

バイオマス資源を活用した上水処理用吸着分離複合機能膜の創成

Development of bifunctional membrane for water purification and pollutant removal

福島工業高等専門学校 准教授 羽切 正英

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 研究計画

本研究では、可食性バイオマス資源を素材とし、限外ろ過能と溶態物質の吸着能、人体に対する安全性の機能をあわせ持つ吸着分離複合機能膜について、その作製方法と分離能、吸着能について検討することを目的とした。

飲用水は、すべての人間の生活に欠かせないものであり、水の安全性の確保は人間の健康を守るために極めて重要である。近年、原子力発電所事故など、日本の水の安全が脅かされかねない事態が頻発することで、水の安全に対する意識は年々高まってきている。また、国内外の地下水汚染も重要な問題であり、これらを効果的に解決する手段が望まれている。本研究では、架橋反応によりゲルを形成する可食性バイオマス由来の多糖類を主原料とし、成膜条件の制御により膜を多孔化し、その膜組成中に吸着活性点を多数導入することで、不溶態物質の分離と溶態物質の吸着を同時に達成する吸着分離複合機能膜を作製する。この複合機能膜は、飲用水処理に適用する際に安全性（可食性）が高いことに加え、バイオマス資源を有効に利用できる特徴をもつ。この膜の作製および分離吸着能の評価を行い、上水処理への適用性について検討することを計画した。地下水処理や上水処理において、膜分離や吸着材添加による有害物質の除去は必須の課題であり、これらについては国内外において広く研究されている。膜分離と吸着材による除去を連続的に行うことで対象の同時除去を達成する研究例(金ら, 工業用水, 1995)も報告されているが、単一の膜によって吸着と分離を同時に達成する例は少なくとも上水処理の分野の研究としては報告されていない。アルギン酸のゲル化はアルギン酸ナトリウム水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させることで得られるが、平滑な表面を要する膜の調製は困難であった。これについては共同研究者である加島が、湿潤状態で実用に供し得る強度を有するアルギン酸カルシウム膜を調製することに成功している(Kashima, Des. Wat. Treat., 2010)。また、アルギン酸ゲルへの吸着材の導入については、我々のグループによる報告例や、そのほかのグループによる報告例(Zouboulis, I&EC Research, 2002)が存在するが、多孔質膜に対して吸着材を導入した例、その分離および吸着作用についての研究については報告例がない。このため、本研究ではアルギン酸ゲルを素材とした吸着機能および分離機能を有する平滑膜の開発に取り組んだ。

2. 研究内容および研究手法の概略

アルギン酸のゲル化は、アルギン酸ナトリウム水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させることで得られるが、一般に平滑な表面を要する膜の調製は困難であった。しかし近年、加島らによって平滑膜の調製方法が確立された。このアルギン酸平滑膜はアルギン酸ナトリウム水溶液を恒温条件下で乾燥し、得られた乾燥体にカルシウムイオン等の多価イオンを含む水溶液を接触させることによって得られる。この平滑膜中に、テンプレートとなる水溶性有

機ポリマーと吸着材がドーブ可能な事、またその膜は吸着能を有する可能性を有する事がこれまでの研究で明らかとなっている。

この限外ろ過能と吸着能を有する膜には、活性炭、ゼオライト、プルシアンブルー、アパタイト等の導入が可能であることが明らかとなっている。これらの導入によって、例えば活性炭を導入した膜による多環芳香族分子や有機ハロゲン化合物の除去、プルシアンブルーやゼオライトを導入した膜によるセシウムイオンの除去、アパタイト導入膜による重金属やヒ素の除去などについて分離吸着能を有することが期待される。本研究においては、特に活性炭、プルシアンブルー等のアルギン酸ゲルへの導入およびそこでの吸着作用やイオン交換能の発現、および膜のろ過特性について検討した。第一に、予備的検討として吸着材を導入した球状ゲル体の吸着能および球状ゲル体のイオン交換能について検討を行った。具体的には、活性炭を添加し分散させたアルギン酸ナトリウム水溶液をカルシウムイオン存在下での液膜硬化法でゲル化させ、球状の活性炭含有アルギン酸ヒドロゲルを調製し、その有機色素吸着能について検討した。また、球状のアルギン酸ゲルの重金属イオン吸着能（イオン交換能）について併せて検討を行った。その後、活性炭およびプルシアンブルーを含有したアルギン酸膜を調製し、吸着特性ならびにろ過特性について検討を行った。

（実験調査によって得られた新しい知見）

1. 活性炭含有アルギン酸ヒドロゲルの有機色素吸着能

目的および検討内容 本研究ではアルギン酸ゲル膜に吸着材をドーブすることで膜に吸着能を付与することを目的としたが、吸着材をゲルに包埋された吸着材は、通常の状態と異なる吸着作用を示す可能性が考えられる。そこで予備的検討として活性炭を添加し分散させたアルギン酸ナトリウム水溶液をカルシウムイオン存在下での液膜硬化法でゲル化させ、球状の活性炭含有アルギン酸ヒドロゲルを調製し、その有機色素吸着能について検討した。

実験方法 1.0wt%アルギン酸ナトリウム水溶液に活性炭を0-10wt%添加した分散液を、10wt%塩化カルシウム水溶液に滴下することで活性炭含有アルギン酸カルシウムヒドロゲルを調製した。これらのゲルを13-500 mg/Lのメチレンブルー (MB) 水溶液に液/固比100の条件で添加し、吸着試験をおこなった。また、同様の条件で粉粒体状の活性炭を用いた吸着試験もおこなった。このとき用いた活性炭量は、活性炭含有ゲル(1%および10%)に含まれる活性炭量と同量とした。さらに、比較実験として、カチオン性色素であるメチルオレンジ (MO) について濃度条件150 mg/Lで、活性炭含有ゲル添加による吸着試験を行った。得られた結果について、Langmuir式等吸着モデル式に基づいた解析を行い、飽和吸着量を見積もった。

実験結果及び考察 活性炭含有ゲルを添加した初濃度50

mg/LのMB溶液の濃度変化についてFig. 1に示す。活性炭を含有したゲルを用いた実験において、MB濃度の減少が確認された。このことはゲルに包埋された場合も、活性炭がその吸着作用を維持していることを表している。一方で、アルギン酸ヒドロゲルもMBに対する吸着性を示した。MOを用いた際の吸着試験において、アルギン酸ヒドロゲルは吸着性を示さなかったことから、この吸着

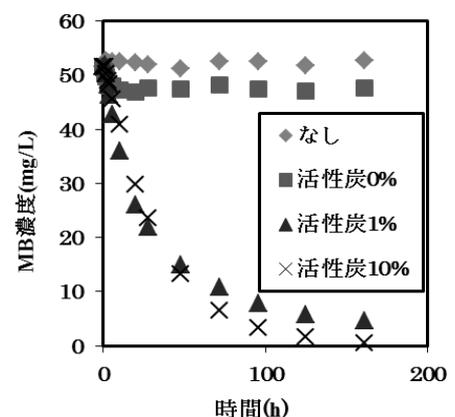


Fig. 1 メチレンブルーの濃度変化

作用は架橋イオンとのイオン交換に起因するものと考えられる。吸着等温線の解析を行った結果、1%、10%活性炭含有ゲルのMB飽和吸着量は、粉粒体状活性炭のMB飽和吸着量と同程度、あるいは若干高くなる傾向が得られた。このことは、活性炭の吸着能はゲルに包埋することにより損なわれていないこと、またアルギン酸ヒドロゲル自体も吸着に寄与していることを表している。

2. アルギン酸ゲルのCu²⁺イオン交換能およびポリエチレングリコール導入の影響

目的および検討内容 吸着材やイオン交換体をゲルに包埋しそこでのイオン交換能について検討を行う上で、基材となるゲル体のイオン交換能についても知見を得る必要があると考えられる。予備的検討としてアルギン酸ナトリウム水溶液をカルシウムイオン存在下での液膜硬化法でゲル化させることで得られた球状アルギン酸ヒドロゲルのイオン交換能について検討した。アルギン酸ゲルの平滑膜を調製する際に、テンプレートとなる水溶性有機ポリマーをドーピングすることで、限外ろ過能（あるいは条件によっては精密ろ過能）が変化することがこれまでの研究で明らかとなっている。このことから、水溶性ポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)を導入したゲル体のイオン交換特性についても合わせて検討を行った。

実験方法 カルシウム架橋アルギン酸ヒドロゲルは、液中硬化被膜法により調製した。平均分子量1000のPEGを0.5-10 mass%含む1.0 mass%アルギン酸ナトリウム水溶液を調製し、10 mass%塩化カルシウム水溶液中に一定速度で滴下しPEGを含有するヒドロゲルを調製した。同様にPEGを含有しないヒドロゲルについても調製した。また、洗浄前と洗浄後の各種ヒドロゲルを乾燥機に入れ150℃に保ち、乾燥質量を測定して乾燥減量率を算出した。各種ヒドロゲルを80℃の純水中で洗浄し10.0-100.0 mg・L⁻¹のCu²⁺イオンを含む溶液中に液/固比20として加えた。25℃、100 rpmで72時間振とうした。ゲル濾別後、溶液中のCu²⁺ およびCaイオンをICP-OESで定量しイオン交換量を検討した。

実験結果及び考察 PEGを1.0-10 mass%含むアルギン酸ナトリウム水溶液は、いずれも塩化カルシウム水溶液中でゲル球を形成した。このことから、水溶性高分子であるPEGが高い割合で含まれていてもゲルが形成可能

であることが分かった。150℃乾燥減量率は、PEGを含まないゲルにおいては洗浄前が91.3%、洗浄後が92.7%であり、洗浄によって1.4%上昇した。一方、PEGを10mass%含有するゲルは洗浄前が89.3%、洗浄後が92.0%と、PEGを含まないゲルに比べ約2倍の2.7%の上昇がみられた。このことから、洗浄することによってPEGが溶脱されたと考えられる。PEG濃度を0.5-5.0 mass%とした各ゲル球を10.0-100.0 mg・L⁻¹のCu²⁺イオンを含む溶液中で振とうした結果、Table 1に示すようにいずれのゲル球を用いた場合においてもCu²⁺イオン濃度の減少ならびにCaイオン濃度の増加がみられ、イオン交換が起こっていることが分かった。また、ゲルによるCu²⁺イオン交換容量はPEG導入量による影響を大きく受けないことも明らかとなった。

Table 1 Cu²⁺イオンの濃度変化

PEG 仕込量	Cu ²⁺ 初濃度 [mg・L ⁻¹]	Cu ²⁺ 平衡濃度 [mg・L ⁻¹]
0%	100	53.5±1.4
5.0%	100	58.8±2.8

3. 活性炭を含有したアルギン酸膜の調製とその吸着能および溶液透過特性

目的および検討内容 吸着材として活性炭を含有したアルギン酸膜を調製し、その吸着特性ならびに水系の溶液透過特性について検討を行った。また、水溶性ポリマーであるポリエチレングリコール(PEG)の導入や、活性炭の導入量が膜特性へ与える影響について検討した。

実験方法 1, 2, 5 wt%活性炭(粒子径 20 μm)、5.0 wt%PEG、1.0 wt%アルギン酸ナトリウムの混合水溶液2.0 g をポリプロピレン製の膜型に分注し、静置(25°C, 48h)した。得られた乾燥膜に0.1 mol \cdot L⁻¹ CaCl₂ 20mL を添加し、架橋させて平膜を得た。恒温槽で湯煎(60°C, 0.5h \times 2)し、膜中のPEG を除去した。PEG は数平均分子量1000のものを用いた。100-500 mg \cdot L⁻¹のMB水溶液50 mL に調製した膜を浸漬させ、25°Cで等温吸着試験を行った。溶液の濃度と膜への吸着量を算出し、Langmuir の吸着等温式を用いて飽和吸着量 q_s [mol/g_{membr.}]を求めた。メンブレンホルダーに膜を設置し、マグネチックポンプを用いて $\Delta P=35$ kPa で加圧し、10 mg \cdot L⁻¹MB水溶液を透過させた。透過液を経時的に採取し、濃度を測定した。

実験結果及び考察 Fig. 2に、回分式振とう吸着試験におけるMBの飽和吸着量に対する膜に包埋されている活性炭の質量割合(F_{AC})の影響を示す。飽和吸着量は $F_{AC}=0.67$ の膜で最大に達し、活性炭の包埋量が最も多い0.83の膜では減少した。活性炭微粒子が膜内に高密度に充填された結果、MB分子と接触できない領域が生じ、飽和吸着量が低下したと考えられる。活性炭の包埋量には最適条件が存在することを明らかにした。Fig. 3に膜透過装置を用いた連続式吸着試験における破過曲線を示す。 $F_{AC}=0.50$ の膜では4h で破過が開始したのに対して、0.67の膜では16hまで99.5%以上の阻止率を維持した。このとき、2種の膜で透過流束は概ね一致していたことから、MBの吸着除去には $F_{AC}=0.67$ の膜が有効である。また、両条件の膜において、破過直後に供給液濃度まで達することはなく、分子ふるい機能との協働作用によって、高効率な分離プロセスの構築が期待できる。このほか、プルシアンブルーを包埋した膜のセシウムイオン除去能についても検討を行い、回分式、連続式吸着試験の双方においてセシウムイオンの除去が確認された。

4. まとめ

活性炭を含有した球状アルギン酸ゲルの有機色素吸着能について検討を行った結果、アルギン酸で包埋することによって活性炭の有機色素に対する吸着能が大きく損なわれることが明らかとなった。また、アルギン酸ゲルも陽イオン性色素に対する吸着能を有していることが分かった。また、球状アルギン酸ゲルは重金属イオンに対するイオン交換能を有していること、そのイオン交換能は製膜時にテンプレートとして用いるPEGの添加による影響を受けず、アルギン酸の絶対量により規定されることが分かった。これらの結果から、吸着材およびテンプレートとしてのPEGを添加したアルギン酸膜は、十分な吸着能を有することが示唆され、実際に吸着材を包埋した膜状試料において溶液からの色素の除去が確認できた。今後はさらに膜状試料についての検討を進め、環境水や上水等の実試料に適用していきたい。

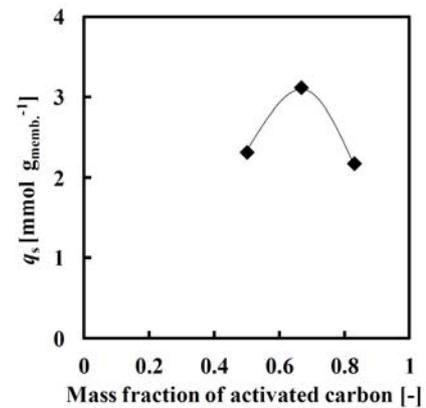


Fig. 2 回分吸着によるMB飽和吸着量

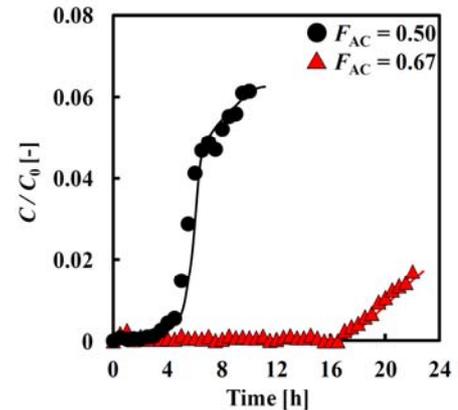


Fig. 3 連続吸着における破過曲線

(発 表 論 文)

1. アルギン酸カルシウムヒドロゲルへの低分子量ポリエチレングリコールの導入, 佐川 千尋, 薄葉なつみ, 加島 敬太, 羽切 正英, 第 1 回北関東磐越地区化学技術フォーラム講演要旨集, p.32 (2015/12/13).
2. 活性炭含有アルギン酸カルシウムヒドロゲルの調製とアニオン性色素の吸着速度, 薄葉なつみ, 佐川 千尋, 加島 敬太, 羽切 正英, 第 1 回北関東磐越地区化学技術フォーラム講演要旨集, p.33 (2015/12/13).
3. 活性炭含有アルギン酸カルシウムヒドロゲルのアニオン性色素吸着能, 薄葉 なつみ, 佐川 千尋, 加島 敬太, 羽切 正英, 第 21 回高専シンポジウム in 香川講演要旨集, Pa-047 (2016/1/23).
4. 低分子量ポリエチレングリコールの導入がアルギン酸カルシウムヒドロゲルの銅(II)イオン交換速度に及ぼす影響, 佐川 千尋, 薄葉 なつみ, 佐藤 潤, 加島 敬太, 羽切 正英, 第 21 回高専シンポジウム in 香川講演要旨集, Pa-048 (2016/1/23).
5. プルシアンブルーを安定に包埋したアルギン酸カルシウム膜の調製と透過性能の評価, 大澤 健人, 羽切 正英, 加島 敬太, 今井 正直, 第 18 回化学工学会学生発表会浜松大会講演要旨集, A106 (2016/3/5).
6. 活性炭を包埋したアルギン酸ゲル膜によるメチレンブルー吸着能の評価, 加島 敬太, 大澤 健人, 羽切 正英, 今井 正直, 化学工学会 第 81 年会講演要旨集, G216 (2016/3/14).