

学 位 論 文 題 名

Study on magnetic adsorbent with surface modification
and application to removal of hazardous materials

(表面修飾磁性吸着剤とその有害物質除去への適用に関する研究)

学位論文内容の要旨

有害物質によって汚染された水や土壌の処理法には、カラム処理法、凝集沈殿法、オゾン法、電気化学反応や触媒反応による分解・無害化、吸着除去法など種々の方法が用いられている。このうち、吸着剤を用いた方法はその他の処理法と比較して、単純な処理条件と設備、安価で迅速などの利点を有することから、広範な処理対象物質に適用されている。しかしながら、汚染物質を吸着後、ろ過、遠心分離、沈殿法などで吸着剤を分離・回収する必要がある。一方、磁性吸着剤は、磁性体の表面に吸着機能を付加させたものであり、吸着剤の性能と磁気分離による回収性を共に有する材料である。その優れた分離回収性は、工場の排水処理などにおける使用だけでなく、事故により河川や海洋へ流出した汚染物質の回収においても適用できる可能性を有している。さらに表面修飾や形状制御により、様々な汚染物質や処理環境に対応可能である。したがって、本研究では、環境汚染処理剤としての可能性を有する表面修飾磁性吸着剤を調製し、いくつかの芳香族化合物および放射性物質の除去に適用することを目的とした。

本論文は5章から構成され、第1章では研究の背景等を序論として述べた。

第2章では、疎水性磁性吸着剤と芳香族化合物の中でも比較的疎水性の低い化合物の吸着挙動について検討した。これは、疎水性の高い化合物の疎水性磁性体による吸着挙動に関する報告は多数あるが、比較的疎水性の低い化合物の疎水性磁性体への吸着挙動に関する報告は少ないことによる。磁性体であるマグネタイト(Fe_3O_4)粒子表面にアルキル鎖およびフェニル基を修飾した疎水性磁性吸着剤(SA-magおよびPh-mag)を作製し、吸着実験を行った。化合物が持つ $\log P_{ow}$ (オクタノール/水分配係数)値を基に、対象とする芳香族化合物を $1 < \log P_{ow} < 2$ 、 $2 < \log P_{ow} < 3$ 、 $3 < \log P_{ow}$ の3グループに分類し、それぞれの吸着挙動を調べた。その結果、グループ毎の吸着挙動は大きく異なり、 $\log P_{ow}$ 値が大きくなるとともに吸着量が増加する傾向を示した。 $\log P_{ow}$ が2以上の化合物の吸着挙動は、アルキル基とフェニル基の疎水性表面官能基の違いにほとんど依存しなかった。また、吸着等温線の形とLangmuirおよびFreundlichモデルを使った解析の結果から、このグループの化合物においては、

疎水相互作用による多層吸着が起きていることが示唆された。一方、 $1 < \log P_{ow} < 2$ に属する化合物のSA-magへの吸着量は、Ph-magと比較して著しく小さく、これらの化合物では、Ph-magのフェニル基と芳香族化合物の π 電子相互作用が吸着を支配していることが考えられる。これらのことから、およそ $\log P_{ow} = 2$ を境に、優位に作用する吸着メカニズムが変化することが明らかになり、 $\log P_{ow}$ 値が2以下の化合物の吸着においては、表面修飾官能基の選択が重要であることが示された。

第3章では、プルシアンブルー修飾マグネタイト(PB-mag)による水中のセシウムイオン(Cs^+)の吸着除去について研究を行った。プルシアンブルー(PB)は、優れたCs吸着剤として知られているが、結晶サイズが小さい時には分離・回収等の取扱いが困難である。マグネタイト表面をPBによって修飾することでCs吸着能を持つ磁性吸着剤を作製した。XRDとFTIRによる測定およびSEMとTEMによる観察結果から、PB-magは、マグネタイト表面での鉄イオンとフェロシアン化物イオンの反応によって形成されたPB結晶粒に覆われたコア・シェル構造を有していることが分かった。吸着実験の結果から、25℃、pH 5.5の条件において Cs^+ に対する最大吸着量 0.12 mmol g^{-1} が得られ、高塩濃度下においてもその Cs^+ 吸着能は維持された。磁気分離によってPB-magは短時間で回収可能であったことから、PB-magは選択性の高い Cs^+ 吸着能と優れた回収性を有する吸着剤であることが示された。

第4章では、第3章で作製したPB-magによって土壌からのCs除去の可能性について検討した。Cs除去実験は、粘土鉱物であるカオリナイトと実際の福島県の土壌を用いて調製した模擬土壌を用いて行った。PB-magは、カオリナイトからはほぼ100% Cs^+ を除去できたが、実際の土壌からの除去率は30%に満たなかった。土壌からのCs除去率が低い原因として、土壌からのPB-mag回収が不完全であることが挙げられ、PB-magは土壌粒子に吸着することで回収が妨げられていると考えられた。また、完全に有機物を除去した土壌からはPB-magを回収できたことから、土壌中の有機物が回収率低下の要因であることが特定され、PB-magによる土壌からのCs除去における問題点を明らかにすることができた。

以上の研究結果から、表面修飾磁性吸着剤は、修飾剤の選択により有機物にも無機物にも対応可能な吸着剤となり得るとともに、磁気分離による優れた回収性能を有する吸着剤であることを示すことができた。このような磁性吸着剤の特徴は水中からの汚染物質の除去だけでなく、土壌のような固体マトリックス中からの吸着剤の分離においてより大きな利点となり、事故を含む多様な汚染状況下での適用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	田 中 俊 逸
副 査	教 授	大 谷 文 章
	教 授	小 西 克 明
	准教授	神 谷 裕 一

学 位 論 文 題 名

Study on magnetic adsorbent with surface modification and application to removal of hazardous materials

(表面修飾磁性吸着剤とその有害物質除去への適用に関する研究)

本研究は、表面修飾磁性吸着剤の環境汚染処理剤としての可能性を評価するために、マグネタイト表面を疎水化したものと、セシウムイオン (Cs^+) に対する吸着性能を有するプルシアンブルーを表面に修飾したマグネタイトを調製し、いくつかの芳香族化合物および Cs^+ の水あるいは土壌からの除去への適用について検討したものである。

有害物質によって汚染された水や土壌の処理法には、カラム処理法、凝集沈殿法、オゾン法、電気化学反応や触媒反応による分解・無害化、吸着除去法など種々の方法が用いられている。このうち、吸着剤を用いた方法はその他の処理法と比較して、単純な処理条件と設備、安価で迅速などの利点を有することから、広範な処理対象物質に適用されている。しかしながら、汚染物質を吸着後、ろ過、遠心分離、沈殿法などで吸着剤を分離・回収する必要がある。一方、磁性吸着剤は、磁性体の表面に吸着機能を付加させたものであり、吸着剤の性能と磁気分離による回収性を共に有する材料である。その優れた分離回収性は、工場の排水処理などにおける使用だけでなく、事故により河川や海洋へ流出した汚染物質の回収においても適用できる可能性を有している。さらに表面修飾や形状制御により、様々な汚染物質や処理環境に対応可能であることから、本研究では、有機物質である芳香族化合物と無機イオンの Cs^+ の除去・回収を目的として研究を行っている。

本論文は5章から構成され、第1章では研究の背景等が序論として述べられている。

第2章では、疎水性磁性吸着剤と、芳香族化合物の中でも比較的疎水性の低い化合物の吸着挙動について検討している。これは、疎水性の高い化合物の疎水性磁性体による吸着挙動に関する報告は多数あるが、比較的疎水性の低い化合物の疎水性磁性体への吸着挙動に関する報告は少ないことによるものである。磁性体であるマグネタイト(Fe_3O_4)粒子表面にアルキル鎖およびフェニル基を修飾した疎水性磁性吸着剤(SA-magおよびPh-mag)を作製し、吸着実験を行っている。化合物が持つ $\log P_{ow}$ (オクタノール/水分配係数) 値を基に、対象とする芳香族化合物を $1 < \log P_{ow} < 2$ 、 $2 < \log P_{ow} < 3$ 、 $3 < \log P_{ow}$ の3グループに分類し、それぞれの吸着挙動を調べている。その結果、グループ毎の吸着挙動は、 $\log P_{ow}$ 値が大きくなるとともに吸着

量が増加する傾向を示すこと、 $\log P_{ow}$ が2以上の化合物の吸着挙動は、アルキル基とフェニル基の疎水性表面官能基の違いにほとんど依存しないことを明らかにしている。また、吸着等温線の形とLangmuirおよびFreundlichモデルを使った解析の結果から、このグループの化合物においては、疎水相互作用による多層吸着が起きていることを示唆している。一方、 $1 < \log P_{ow} < 2$ に属する化合物のSA-magへの吸着量は、Ph-magと比較して著しく小さく、これらの化合物では、Ph-magのフェニル基と芳香族化合物の π 電子相互作用が吸着を支配していることを実験的に明らかにしている。これらのことから、およそ $\log P_{ow}=2$ を境に、優位に作用する吸着メカニズムが変化することが明らかになり、 $\log P_{ow}$ 値が2以下の化合物の吸着においては、表面修飾官能基の選択が重要であるとの結論を得ている。

第3章では、プルシアンブルー修飾マグネタイト(PB-mag)による水中の Cs^+ の吸着除去について研究を行っている。プルシアンブルー(PB)は、優れた Cs^+ 吸着剤として知られているが、結晶サイズが小さい時には分離・回収等の取扱いが困難であることから、マグネタイト表面をPBによって修飾することで Cs^+ 吸着能を持つ磁性吸着剤を作製したものである。XRDとFTIRによる測定およびSEMとTEMによる観察結果から、PB-magは、マグネタイト表面での鉄イオンとフェロシアン化物イオンの反応によって形成されたPB結晶粒に覆われたコア・シェル構造を有していることを明らかにしている。また、吸着実験の結果から、25℃、pH 5.5の条件において Cs^+ に対する最大吸着量 0.12 mmol g^{-1} が得られ、高塩濃度下においてもその Cs^+ 吸着能は維持されていることを示している。磁気分離によってPB-magは短時間で回収可能であり、PB-magは選択性の高い Cs^+ 吸着能と優れた回収性を有する吸着剤であることを示すことに成功している。

第4章では、第3章で作製したPB-magによって土壌からの Cs^+ 除去の可能性について検討している。除去実験は、粘土鉱物であるカオリナイトと実際の福島県の土壌を用いて調製した模擬土壌を用いて行っている。その結果、PB-magは、カオリナイトからはほぼ100% Cs^+ を除去できたが、実際の土壌からの除去率は30%に満たなかった。土壌からの Cs^+ 除去率が低い原因として、申請者は土壌からの Cs^+ の溶出の不完全さと、土壌からのPB-magの回収が不完全であるとの予測の基に、それぞれの過程についてさらに詳しく検討している。土壌からの Cs^+ の溶出過程については、幾つかの溶出剤について検討し、シュウ酸溶液を用いる時、ほぼ完全な溶出が達成できることを見出している。また、PB-magの土壌からの回収過程については、加熱分解によって完全に有機物を除去した土壌からはPB-magを回収できることを示し、土壌中の有機物がPB-magを土壌粒子に吸着させ、回収率を低下させていることを明らかにしている。以上の研究結果から、表面修飾磁性吸着剤は、修飾剤の選択により有機物にも無機物にも対応可能な吸着剤となり得るとともに、磁気分離による優れた回収性能を有する吸着剤であるとの結論に達している。このような磁性吸着剤の特徴は水中からの汚染物質の除去だけでなく、土壌のような固体マトリックス中からの吸着剤の分離においてより大きな利点となり、事故を含む多様な汚染状況下での表面修飾磁性吸着剤の適用が期待される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。