



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Effective Separation of Diluted Pollutants Using Monolithic Microhoneycombs [an abstract of entire text]
Author(s)	吉田, 誠一郎
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12801号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68321
Type	doctoral thesis
File Information	Seichiro_Yoshida_Summary.pdf



学 位 論 文 内 容 の 要 約

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 吉田 誠一郎

学 位 論 文 題 名

Effective Separation of Diluted Pollutants Using Monolithic Microhoneycombs

（マイクロハニカム構造体を用いた希薄有害物質の高効率分離）

○ 第 1 章：緒言

吸着、イオン交換、吸収などに代表される各種分離技術は希薄な有害物質を分離するために、様々な分野で広く用いられている。これらの分離プロセスの効率化のために、材料やそのモルフォロジー、プロセス開発などがさかんに行われている。分離技術をプロセスの観点から整理した場合には、回分式のかくはん層や流通式の固定層・流動層などの形態が考えられるが、多くの場合工業的には流通式の固定層が用いられる。また、固定層で用いられる分離材料のモルフォロジーとしては、粒子やファイバー、モノリスなどが考えられるが、成型性などを考えた場合、多くの場合は粒子が用いられる。これら材料の分離能を向上させる手段として、活性点までのアクセス距離（拡散距離）を短縮する事が考えられる。粒子状の材料においては、粒子の直径を小さくすることによりこれが達成可能である。しかしながらそのような小さな粒子を充填した固定層では、流体が通過する際に非常に大きな流体抵抗が生じてしまい、結果として高い投入エネルギーが必要となる。一方でこの投入エネルギーを低減するために大きな粒子を用いた場合は、小さな粒子に比べて拡散距離が長くなるために分離能の低下は免れない。このように、粒子にはそのモルフォロジー特有の欠点として、固定層で利用した場合に低い流体抵抗と短い拡散距離の両立が困難であるという点が挙げられる。

そこで申請者らは、粒子に代わる分離材料のモルフォロジーとして、「マイクロハニカム構造」の利用を提案している。マイクロハニカム構造は直径数十 μm の直状流路ならびに厚み数 μm の流路壁からなるモノリス構造であり、ちょうど自動車の三元触媒に用いられるハニカムモノリスをミニチュア化したような構造と見なせる。この直状流路が流体抵抗を低減するとともに、薄い流路壁は短い拡散距離を実現できる。すなわち、粒子状分離材料では達成が困難な低い流体抵抗と短い拡散距離の両立が可能である。加えて、このユニークな構造は氷を鋳型に用いた氷晶テンプレート法と呼ばれる手法を用いることで容易に作製が可能である。氷晶テンプレート法とは、材料の前駆体となるヒドロゲル等を液体窒素などの冷媒に異方的に挿入することで、ゲルを成型する手法である。ゲルの作製条件や凍結条件を制御することで、様々なモルフォロジーを有する多孔質材料を得ることができる。

本研究では、マイクロハニカム構造を導入した「吸着材」、「イオン交換体」、「吸収材」などの種々の分離材料を作製し、これらを流通式での有害物質の分離に応用することを検討した。本研究を通じて、マイクロハニカム構造を有する分離材料が粒子に代わるポテンシャルを有することを示す。

◎ 第 1 部：マイクロハニカム構造を有するカーボנקライオゲルによる有機化合物の連続分離

○ 第 2 章：マイクロハニカム構造を有するカーボנקライオゲルを用いたフェノールならびにメチレンブルーの吸着

化学工場等から排出されるフェノール誘導体や色素などに代表される水溶性有機化合物は、人体や環境に悪影響を与えるために、その排出は厳しく制限されている。これら水溶性有機化合物の分離技術として、吸着や膜分離、生物分解、酸化的分解などの技術が用いられているが、特にバイオマス、石炭、合成樹脂等を由来とする多孔質炭素材料による吸着プロセスが広く用いられている。本研究では、そのような多孔質炭素材料として、メソポーラス炭素の一種であるカーボングエル (CGs) に着目した。CGs は、熱硬化性樹脂の一種であるレゾルシノール・ホルムアルデヒド (RF) を炭素化することで得られる多孔質炭素材料である。CGs はミクロ・メソ細孔からなる階層的な細孔構造を有しており、RF の作製条件を変えることでメソ細孔径を厳密にコントロールすることが可能である。これまで我々は RF に氷晶テンプレート法を適用することで、マイクロハニカム構造を有する CGs (CMHs) の作製に成功している。本章では、フェノールとメチレンブルーをモデル物質として、CMHs を用いた水溶性有機化合物の分離を検討した。

RF を作製し、これに氷晶テンプレート法を適用し、窒素雰囲気下で炭素化することで CMHs を得た。CMHs の外観は黒色で円柱状のモノリスであり、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察でその断面には流路径が約 25-45 μm 、流路壁厚みが約 5-10 μm のマイクロハニカム構造が導入されていることが確認された。続いて、CMHs を固定したカラムに水を通液させることで生じる圧力損失を測定することで、流体抵抗の評価を行った。得られた圧力損失は水の空塔速度の増加に伴って直線的に増加し、その値は、直径 37 μm の円管に生じる圧力損失と同等であった。よって、CMHs がキャピラリーの集合体と見なせることが示された。また、CMHs は同一拡散距離を有する粒子を充填した固定層に比べて約 1/370 という非常に低い圧力損失を示すことから、同一拡散距離で比較した場合に、低い投入エネルギーで流体を通液可能であることが示された。続いて、CMHs の窒素吸着測定を実施し細孔特性の評価を行った。炭素化温度の増加に伴って CMHs のミクロ細孔が発達し Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積は増加したが、材料の収縮によりメソ細孔容積は減少した。フェノールおよびメチレンブルーの吸着等温線は Langmuir 型であり、CMHs の炭素化温度の増加に伴ってフェノールおよびメチレンブルーの最大吸着容量は増加した。水蒸気吸着測定の結果より、高温で炭素化した CMHs は表面の疎水性が増加していることから、フェノールやメチレンブルーの吸着には、疎水的な表面を有する CMHs が適していると考えられる。続いて、フェノールならびにメチレンブルーを対象とした連続式の吸着試験を実施した。得られた破過曲線はフェノール、メチレンブルーの両方で理想的なシグモイダル型であり、吸着圏の長さの指標である Length of Unused Bed (LUB) の長さは数 mm から長くとも十数 mm であったことから、吸着質に対する応答が非常に速いと考えられる。加えて、CMHs の長さを変えた実験により、フェノール吸着において吸着圏が約 12 mm 程度で定型に達しており、スケールアップ後のカラム利用効率が非常に高いことが期待される。フェノール吸着後の CMHs をエタノールにより再生し、流通式でのリサイクル性能の評価を行ったところ、不可逆吸着に起因すると考えられる吸着容量の減少が見られたものの、7 回程度で定常状態に到達した。以上の結果から、CMHs が回分式、流通式での水溶性有機化合物の分離に対して高いポテンシャルを有していることが明らかとなった。

◎ 第 2 部：マイクロハニカム構造を有するイオン交換体によるセシウム分離

○ 第 3 章：プルシアンブルー類縁体を固定したシリカアルミナマイクロハニカムによるセシウムの連続分離

2011 年 3 月 11 日の福島第一原子力発電所事故により、東北地方を中心に広範囲に放射性物質が放出された。これらの放射性物質の中でも、セシウム 137 は約 30 年という長い半減期と高い放射能を有することから、この除去法の確立は急務である。特にセシウム 137 を含む土壌やがれきなどの放射性廃棄物の総量は膨大になると予想されることから、この減容プロセスの確立は重要である。現在、土壌に強固に吸着したセシウム 137 を酸などで処理することでセシウムをイオンの形で抽出し、生じた廃液からイオン交換体によりセシウムを除去する手法が考案されている。セシウムイオンの選択的な分離が可能なイオン交換体が種々検討されているが、それらの中でもプルシアンブルー類縁体 (PBAs) は安価であり、酸性廃液中でも選択的にセシウムイオンを分離可能であることから注目されている。PBAs は水溶性フェロシアン化物を二価の金属イオンで不溶化することで合成されるが、得られる PBAs は微粉であるため、そのまま固定層で利用する際には高い圧力損失が生じてしまう。そこで本章では、圧力損失を低減可能な構造であるマイクロハニカム構造を有するシリカアルミナ (SAMH) の流路壁に PBAs を固定した材料 PBAs-SAMH を合成し、これによる連続的なセシウム分離を検討した。

PBAs の前駆体である水溶性フェロシアン化物を含むシリカアルミナゾルに各種二価金属イオン (Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+}) の塩を添加することで、ゾル内部で PBAs を析出させた。得られたゲルに氷晶テンプレート法を適用することで、マイクロハニカム構造を有する材料 (PBAs-SAMHs) を作製した。各金属イオンで不溶化した PBAs-SAMHs はそれぞれの PBAs に応じた色を有するモノリス体であり、その断面 SEM 像からマイクロハニカム構造の導入が確認された。XRD による分析の結果、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} で不溶化した PBAs-SAMHs では PBAs に由来する回折ピークが観察されたが、 Zn^{2+} で不溶化したものには明確な回折ピークが見られなかった。窒素吸着測定により PBAs-SAMHs の細孔構造を評価したところ、PBAs が細孔内に固定されたことにより担体である SAMH のメソ細孔が減少していたが、なお高い BET 表面積 ($693 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) を示した。よって、PBAs へのセシウムイオンのアクセス性も高いと考えられる。続いて透過型電子顕微鏡 (TEM) により、PBAs-SAMHs の観察を行ったところ、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} で不溶化した PBAs-SAMHs では PBAs と考えられる直径 10-15 nm 程度の微粒子が分散固定されていることが確認された。一方で Zn^{2+} で不溶化したものでは微粒子は確認されなかった。次に PBAs-SAMHs に水を通過させた際に生じる圧力損失を測定することで流体抵抗の評価を行った。圧力損失の値は不溶化に用いた金属イオンの種類によらず、その値はマイクロハニカム構造をキャピラリーの集合体とみなして Hagen-Poiseuille の法則により計算された値 (11 μm) と良く一致した。PBAs-SAMHs のセシウムに対する吸着等温線から得られたセシウムの吸着容量は不溶化に用いた金属イオンが $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ の順で大きくなった。この結果から、XRD や TEM で PBAs の存在が確認できなかった Zn^{2+} で不溶化した PBAs-SAMHs についても、セシウム吸着が起こったことから PBAs が生成していたことが示唆される。最後に流通式でセシウム吸着試験を行った結果、その吸着容量は Cu^{2+} で不溶化した PBAs-SAMHs が最も高い容量を示し、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} では大きな差は無かった。また、LUB の長さも約 10 mm 程度と短く、大量の廃液の処理に適していることも明らかとなった。以上の結果から、PBAs-SAMHs は回分式、流通式の両方で効率的にセシウム分離が可能であり、特にハイスループットでの処理が要求されるような、セシウム廃液の処理に対して高いポテンシャルを有していることが示された。

○ 第 4 章：モリブドリン酸アンモニウムを固定したシリカマイクロハニカムによるセシウムの連続分離

第 3 章でセシウムイオン交換体として適用した PBAs は熱分解により有毒ガスが発生する可能性がある。セシウム 137 は長期間に渡って崩壊熱を生じることから、これに代わるイオン交換体が求められている。このような背景から、PBAs よりも安定なセシウムイオン交換体として、ヘテロポリ酸塩の一種であるモリブドリン酸三アンモニウム (AMP) が注目されている。AMP はセシウムイオンを選択的に分離することができ、かつ酸や熱、放射能に対しても安定である。本章では、流路壁に AMP の粒子を固定したシリカマイクロハニカム (AMP-SMHs) を作製し、これによるセシウム分離能を検討した。

AMP 粒子をシリカゾルに混合しゲル化させ、これに氷晶テンプレート法を適用することで、マイクロハニカム構造を有する材料 (AMP-SMHs) を作製した。初めに、AMP の固定化量を最適化するために、AMP の固定化量を変えたサンプルを作製した。AMP の固定加量が $0.5 \text{ g-AMP} \cdot (\text{g-SiO}_2)^{-1}$ までは流路径 $21 \mu\text{m}$ 程度のマイクロハニカム構造が得られ、その流路壁に直径約 $10 \mu\text{m}$ の AMP 粒子が固定されていた。一方で AMP の固定化量を $0.7 \text{ g-AMP} \cdot (\text{g-SiO}_2)^{-1}$ まで増やすと、AMP の凝集体が見られた。この結果より、AMP の固定化量の上限は $0.5 \text{ g-AMP} \cdot (\text{g-SiO}_2)^{-1}$ であることが判明した。XRD ならびに FT-IR により固定による AMP の変質が無いことを確認した。続いて AMP-SMHs に水を通過させた際に生じる圧力損失を測定することで流体抵抗の評価を行った。AMP の固定化量によらず圧力損失はほぼ一定の値を示し、その値は AMP の直径に相当する直径 $10 \mu\text{m}$ の粒子を充填したカラムの圧力損失の約 $1/35$ であった。よって、AMP-SMHs が粒子充填カラムに比べて低い圧力損失での流体の処理が可能であることが示された。次に、回分式でのセシウム吸着試験を実施した。AMP の固定加量が $0.3, 0.5 \text{ g-AMP} \cdot (\text{g-SiO}_2)^{-1}$ の場合には AMP-SMHs のセシウム交換容量は固定されている AMP の容量とほぼ一致した。一方で AMP の固定加量が $0.1 \text{ g-AMP} \cdot (\text{g-SiO}_2)^{-1}$ の場合にはこれらの値は一致せず、AMP が完全に流路壁に包含されていたことが示唆される。次に、種々の条件を変えた流通式でのセシウム吸着試験を行った。初めに AMP の固定化量を変えて吸着試験を行ったところ、固定化量を増やすとともに破過曲線は高通液量側にシフトし、その際の LUB の長さは $5\text{-}6 \text{ mm}$ と非常に短かった。また、回分式と流通式のセシウム交換容量もほぼ一致した。続いて、流通させるセシウム水溶液の速度を増加させたところ、破過曲線の形状はほとんど変化が無く、LUB の長さも $3\text{-}5 \text{ mm}$ 程度で一定であった。このことから、AMP-SMHs がハイスループットでのセシウム分離に適していることが示された。続いて、AMP-SMHs のモノリス長を長くしたところ、破過曲線はほとんど形状を変えずに高通液量側にシフトしたことから、吸着圏が定型に達していることが示された。最後に、AMP-SMHs と圧力損失が等しい条件の粒子充填カラムの破過曲線を計算したところ、AMP-SMHs の LUB は粒子充填カラムの約半分であり、AMP-SMHs が粒子充填カラムに比べて効率的にセシウム分離が可能であることが確認された。以上の結果より、AMP-SMHs が回分式、流通式の両方での効率的なセシウム分離に対して高いポテンシャルを有していることが示された。

○ 第 5 章：マイクロハニカム構造を有するレゾルシノール・ホルムアルデヒドクライオゲルによるセシウムの連続分離

これまでの章ではセシウムに対して高い吸着性能を示す無機イオン交換体 (PBAs、AMP) をマイクロハニカム構造体に固定する検討を行った。しかしながら、これらの無機イオン交換体は塩基性条件では速やかに分解してしまう。放射性セシウムで汚染された放射性廃棄物の内、農業廃棄物等は焼却

処理などが検討されているが、これにより生じる焼却灰はアルカリ金属を含むために、焼却灰をさらに減容する過程で生じる廃液は塩基性を示す場合がある。よって、塩基性の廃液からでもセシウムを分離可能なイオン交換体の検討も重要である。そのような材料として、RF に着目した。RF は塩基性条件でセシウムイオンを選択的に分離可能なイオン交換体であり、マイクロハニカム構造への成形も可能である。本章では、マイクロハニカム構造を有する RF クライオゲル (RFMH) を作製し、種々の条件がセシウム分離に与える影響を評価した。

RF ゲルを作製し、これに氷晶テンプレート法を適用することで、RFMH を作製した。得られた RFMH は流路径 80-100 μm のマイクロハニカム構造を有していることが確認された。RFMH を作製する際のモノマーと触媒の比に相当する R/C の値が 50 および 200 の RFMH について、塩基性条件での回分式セシウム吸着試験を行った。 R/C 200 の場合では R/C 50 では見られ無かったセシウムの溶出が起り、溶液も着色した。また、前処理として RFMH の硝酸処理を行わなかった場合も同様にセシウムの溶出が見られた。これらの結果から、ゲルのネットワークがより強固になる低い R/C で合成され、かつ酸処理を行った RFMH がセシウム分離に適していることが明らかとなった。続いてセシウム水溶液の pH を変えて回分式の吸着容量を実施した。水溶液の pH が 6.1 では RFMH はほとんどセシウムを吸着しないが、pH が塩基性になるにつれて急激にセシウム吸着容量が増加し、pH 11.9 で最大となった。この結果は、RF のイオン交換サイトに相当するフェノール性水酸基の pK_a が 9.2 と 11.3 であり、これらの値以上の pH でイオン交換能を示すためと考えられる。最後に流通式での吸着試験を実施した。得られた破過曲線は理想的なシグモイダル型であり、pH 11.9 という高い塩基性条件下でも連続的なセシウム分離が可能であった。以上の結果より、RFMH が塩基性条件下での回分式、流通式でのセシウム分離が可能であり、特に既存の無機イオン交換体が利用できない条件での連続的なセシウム分離にポテンシャルを有していることが示された。

◎ 第 3 部 : Supported Ionic Liquid Phases による二酸化炭素吸収へのマイクロハニカムの応用

○ 第 6 章 : イオン液体を固定したシリカマイクロハニカムによる二酸化炭素の連続吸収

地球温暖化の原因とされている二酸化炭素の大気中の濃度は年々増加しており、その多くが化石燃料の燃焼により生じることから、この燃焼排ガスからの二酸化炭素の除去は重要である。現在、アルカノールアミン水溶液を吸収液として用いた二酸化炭素の除去が検討されているが、吸収液の再生に大きなエネルギーが必要であること、また吸収液の腐食性などが問題とされている。近年、アルカノールアミンに代わる吸収液としてイオン液体 (IL) が注目されている。IL は高い熱安定性、低い揮発性などを有し、また、分子構造を設計することで二酸化炭素の吸収能力を向上することが可能である。一方で IL は高い粘度を有するために二酸化炭素の吸収速度が遅いことが問題とされる。そこで、IL を担体に固定した Supported Ionic Liquid Phases (SILPs) が注目されている。一般に SILPs の担体としては粒子が用いられるが、これを固定層で利用した場合、粒子の間隙が IL によって閉塞してしまい、高い圧力損失が生じることが懸念される。そこで、マイクロハニカム構造を有する材料を IL の担体に用いることを検討した。マイクロハニカム構造は直状流路と薄い流路壁からなるため、この流路壁に IL を固定できれば、IL による流路の閉塞を抑制できると考えられる。本章では、IL を固定したシリカマイクロハニカム (IL-SMHs) を作製し、二酸化炭素分離への適用を検討した。

アミノ基を有する IL を合成し、これのエタノール溶液を SMH に滴下、乾燥することで IL-SMH を作製した。IL を 50 wt% まで固定した IL-SMH では外観の変化は見られなかった。一方で IL を固定したシリカゲル粒子の場合は、44 wt% の IL を保持することができなかった。ヘリウムガス通過時の圧力損失を測定したところ、44 wt% の IL を固定したシリカゲル粒子の充填層では圧力損失

の急激な増加が見られたが、50 wt% の IL を固定した IL-SMH では圧力損失の急増は見られなかった。よって、予想したように IL-SMH では IL の固定による流路の閉塞が抑制されていることが確認できた。続いて、二酸化炭素の吸収等温線を作製したところ、IL-SMH では二酸化炭素がアミノ基と化学反応する反応吸収が起こったため、担体の SMH とは異なり Langmuir 型の等温線が得られた。特に、二酸化炭素の分圧が 15 kPa 以下の領域でほぼ吸着が飽和していることから、低濃度の二酸化炭素を含む燃焼排ガスからの二酸化炭素の分離に適していると考えられる。続いて二酸化炭素の初期吸収速度を測定したところ、IL-SMH では IL の約 40 倍の速度で吸収が起こっていることが判明した。これは、IL が SMH の流路表面に薄く固定されているためと考えられる。また、二酸化炭素吸収後の IL-SMH を 393 K で 1 h 加熱再生することでサイクル試験を行った。その結果、3 回の再生を経ても二酸化炭素の吸収速度や容量に変化は無く、IL-SMH が高いサイクル性能を有していることが示された。最後に流通式での二酸化炭素吸収試験を行った。得られた破過曲線は理想的なシグモイダル型であり 19 mm と短い LUB を示した。以上の結果より、効率的な二酸化炭素の分離において、マイクロハニカム構造体が粒子に比べて IL の担体として適していることが示された。

○ 第 7 章：総括

工業的に広く用いられている流通式の分離プロセスでは、粒子状の分離材料を用いるために、低い流体抵抗と短い拡散距離の両立が困難であり、効率的な分離プロセスが実現できない。そこで本研究では、マイクロハニカム構造を有する分離材料を作製し、希薄物質を対象とした吸着（第 1 部）、イオン交換（第 2 部）、吸収（第 3 部）といった分離プロセスに適用することで、粒子状の分離材料では実現が困難な効率的な分離プロセスの達成を目指した。結果として、マイクロハニカム構造を有する材料が、分離材料として非常に高い性能を有しており、粒子状材料に代わるポテンシャルを有していることを示した。よって本研究が従来よりも効率的な分離プロセスの実現に大きく貢献するものとする。