

## 《解 説》

# 天然ゼオライトの高機能化

## — ポリマーとの複合化による新材料開発 —

東北工業技術試験所 板橋 修, 後藤 富雄

### 1. はじめに

シリカゲル, アルミナ, ゼオライトなどの各種多孔性無機粉体は, 表面積が大きく水となじみやすく, しかも rigid で膨脹せず, 物質移動が樹脂とくらべて容易であるため, 吸着剤用担体として広く用いられている。一般に, これら粉体表面を化学修飾して種々の機能性を賦与させるためには, シリル化剤が用いられている。しかし, シリル化剤と粉体表面との間の Si-O 結合は加水分解を受けやすく, 高価であるなどの欠点を有している。

一方, 樹脂は化学修飾が容易で容量も大きく安価であるが, 溶媒によって膨脹し, 物質移動性が悪く, 機械的強度が弱いなどの欠点をもっている<sup>1)</sup>。

これらの欠点をおたがいに補い合うため, 多孔性無機粉体に樹脂を担持させることが考えられる。事実, Royer らは酵素を固定化させるため, 多孔性シリカビーズにポリエチレンイミンを吸着後, グルタルアルデヒドで橋かけした担持容量の大きい担体を合成している<sup>2)</sup>。また, 木田らはポリエチレンイミンを粉末シリカゲルと混ぜて 1, 2-ジブロモエタンで橋かけしたのち, 二硫化炭素と水酸化ナトリウムを反応させて重金属捕集用のポリジチオカルバメート樹脂を得ている<sup>3)</sup>。しかし, その他の例はきわめて少ない。

著者らは, シリカゲルに対して化学修飾が容易な橋かけポリ[(クロロメチル) スチレン]を被覆させて新規な複合体を合成し, これに各種有機試薬を高分子反応させることによって良好な性能を有する吸着剤が得られることを見いだした<sup>4~7)</sup>。

また, ビニルモノマーとして, 配位性原子を有する 4-ビニルピリジン, メタクリル酸 2-ジメチルアミノエチル, メタクリル酸 (以下, それぞれ 4VP, DM, MA と略す) を用いて, 多孔性無機粉体をポリマー被覆することにより, 容易に機能性の高い吸着剤が得られることを見いだした<sup>8)</sup>。

これらの吸着剤は, いずれも吸着性能を有するポ

リマーが無機粉体の細孔内部に担持されているため, 水中での膨潤が少なく機械的強度が大きい。したがって, ポリマーの橋かけ度を低くすることができ, 金属イオンとの錯体形成, あるいは他の物質の吸着が容易に行われる。

本稿では, これらの結果を踏まえ, 得られた技術を日本, 特に東北地方に豊富に賦存する天然ゼオライトに応用して, これをポリマー被覆して新規な吸着剤を製造し, その性質および工場排水の高度処理剤, 微生物捕捉剤としての利用について検討した結果について紹介する。

### 2. 複合吸着剤の製造

多孔性無機粉体として, 宮城県白沢産, 秋田県二ツ井産, 山形県板谷産の天然ゼオライト (以下夫々 ZS, ZF, ZI と略す) および比較として青森県尻屋産の天然クリストバライト (以下 CS と略す) をとりあげ, これにポリマー被覆処理を行った。

図 1 に, 1N 塩酸処理および 1N 水酸化ナトリウム処理および未処理のゼオライト, クリストバライトの陽イオン交換容量と比表面積の関係を示す。酸あるいはアルカリ処理により比表面積は増加しているが, 陽イオン交換容量は逆に減少している。クリストバライトはゼオライトと比べ, 両方とも小さい値を示している。以上のことから, 酸, アルカリ処理は, 効果, コスト等の点で, 得策とは言えない。そこで, ポリマー被覆には, 天然ゼオライトを粉砕, 整粒 (60-100 メッシュ) 後, 処理せずそのまま使用した。本稿では, 比表面積, 陽イオン交換容量がともに大きい ZS を用いてポリマー被覆した結果を紹介する。

図 2 に [(クロロメチル) スチレン] (以下 CMS と略す) を用いたポリマー被覆による CMS 系複合吸着剤の合成スキームを示す。以下, ポリマー被覆法で製造される吸着剤は樹脂と各種粉体とが複合化した新規な吸着剤であることから, これを複合吸着剤

と呼ぶ。各種複合吸着剤は、粉体表面に吸着させたCMS，ジビニルベンゼンを共重合させて低橋かけ度ポリ[(クロロメチル)スチレン]との複合体を合成し、次に、この複合体にトリエチレンテトラミン(以下TTAと略す)<sup>4,6)</sup>、イミノ二酢酸<sup>5,7)</sup>、1,3-ジ

アミノ-2-プロパノール等を反応させることによって陰イオンあるいは金属陽イオン吸着基を導入して製造した。

図3にZSおよび橋かけ度1%ポリ[(クロロメチル)スチレン]で被覆後TTAを反応させて製造した

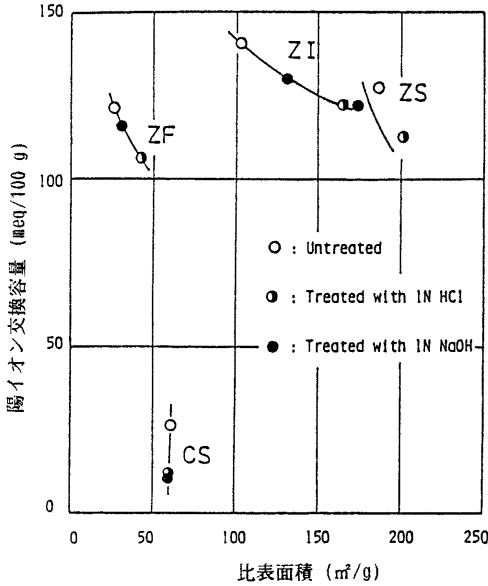


図1 未利用鉱物の陽イオン交換容量と比表面積の関係

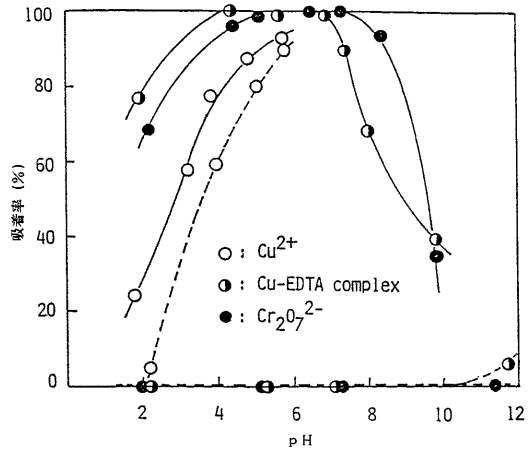


図3 天然ゼオライトを母体としたCMS系複合吸着剤による吸着

吸着剤: ---; ZS, —; ZS-CMS·TTA  
 100mg/50cm<sup>3</sup>  
 金属濃度: 10mg·dm<sup>-3</sup>

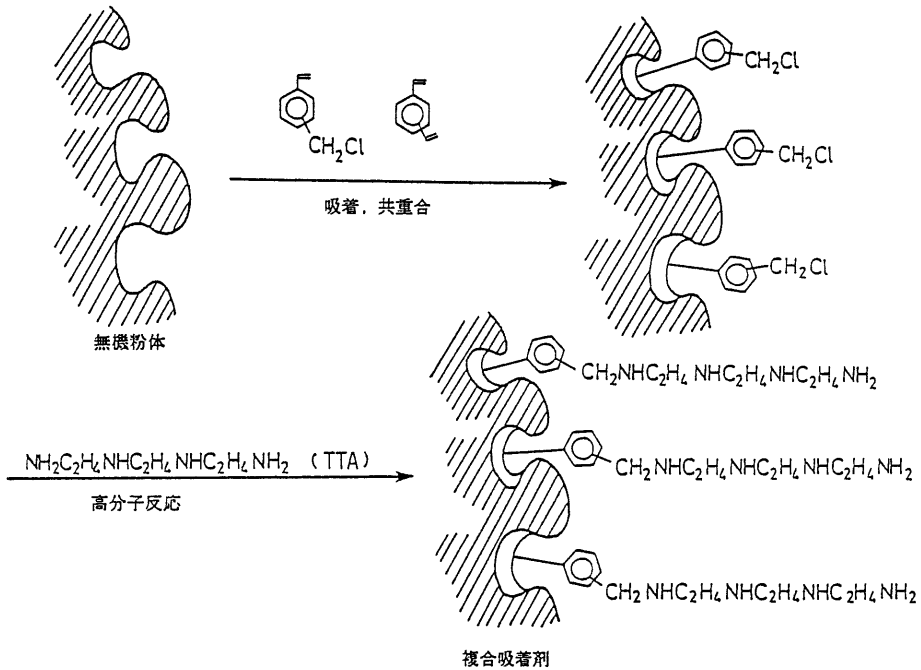


図2 CMS系複合吸着剤の合成スキーム(TTAを用いる高分子反応の例)

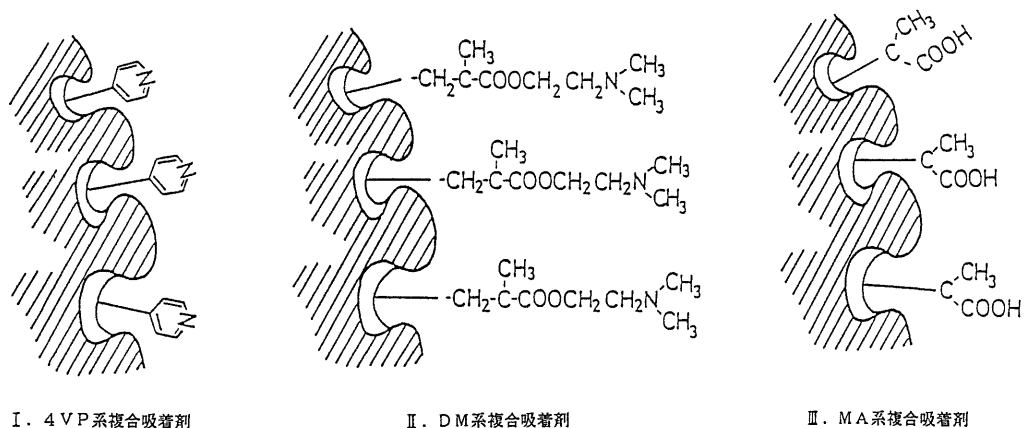


図4 複合吸着剤の構造

複合吸着剤(以下ZS-CMS・TTAと略す)の各種金属イオン種に対する吸着結果を示す。ポリマー被覆により  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの吸着率はpH 2~6に於いて増加し、またZSが全く吸着しないCu-EDTA錯体あるいは  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  イオンを広いpH領域においてほぼ完全に吸着した。したがってこれを用いれば、例えば、プリント基板工場においてその処理に苦慮している排水中のCu-EDTA錯体を  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等のイオン種と共に同時に処理することが可能であると考えられる<sup>9)</sup>。

以上、天然ゼオライトをポリマー被覆することにより、それが本来有している金属イオン(カチオン)の吸着能を高め、新たにノニオンおよびアニオンに対する吸着能を賦与させることが可能であることを示した。

しかし、この方法はポリマー被覆後、有機試薬による高分子反応の工程が必要で、夫々の工程における反応後の処理が煩雑なためコストが高くなるという欠点を有している。

そこで、配位原子を持つビニルモノマーを使用して、天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤の合成について次に検討を行った。その結果、4-ビニルピリジン、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート(以下夫々4VP, MA, DMと略す)を用いれば、ポリマー被覆処理後の高分子反応の工程が必要なく、容易に目的とする複合吸着剤が得られることがわかった。

図4に4VP系複合吸着剤(I)、DM系複合吸着剤(II)、MA系複合吸着剤(III)の構造概念を示す。斜線部は天然ゼオライトである。IとIIは陰イオン交換樹脂、IIIは陽イオン交換樹脂を天然ゼオライトに

表1 天然ゼオライトを母体とした4VP系複合吸着剤のキャラクタリゼーション

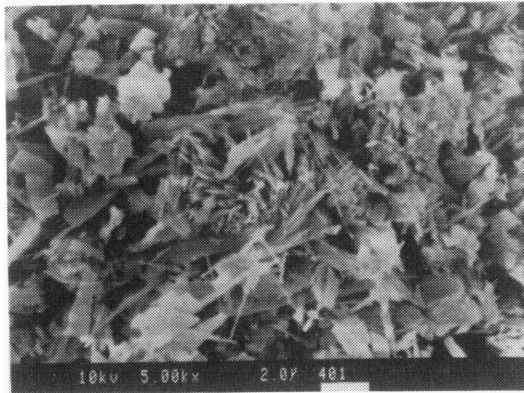
試料名	ポリマー含有率 (wt.%)	C (%)	N (%)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ZS	0	0	0	188
ZS-P4VP	12.0	9.81	1.59	14
ZS-QP4VP	18.7	12.79	1.34	8

被覆させたもので、粉体表面上のイオン交換樹脂は、橋かけ度を低くしているため金属イオンと錯体を形成し易い。

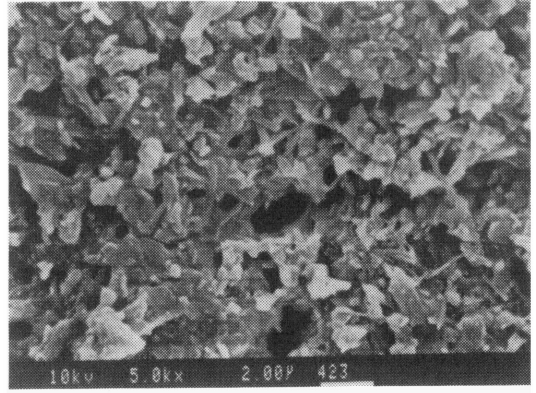
表1にIの構造を有する橋かけ度1%ポリ(4-ビニルピリジン)-天然ゼオライト複合吸着剤(以下ZS-P4VPと略す)およびこれを四級化したもの(以下ZS-QP4VPと略す)のキャラクタリゼーションを示す。これらの複合吸着剤は陽イオン交換能を有するZSに陰イオンを吸着するポリマーで被覆複合化させたもので、市販吸着剤にはない新しい性能を有する。また、天然ゼオライトを母材とするため安価に製造される等の特長を有している。

図5に走査電顕写真を示す。ZS(a)では、針状あるいは棒状の結晶等が重なり合って空げき(マクロポア)を形成している様子が観察される。一方、複合吸着剤ZS-P4VP(b)では、ポリマーがこれらZSのマクロポア内を均一に被覆し、担持されており、その表面に局部的に偏在している様子はまったく認められなかった。また、ポリマー被覆による粒子の付着・凝集もほとんど観察されなかった。

図6に  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  イオンの吸着に及ぼすpHの影響を示す。ZSは、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  イオンを吸着しない。一方、ZS-P4VPは、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  イオンを速やかに吸



(a)



(b)

図5 走査電顕写真

(a) ZS, (b) ZS-P4VP

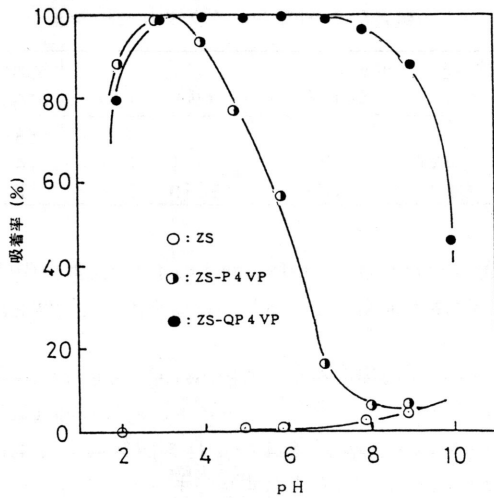
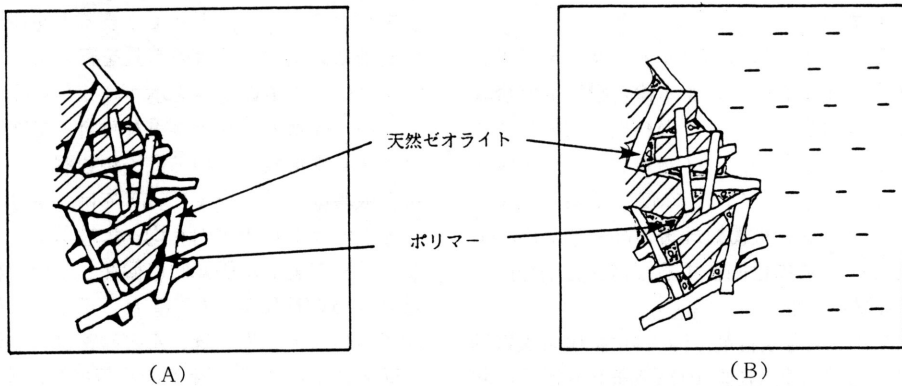


図6  $Cr_2O_7^{2-}$  イオンの吸着に及ぼす pH の影響

吸着剤:  $100\text{mg}/50\text{cm}^3$   
Cr 濃度:  $10\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

着し、pH 3 付近で吸着率は極大値を示した。また、ZS-QP4VP は、四級化により強塩基性陰イオン交換体となり、広い pH 領域において  $Cr_2O_7^{2-}$  イオンを良く吸着することがわかる。これらの複合吸着剤の乾燥体積及び膨潤体積は母体の ZS の体積と大差なく、ポリマー膨潤による影響は殆ど認められなかった。また、ZS に担持されているポリマーは、塩酸及び水の繰り返し洗浄によって剥離しなかった。

上記の事実から、天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤は、図 7 (A) に示す様に、ポリマーがマクロポア内に被覆担持された構造をとっていると思われる。一方、水中では、担持されたポリマーが低い橋かけ度のため、(B) の様に水分を吸収して大きく膨潤すると考えられる。しかし、膨潤はマクロポア内で起こるため、見掛け上体積変化を殆ど示さない。また、水中におけるポリマーの膨潤はマクロポア内



(A)

(B)

図7 天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤の構造

(A) 乾燥状態, (B) 湿潤状態

の投錨効果<sup>10)</sup>を一層強め、ポリマーが天然ゼオライトから剥離しない要因となっていると推定される。

3. 工場排水の高度処理

近年、東北地方においては電気、機械、エレクトロニクス関係の下請工場が漸増し、これらの工場から出される排水は COD 負荷物質、窒素、リン、重金属イオン等により年々複雑化してきており、今後いっそう厳しくなると考えられる水質規制に対応すべく適切な排水処理技術の開発が早急に望まれている<sup>11~14)</sup>。

本研究において開発した各種複合吸着剤は、水中での膨潤が少なく、機械的強度が大きく、優れた吸着性能を有し、安価であるなどの特徴を持つことから、これらの工場排水の高度処理用吸着剤として好適であると考えられる。

表 2 に ZS-P4VP を用いて混合金属イオン水溶液の吸着処理を行った結果を示す。ZS-P4VP は Cu-EDTA 錯体、Ni<sup>2+</sup> 及び Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> イオンをすみやかに吸着し、残留 Cu, Cr, Ni 濃度を排出基準値以下にした。即ち、このような複合吸着剤を用いて排水を高度処理すれば、一度の処理で、同時に多くの有害物質を吸着除去することが可能であると思われる。

図 8 にこれらの複合吸着剤を用いる排水処理シ

表 2 複合吸着剤による混合金属イオン水溶液の吸着処理

金属イオン種	初濃度 (mg・dm <sup>-3</sup> )	残留濃度 (mg・dm <sup>-3</sup> )	吸着率 %
Cu-EDTA	22.4 (Cu)	0.6 (Cu)	97
	76.4 (COD)	11.5 (COD)	64
Ni <sup>2+</sup>	5.2	0.4	80
Zn <sup>2+</sup>	5.0	4.2	13
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	5.2 (Cr)	0.3 (Cr)	96

吸着条件：水溶液；pH 4, 100 cm<sup>3</sup>  
吸着剤；ZS-P4VP, 2.0 g

テムのフローシートを示す。工場から排出される水の処理を想定して、モデル排水を調整しこれを原水槽に入れて凝集沈澱処理した後、未利用鉱物あるいは複合吸着剤を充填した吸着塔 I, II, III を通し、pH 調整して放流する。

図 9 にモデル排水(原水)の高度処理結果を示す。実験は、排水処理システムによって原水を凝集沈澱した後、ZS-P4VP を用いて吸着処理した。除去率は最終処理水の濃度と原水の初濃度の差から求めた。酸性領域に於いて高い除去率を示し、pH 4 で Cu, Cr 濃度を 1.00, 0.05 mg・dm<sup>-2</sup> まで低下させ、COD 負荷物質および全リンを除去することができた。ZS-QP4VP は、これと比べ酸性領域の除去率は低いが、中性領域において優れた吸着性能を示

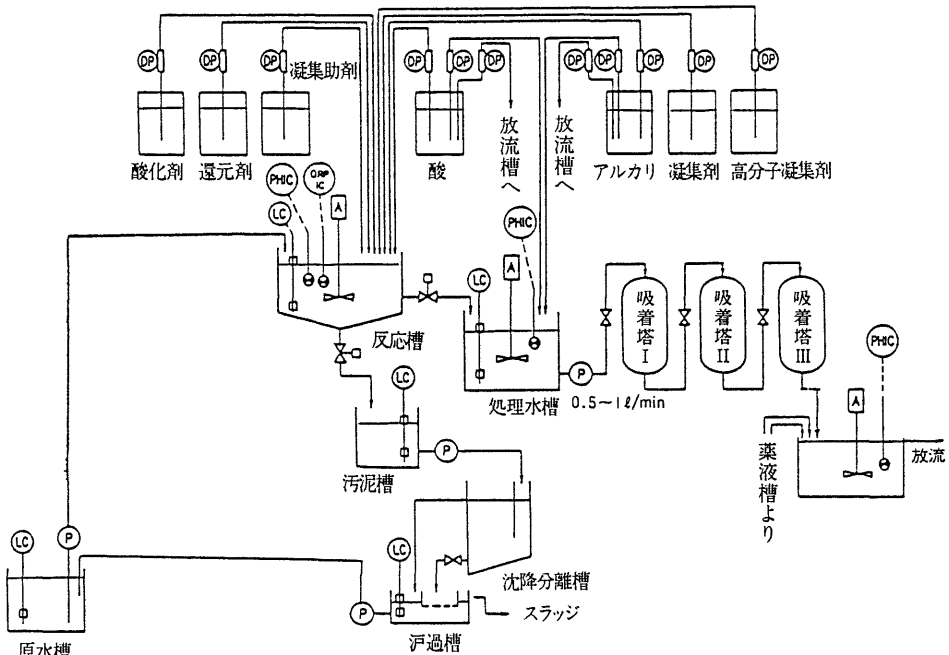


図 8 排水処理システム(フローシート)

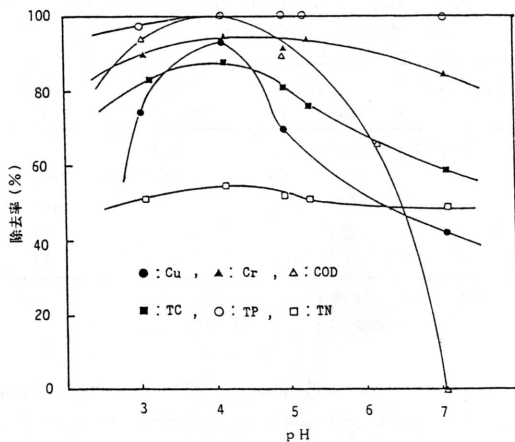


図9 排水処理システムによる高度処理

初濃度(原水) : Cu ; 31 mg・dm<sup>-3</sup>, Cr ; 1.0 mg・dm<sup>-3</sup>  
 COD ; 53mg・dm<sup>-3</sup>, TC ; 90 mg・dm<sup>-3</sup>  
 TP ; 19mg・dm<sup>-3</sup>, TN ; 90 mg・dm<sup>-3</sup>  
 吸着剤 : ZS- P4VP

した。

複合吸着剤に吸着された金属イオン種は塩酸、食塩水等によって、溶離することができる。但し、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>イオンに関しては溶離率が低く、今後の検討が必要である。

#### 4. 微生物の捕捉

近年、新しい微生物捕捉剤としてピリジニウム基を有するポリマーが有効であることが報告されている<sup>15)</sup>。この種のポリマーを用いて水中の微生物を捕捉するには、水中に分散するか、または、カラムに

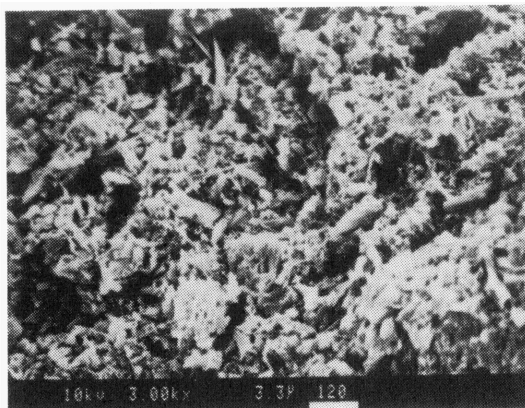
充填して溶液を送り、微生物をこれに接触させるなどの方法により行われる。

しかし、これらのポリマーは機械的強度、耐膨脹収縮性、吸着性能、価格などの点からそのまま微生物捕捉剤として工業的に利用しにくい。

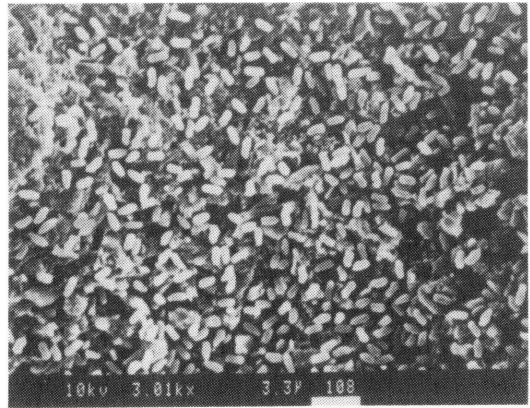
そこで、ピリジニウム型複合吸着剤 ZS-QP4VP の微生物捕捉剤としての性能について検討した。図10に走査電顕写真を示す。(a)はZS、(b)はZS-QP4VPを枯草菌の一種バチルスズブチルス懸濁液に入れて振とう後、濾過、乾燥したものである。ZSは菌を殆ど吸着しない。一方、ZS-QP4VPは粒子表面にすきまなく米粒状の菌を吸着している状態が観察される。本吸着剤は溶液中でのゲル化膨潤による体積変化が少なく、機械的強度が大きいため、水中での攪拌や振とうなどの操作により殆ど破壊せず、水中に分散させて微生物を効率よく吸着することができる。また、粒度の調節が容易で堅固であることからカラム処理にも適している。以上の点から新規微生物吸着剤として有望であると考えられる。

#### 5. おわりに

以上、著者らが開発した天然ゼオライトを母材とする複合吸着剤の製造とその性質、およびこれを用いた工場排水の高度処理、微生物捕捉性能について紹介した。本方法により製造される複合吸着剤はこのほかバイオリクター用担体、有機合成用触媒担体、アフィニティークロマトグラフィー担体などの分野での利用も期待される。ここでは天然ゼオライトを母材とした例を中心に紹介したが、このほか多



(a)



(b)

図10 走査電顕写真

(a) ZSおよび(b) ZS-QP4VPへの枯草菌(バチルスズブチルス)の吸着

くの無機粉体と有機ポリマーとの組合せが考えられる。実用化のためには、目的に応じた粉体を選定することが今後とも重要な課題であると思われる。

#### 参考文献

- 1) 玉垣誠三, 化学, **36**, 439 (1981)
- 2) G. P. Rover, G. M. Green, B. K. Sinna, *J. Macromol. Sci.*, **A10**, 289 (1976)
- 3) 木田茂夫, 平野俊二, 安藤房子, 野中晴臣, 日化, **1977**, 915
- 4) O. Itabashi, T. Goto, *Chem. Ind. (London)*, **1986**, 287
- 5) 板橋 修, 後藤富雄, 森谷博繁, 日化, **1987**, 1600
- 6) T. M. Suzuki, O. Itabashi, T. Goto, T. Yokoyama, T. Kimura, *Anal. Sci.*, **2**, 391 (1986)
- 7) T. M. Suzuki, O. Itabashi, T. Yokoyama, T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2839 (1987)
- 8) O. Itabashi, T. Goto, *Chem. Ind. (London)*, **1988**, 162
- 9) O. Itabashi, T. Goto, "The 7TH International Zeolite Conference, Tokyo 1986", Preprints of poster papers (1986), p. 79
- 10) 日本化学会編, "化学総説No. 44, 表面の改質" 学会出版センター (1984) p. 104
- 11) 板橋 修, 佐藤 誠, 後藤富雄, 工業用水, No.310, 46 (1984)
- 12) 板橋 修, 後藤富雄, 生島 豊, 工業用水, No.325, 20 (1985)
- 13) 板橋 修, 後藤富雄, 生島 豊, 工業用水, No.327, 23 (1985)
- 14) 板橋 修, 安延一喜, 坂本 勉, 谷本道夫, 内田駿一郎, 造水技術, **12**, 1 (1986)
- 15) 川端成彬, 高分子加工, **34**, 583 (1985)