成した。FeCl<sub>2</sub> と FeCl<sub>3</sub> をモル比 1 : 2 で純水に溶解し、80 °C で NH<sub>3</sub> 水溶液を添加することで酸化鉄を共沈析出させた。次に、Stöber 法により酸化鉄表面にシリカをコーティングした。酸化鉄粒子を洗浄乾燥し、エタノー

\*13 環境都市工学部准教授 博士 (工学)

ルに分散させ、純水、 $\text{NH}_3$ 水溶液、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を加えて、粒子表面にシリカを析出させた。最後に、噴霧乾燥法により磁性粒子と吸着剤を複合化した。酸化鉄/シリカ複合粒子を洗浄乾燥し、粉碎キレート樹脂 (アンバーライトIRC-748) とともに純水に分散させた液を二流体ノズルにより噴霧し、 $250^\circ\text{C}$  で加熱した反応管内で乾燥した。

## (2) 金属イオンの吸脱着

合成担体粒子への金属イオンの吸着特性を検討するため、モデルイオンとして $\text{Cu}^{2+}$ を用いた吸着試験を行った。粒子を  $3\text{ mol/L}$  の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に投入し、3時間攪拌した後、永久磁石によって粒子を磁気分離し、上澄み液に残留した $\text{Cu}^{2+}$ 濃度から粒子への吸着量を算出した。粒子を純水で洗浄した後、 $0.2\text{ mol/L}$  の $\text{HCl}$ 水溶液を加え、粒子から脱着した $\text{Cu}^{2+}$ 量を測定した。以上の操作を5回繰り返し、繰り返し吸脱着特性を評価した。

### 3.3.3. 結果と考察

#### (1) 酸化鉄/シリカ複合粒子

Fig. 32 に酸化鉄/シリカ複合粒子のTEM像を示す。コントラストの高い $10\text{ nm}$ 程度の酸化鉄粒子が、コントラストの低いシリカ層に覆われている。Fig. 33 に酸化鉄粒子および酸化鉄/シリカ複合粒子の磁化曲線を示す。両方ともに、ヒステリシスを示さない、つまり、磁場が0のときに磁化も0となる超常磁性の性質を示した。この磁気特性は、磁気分離の際、磁場を取り去った後に磁

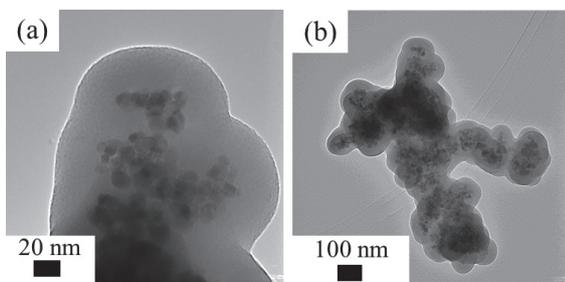


Fig. 32. 酸化鉄/シリカ複合粒子のTEM像

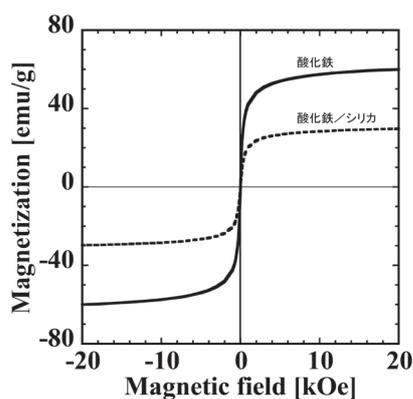


Fig. 33. 合成粒子の磁化曲線

気凝集が生じず液中で再分散が可能であることを表している。酸化鉄/シリカ複合粒子の磁化は、酸化鉄粒子の磁化の半分程度であるが、これは非磁性のシリカが粒子質量当たりに半分程度含まれることを示している。

#### (2) 磁気分離担体粒子

Fig. 34 に原料として用いた粉碎キレート樹脂(a)と噴霧乾燥法により合成した磁気分離担体粒子(b)(c)のSEM像を示す。磁気分離担体にはキレート樹脂表面に酸化鉄/シリカ複合粒子が担持されていると考えられる。Fig. 35 に吸脱着試験を5回繰り返したときの $\text{Cu}^{2+}$ の吸着量と脱着量を示す。1回目の吸脱着よりも吸着量は25%、脱着量は22%減少したが、2~5回目はいずれもほぼ一定の値となった。これは、1回目の吸脱着によりキレート粒子からの酸化鉄/シリカ複合粒子の脱離が起こったが、2~5回目ですらなる脱離が起こらなかったためと考えられる。

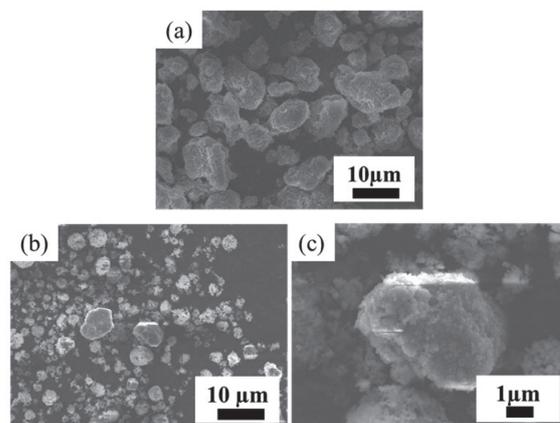


Fig. 34. 粉碎キレート樹脂(a)および合成担体粒子(b)(c)のSEM像

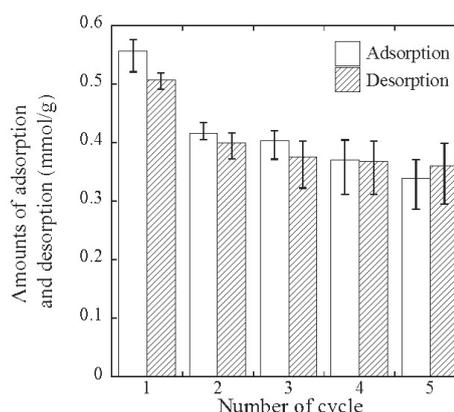


Fig. 35. 繰り返し吸脱着試験結果

#### 3.3.4. 結言

磁気で分離可能な金属イオン吸着担体を開発した。繰り返しの金属イオン吸着特性から、担体内で磁性体と吸着体との解離が推測され、この間の結合を強固にするための検討を今後引き続き行う必要がある。

## 謝辞

本研究は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成24年度～平成28年度）」によって実施されたものである。本研究を遂行するにあたり株式会社ユニチカにご協力を頂いた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- 1) E. Passaglia, D. Pongiluppi, R. Rinaldi, Merlinoite, a new mineral of the zeolite group, *N. Jb. Miner. Mh.*, 355-364 (1977).
- 2) J. Huang, Y. Cao, Z. Deng, H. Tong, Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment, *J. Solid State Chem.*, 184, 712-719 (2011).
- 3) 環境省令第21号（2001年6月13日）.
- 4) A. Iizuka *et al.*, *Chem. Eng.*, 59, 73(2014).
- 5) 小林慎太郎, 関西大学卒業論文（2015）.
- 6) S. Porada *et al.*, *J. Prog. Mater. Sci.*, 58, 1338-1442(2013).
- 7) M. A. Anderson *et al.*, *Electrochimica Acta*, 55, 3845-3856 (2010).
- 8) X. Huang *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 171, 827-832 (2009).
- 9) N. A. S. Amin *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 158, 520-527 (2010).
- 10) Y. -H. Kim *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 138, 184-190 (2011).
- 11) Q. Sui *et al.*, *J. Environ. Sci.* 23, 177-182 (2011).
- 12) Y. Miyake *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 218, 350-357 (2013).

希薄水溶液中の有価物・有害物質の除去を通じた  
水環境技術開発拠点の形成  
平成28年度 研究成果一覧表

論文

- (1) 土田光, 程冉冉, 中川清晴, 小田廣和, 有機系電解液におけるカーボンゲル(CG)のキャパシタ電極性能および長期充放電特性の評価, 化学工学論文集, 43(1), 45-49 (2017).
- (2) 加藤圭, 由良卓也, 中川清晴, 小田廣和, 電解酸化法を用いた活性炭の表面官能基の生成, 炭素, 273, 96-100 (2016).
- (3) H. Suzuki, S. Yamagiwa, S. Araki, H. Yamamoto, Effects of Advanced Oxidation Processes on the Decomposition Properties of Organic Compounds with Different Molecular Structures in Water, Journal of Water Resource and Protection, 8, 823-834 (2016).
- (4) S. Araki, D. Gondo, S. Imasaka, H. Yamamoto, Permeation properties of organic compounds from aqueous solutions through hydrophobic silica membranes with different functional groups by pervaporation, Journal of Membrane Science, 514, 458-466 (2016).
- (5) 村山憲弘, 森山佳, 芝田隼次, 宇田川悦郎, 鉄鋼スラグを原料に用いる層状複水酸化物の製造プロセスについて, 環境資源工学, 63(4), 印刷中 (2016).
- (6) 木下卓也, 山内雄平, 石井俊充, 足立元明, 金属イオンの磁気回収を目的とした超常磁性キレート樹脂複合粒子の噴霧乾燥法による合成, エアロゾル研究, 31(2), 121-129 (2016).

国際学会

- (1) P. Weerachawanasak, Y. Kakutani, A. Sako, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Adsorption of Cs<sup>+</sup> from aqueous solutions using Na<sup>-</sup> and H-type titanate nanotube adsorbents, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Italy (2016).
- (2) Y. Kakutani, W. Patcharaporn, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Ion-exchange of Cs<sup>+</sup> with Merlinoite zeolite, 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry, Italy (2016).
- (3) Z. Cheng, H. Oda, K. Nakagawa, Enhancing the Electrochemical Performance of Electric Double-Layer Capacitors by Applying Mesoporous Carbon Gel RFCX to the Electrode, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016, #1081, USA (2016).
- (4) K. Koyama, H. Oda, K. Nakagawa, T. Ando, Development of Low-Temperature Methane Gas Sensors By Using Cup-Stacked Carbon Nanofilament-Supported Pd Catalyst, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016, #1083, USA (2016).
- (5) A. Shimizu, H. Oda, K. Nakagawa, Development of the Negative Electrode Using Coin-Stacked CNF for Li Ion Battery, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016, #1084, USA (2016)
- (6) A. Okabe, D. Gondo, A. Ogawa, Y. Hasegawa, K. Sato, S. Araki, H. Yamamoto, Development of high-performance hydrophobic silica membranes on alumina hollow fibers for pervaporation, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, PO2-060, Nara, Japan (2016).
- (7) S. Tanaka, K. Nishimura, N. Nakatani, Y. Miyake, Ordered Mesoporous Carbon Membranes Prepared by Soft-Templating Method, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, PO4-042, Nara, Japan (2016).
- (8) S. Tanaka, K. Okubo, Seeding-free aqueous synthesis of metal organic framework ZIF-8 membranes, The 7th International Zeolite Membrane Meeting, PP21, China (2016).
- (9) Y. Fujita, N. Murayama, J. Shibata, Adsorption Removal of Boron in Dilute Aqueous Solution Using Magnesium Type Anion Removal Agents, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-8, Korea (2016).
- (10) M. Hirao, N. Murayama, J. Shibata, Removal of fluorine from dilute aqueous solution with various Ca-Al type

adsorbents, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-9, Korea (2016).

- (11) Y. Okuda, N. Murayama, J. Shibata, Column Adsorption of Cr(VI) with Anion Removal Agent Synthesized from Steelmaking Slag, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, G-12, Korea (2016).
- (12) J. Shibata, N. Murayama, Solvent extraction of scandium from dilute aqueous solution, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, I-4, Korea (2016).
- (13) N. Ninomiya, N. Murayama, J. Shibata, Preparation of silicon-containing hydroxyapatite and its application to environmental purification, Chemeca 2016 Conference, 3405162, Australia (2016).

## 国内学会

- (1) 中谷直樹, 中川清晴, 酸化黒鉛電極が二次電池用電荷担体にCa<sup>2+</sup>を用いた際のSEI生成反応に及ぼす影響, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P4-72, 神奈川 (2017).
- (2) 穂田貴士, 中川清晴, 希薄溶液中での電気二重層形成に対するマリモノカーボン電極の細孔構造の影響, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P4-74, 神奈川 (2017).
- (3) P. Weerachawanasak, Y. Kakutani, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, Adsorption of Cs from aqueous solutions by titanate nanotubes, 第9回触媒表面化学研究発表会, 15, 大阪 (2016).
- (4) 中田慎吾, 角谷祐樹, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, アルミノシリケートを用いたCs<sup>+</sup>のイオン交換, 第9回触媒表面化学研究発表会, 25, 大阪 (2016).
- (5) 角谷祐樹, 佐野誠, 鈴木俊光, 三宅孝典, Merlinoiteを用いたCs<sup>+</sup>のイオン交換, 第5回JACI/GSCシンポジウム, C-60, 兵庫 (2016).
- (6) 清川貴康, 前田雄亮, 池永直樹, 層状複水酸化物を用いる工業廃水からのフッ素およびホウ素の吸着除去, 日本化学会第97春季年会, 1A5-43, 神奈川 (2017).
- (7) 神山研太, 小田廣和, 中川清晴, 安藤寿浩, カップ積層カーボンナノフィラメントの合成およびメタンの低温燃焼触媒への応用, 第26回日本MRS年次大会, C1-P21-008, 神奈川 (2016).
- (8) 清水章弘, 小田廣和, 中川清晴, 安藤寿浩, コイン積層構造CNFを用いたリチウムイオン電池用負極の開発, 第26回日本MRS年次大会, C1-P21-009, 神奈川 (2016).
- (9) 程冉冉, 小田廣和, 中川清晴, メソ孔性カーボンゲル電極への応用による電気二重層キャパシタ性能, 第43回炭素材料学会年会, PI10, 千葉 (2016).
- (10) 中谷直樹, 中川清晴, 小田廣和, 黒鉛電極の層間距離が二次電池用電荷担体としてのCa<sup>2+</sup>の挿入脱離に与える影響, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 13P-P5-60, 新潟 (2016).
- (11) 程冉冉, 小田廣和, 中川清晴, メソ孔性ナノ炭素材料ナノカーボンゲルの作製と電気二重層キャパシタ電極への応用, ナノファイバー学会第7回年次大会, 京都 (2016).
- (12) 宮下凌, 三宅義和, 田中俊輔, 亜鉛/イミダゾール非晶性錯体の噴霧乾燥合成とその結晶化, 化学工学会第48回秋季大会, T116, 徳島 (2016).
- (13) 藤田裕気, 村山憲弘, 芝田隼次, Mg系無機化合物による希薄水溶液中のホウ素の吸着挙動とその温度特性, 平成28年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, PY-25, 岩手 (2016).
- (14) 平尾充, 村山憲弘, 芝田隼次, Ca-Al系吸着剤による希薄水溶液中からのフッ素の除去とその機構, 平成28年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, PY-26, 岩手 (2016).
- (15) 武智大輔, 村山憲弘, 合成シュベルトマナイトによるヒ素の吸・脱着特性に関する基礎研究, 平成28年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, PY-27, 岩手 (2016).
- (16) 奥田優也, 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグ由来陰イオン除去剤を充填した吸着カラムによるCr(VI)の除去, 化学工学会第48回秋季大会, IP210, 徳島 (2016).
- (17) 村山憲弘, 芝田隼次, 関西大学における分離工学研究 - 副産物を原料に用いるイオン交換体の合成と環境浄化への適用 -, 環境資源工学会第135回学術講演会, 講演3, 東京 (2016).
- (18) 奥田優也, 村山憲弘, 芝田隼次, 鉄鋼スラグから合成されたイオン除去剤による有害陰イオン種の除去・固定化について, 環境資源工学会第135回学術講演会, 2, 東京 (2016).

- (19) 武智大輔, 村山憲弘, シュベルトマナイト合成におけるアルカリ添加法に関する考察, 環境資源工学会第135回学術講演会, 4, 東京 (2016).

### 紀要・総説・その他

- (1) 田中俊輔, ZIF-8の粒子径制御と膜形成, 膜, 41(4), 165-172 (2016).
- (2) 田中俊輔, 酸化亜鉛を基礎原料とするゼオライト型錯体の合成とその機能化, 触媒, 58(3), 135-138 (2016).
- (3) 田中俊輔, 水系合成法におけるZIF-8 MOFの形態制御と膜分離への展開, ゼオライト, 33(1-2), 1-11 (2016).