

MOFで吸着濃縮してから 電解酸化で分解する 新しい水処理技術

東邦大学 理学部 生命圏環境科学科
准教授 今野 大輝

2024年1月25日



東邦大学

東邦大学理学部生命圏環境科学科



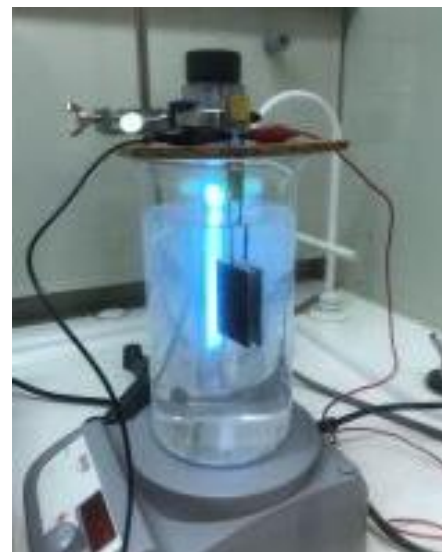
環境材料化学研究室
准教授 今野 大輝

研究分野：
水中汚染物質の吸着分離・除去

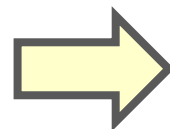
環境浄化研究室
教授 井関 正博

研究分野：
水中汚染物質の分解・無害化

東邦大学理学部生命圏環境科学科



吸着濃縮技術

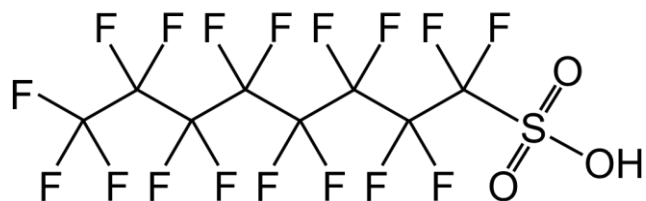


酸化分解技術

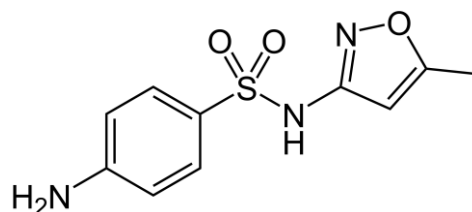
MOFで吸着濃縮してから
電解酸化で分解する新しい水処理技術

従来技術とその問題点

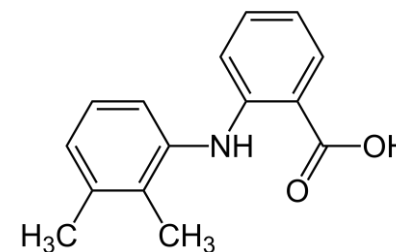
各工場や家庭から排出される排水には、難分解性物質(ex. 有機フッ素化合物・医薬化合物・1,4-ジオキサンなど)を含む多くの有機物が含まれている。近年、環境保護の機運の高まりから、これらの有機物を高度に処理した上で、環境中に排出することが求められている。このような有機汚染物質は水中で希薄に存在する場合がほとんどであり、その物理化学的特性も様々であることから、従来法では処理が困難な場合も多い。



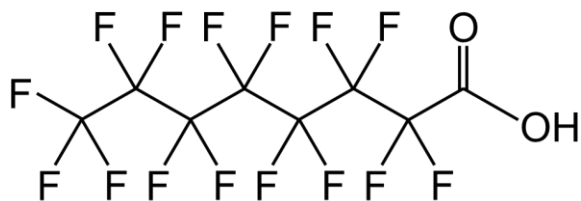
ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)



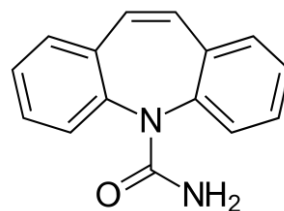
スルファメトキサゾール(抗菌剤)



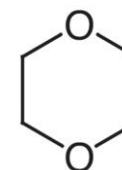
メフェナム酸(抗炎症薬)



ペルフルオロオクタン酸(PFOA)



カルバマゼピン(抗てんかん薬)



1,4-ジオキサン

従来技術とその問題点

活性炭吸着法:

活性炭に難分解性物質を吸着させた後、これを脱着させる再生操作が必要であり、その際に、脱着後の難分解性物質が、処理水中に高濃度で濃縮されるため、その処理が問題となる。また活性炭は選択的な吸着特性は有していない。

凝集沈殿法:

処理対象物が水溶性である場合などは原理的に適用が困難な場合があり、反応に用いた金属イオンの処理が困難であるという問題がある。また処理量に応じた凝集沈殿物が発生するため、その廃棄物の適切な処理が必要となる。

生物処理法:

上記のような問題を生じることなく排水処理可能な方法として現在注目を集めているが、一般に処理能力が未だ十分でなく、大量の排水に対して安定した分解除去性能を得るのは困難である(排水量や濃度の変動への柔軟な対応が難しい)。

従来技術との比較

- 難分解性物質の分解除去に対して最も有効な手法として、オゾン酸化処理が挙げられる。中でも、促進酸化法は、過酸化水素処理及び紫外線処理を併用することで、OHラジカルの形成を促進するものであり、酸化力が強力で、かつ汚泥等の副生成物を生じないため、最も有力な方法として注目されている。しかしながら**分解処理がある程度進行すると反応速度が低下し易い**ため、難分解性物質の分解効率が低下することがある。このため、難分解性物質の含有量が十分に低減された処理水を得られないという問題があった。
- 本願発明は上記課題を解決するためになされたものであって、被処理水中に含まれる**難分解性物質を効率的に吸着濃縮した後に分解除去**し、従来方法と比較して、より低濃度まで処理可能な水処理方法を提供することを特徴とする。
- 具体的に本発明者らは、対象物質であるペルフルオロオクタン酸(PFOA)を多孔性錯体結晶であるMOFで吸着濃縮し、その後、引き続いて行う電解酸化によって濃縮分解できることを見出し、本発明に至った。

特許請求の範囲

【請求項1】

難分解性物質を含む被処理水を水処理する方法であって、(a)吸着物質によって難分解性物質を吸着及び濃縮する工程；及び (b)難分解性物質を物理化学的手法によって分解する工程を含む上記水処理方法。

【請求項2】

前記吸着物質が金属有機構造体又は多孔性配位高分子である、請求項1に記載の水処理方法。

【請求項3】

前記工程(a)の後、前記工程(b)の前に、被処理水のpHを一時的に酸性にする工程を含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

分解された金属有機構造体を再構成して、請求項1において規定される工程を反復する工程をさらに含む、請求項2又は3に記載の水処理方法。

JP 2021-137805 A 2021.9.16			
(19) 日本国特許庁 (JP)	(12) 公開特許公報(A)	(11) 特許出願公開番号 特開2021-137805 (P2021-137805A)	
		(43) 公開日 令和3年9月16日 (2021.9.16)	
(61) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)	
C O 2 F 1/28 (2006.01)	C O 2 F 1/28	4 D O 6 1	
C O 2 F 1/461 (2006.01)	C O 2 F 1/461	4 D 6 2 4	
		審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)	
(21) 出願番号 特願2021-35628 (P2021-35628)	(71) 出願人 599055382		
(22) 出願日 令和3年3月5日 (2021.3.5)	学校法人東邦大学		
(31) 優先権主張番号 特願2020-39400 (P2020-39400)	東京都大田区大森西5丁目2番16号		
(32) 優先日 令和2年3月6日 (2020.3.6)	(74) 代理人 100099759		
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	弁理士 青木 篤		
	(74) 代理人 100123582		
	弁理士 三橋 真二		
	(74) 代理人 100117019		
	弁理士 渡辺 陽一		
	(74) 代理人 100141977		
	弁理士 中島 勝		
	(74) 代理人 100150810		
	弁理士 武居 良太郎		
		最終頁に続く	

(64) 【発明の名称】 水処理方法および水処理装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水環境中の難分解性物質を効率的に吸着及び除去するための水処理方法及び該方法に使用するための水処理装置を提供することを目的とする。

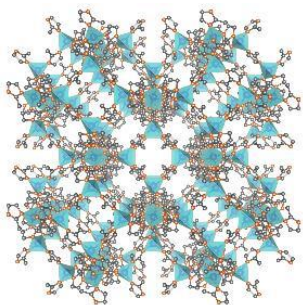
【解決手段】 本発明によれば、(a) 吸着物質によって難分解性物質を吸着及び濃縮する工程；及び (b) 難分解性物質を電気分解する工程を含む、難分解性物質を含む被処理水を水処理する方法、並びに該水処理方法を行うための1つの以上の吸着塔を有する水処理装置が提供される。

【選択図】 なし

MOFとは (Metal-Organic Frameworks)

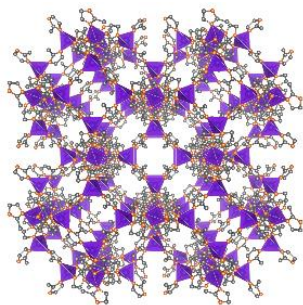
日本語では金属有機構造体や多孔性配位高分子などと呼ばれています

金属イオンと有機リンカーの配位結合で構成される多孔性錯体結晶であり、その組み合わせによって細孔の形状やサイズを制御できることから、次世代の分子分離材料として大きな注目を集めています



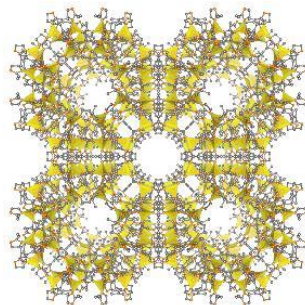
ZIF-8

Zn-イミダゾレート錯体



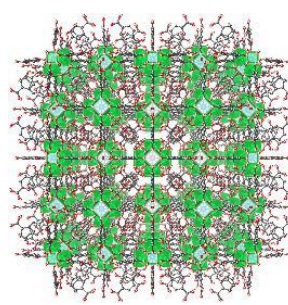
ZIF-67

Co-イミダゾレート錯体



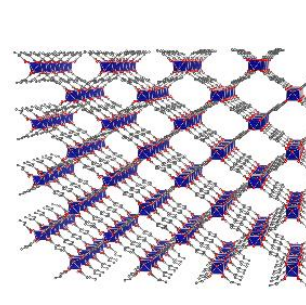
MAF-6

Zn-イミダゾレート錯体



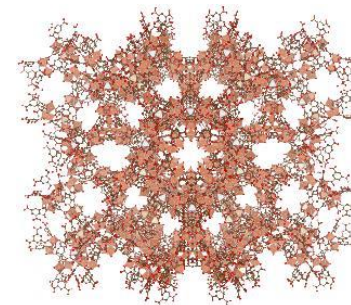
UiO-66

Zr-テレフタレート錯体



MIL-53

Al-テレフタレート錯体



MIL-100

Fe-トリメシレート錯体

MOFの特徴

①: 比表面積や細孔空間の大きさ

⇒ 一般的なMOFのBET比表面積はおよそ1,000～2,000 m²/g程度

②: 簡単に合成できるものも多い

⇒ 合成条件は様々であって、常温・常圧の水溶液で合成できる骨格もある

③: 骨格構造の種類が豊富

⇒ ケンブリッジ結晶学データセンターには約7万種のMOFが登録されている

④: 他の材料に比べて特性制御が容易

⇒ ただし社会実装に向けた制約条件をクリアできるMOFは多くない
(今野研では水中でも使用可能なMOFを丁寧に探索してきた実績あり)

MOFの特徴

① 比表面積や細孔空間の大きさ



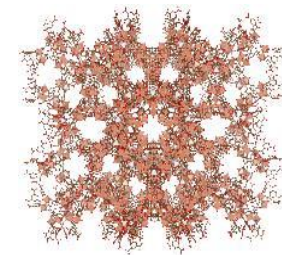
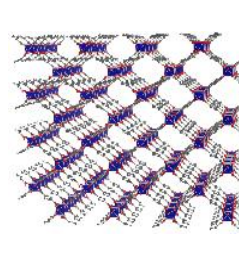
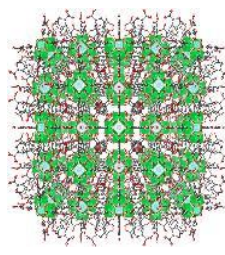
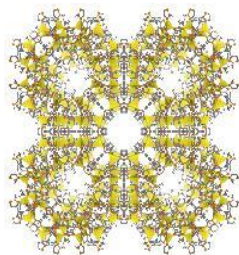
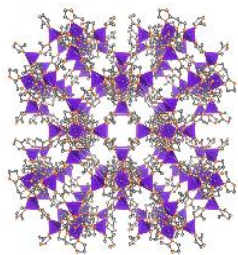
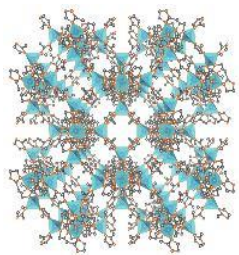
国際規格のサッカー場:約7,000 m²

ZIF-8 約 4.5 g分



東京ドームのグラウンド:約13,000 m²

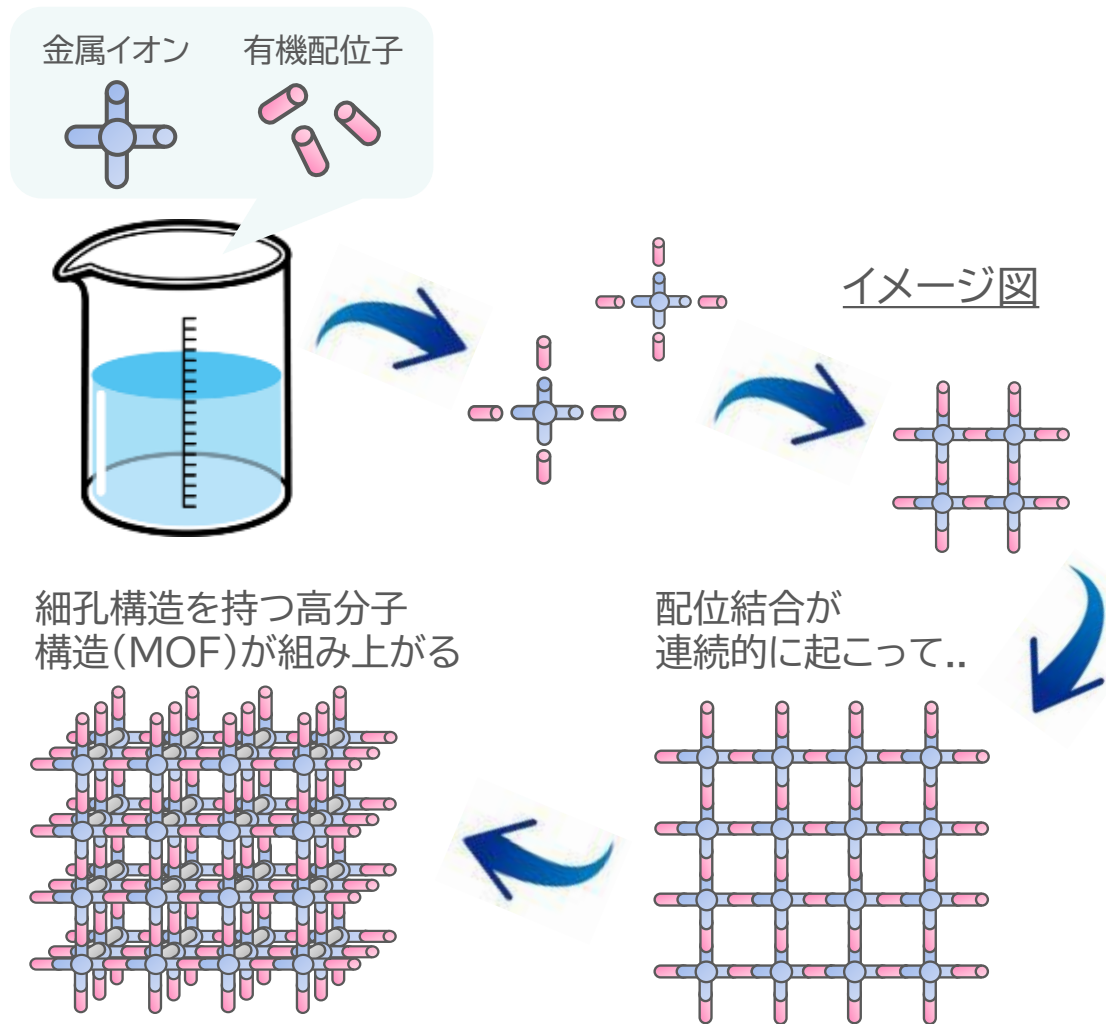
ZIF-8 約 8 g分



例えば有名なZIF-8の比表面積は1,600 m²/g 程度(1 gあれば畳1,000帖分!!)

MOFの特徴

② 簡単に合成できるものも多い



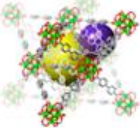
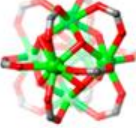
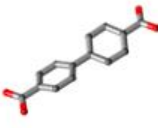
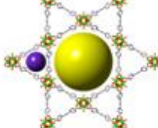
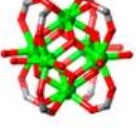
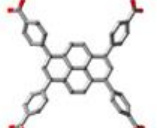
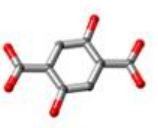
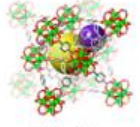
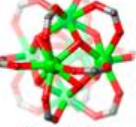
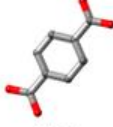
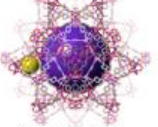
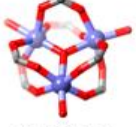
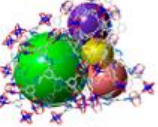
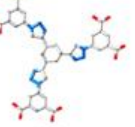
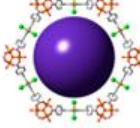
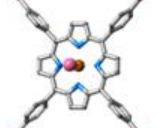
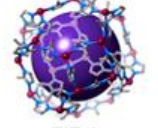
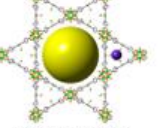
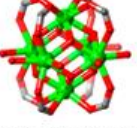
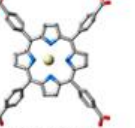
動画資料(常温常圧水溶液合成)

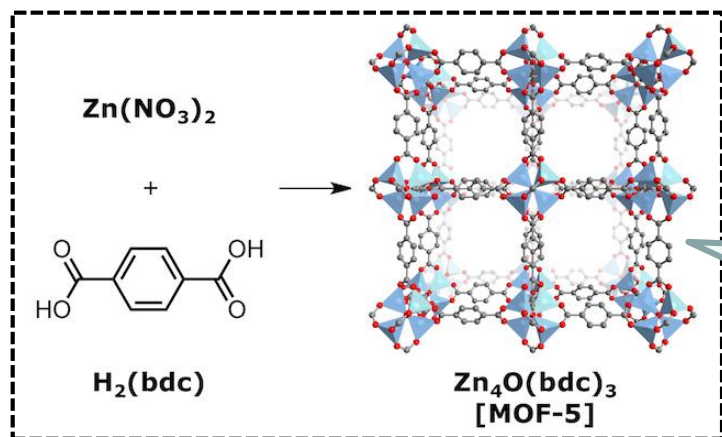


MOFの特徴

③ 他の材料に比べて特性制御が容易

分子レベルで特性をチューニングできる（ただし社会実装に向けた制約条件をクリアできるMOFsは多くない）

MOF	Metal Node	Organic Linker	MOF	Metal Node	Organic Linker	MOF	Metal Node	Organic Linker
 UiO-67	 $Zr_6O_4(OH)_4$	 BPDC	 NU-1000	 $Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4$	 TBAPy	 Mg-MOF-74	 MgOH	 BDC-(OH) ₂
 UiO-66	 $Zr_6O_4(OH)_4$	 BDC	 Cr-MIL-101	 $Cr_3O(OH)_3$	 BDC	 NU-125	 Cu ₂	 LH ₆
 PCN-600(M)	 $Fe_3O(OH)_3$	 M-TCPP	 ZIF-8	 Zn	 MeIM	 PCN-222(Fe)	 $Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4$	 Fe-TCPP



A.J. Howarth et al., Chem. Mater. 2017, 29, 1, 26–39

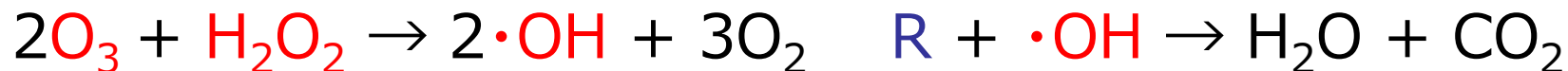
例えば有名なMOFのひとつであるMOF-5はBET比表面積が3,800m²/gであるとされているが、実際には空気中の湿気で構造が壊れてしまうことが広く知られている

電気分解による有機物の分解

- 水を電気分解することで、オゾンと過酸化水素を生成

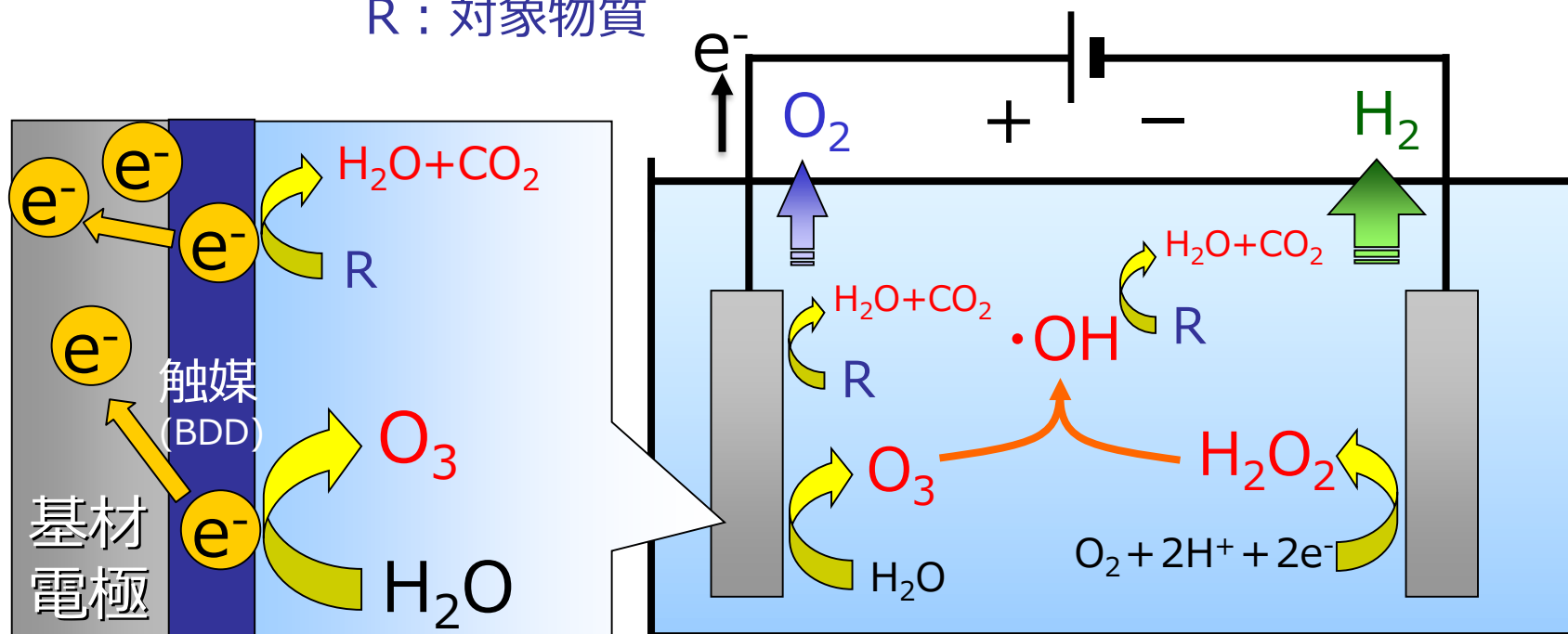


オゾンと過酸化水素の反応からOHラジカルを生成→有機物を分解



- 直接電解で有機物を分解 $\text{R} \rightarrow \text{ROH} \rightarrow \text{ROOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

R：対象物質

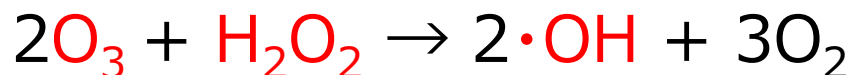


“電解ペルオキシソ法”の例

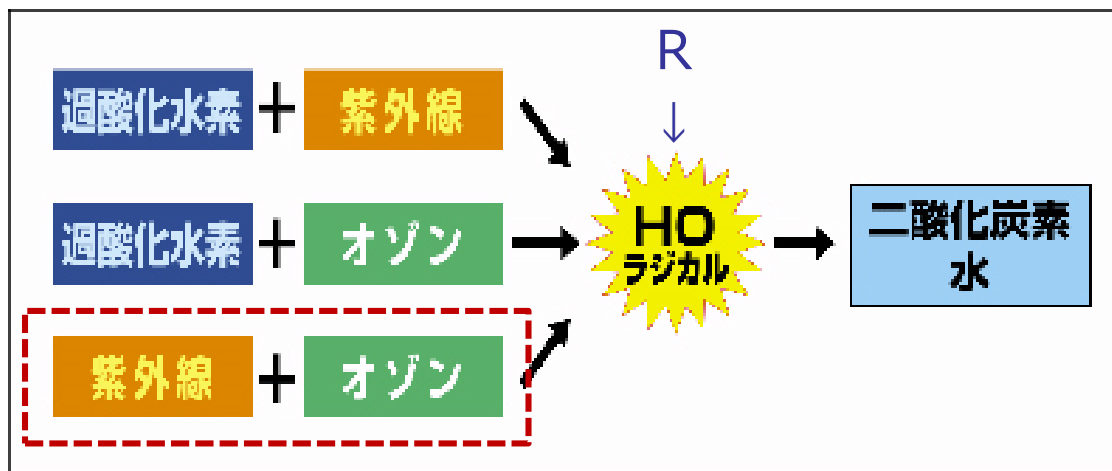
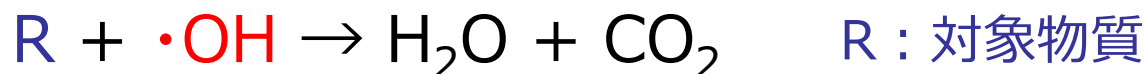
促進酸化による有機物の分解

促進酸化処理法はオゾンや過酸化水素、紫外線などを併用し、水中の難分解性物質を酸化分解する方法

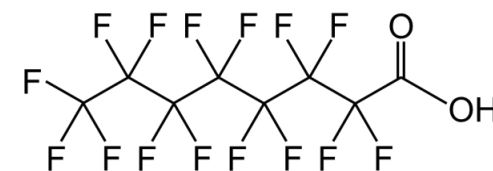
- オゾンと過酸化水素の反応からOHラジカルを生成→有機物を分解



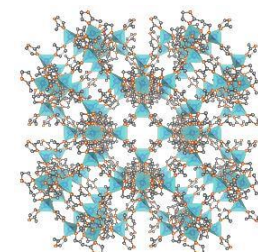
- オゾンとUVの反応からOHラジカルを生成→有機物を分解



実験データ①: 水中のPFOAに対するZIF-8の吸着挙動

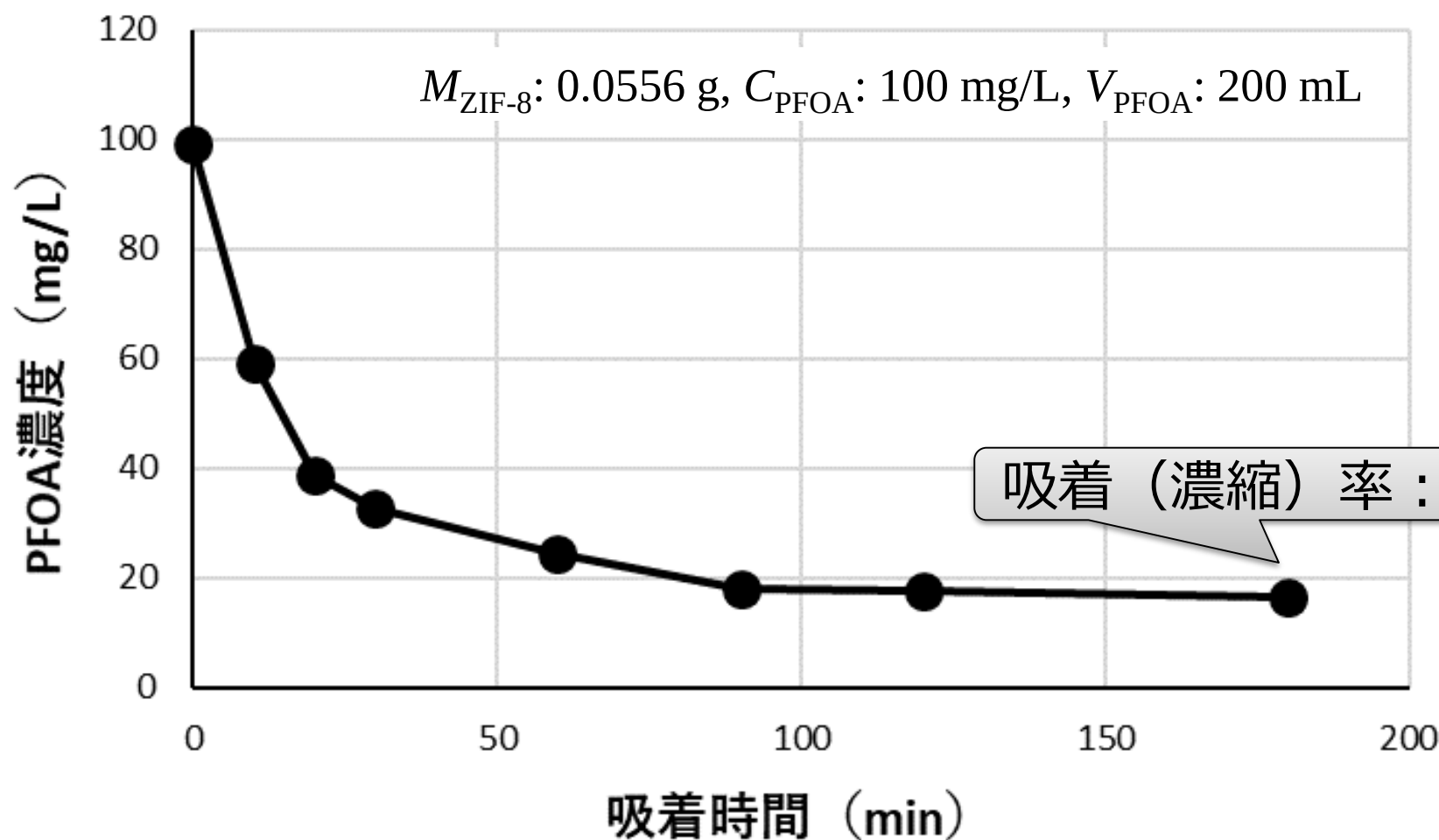


ペルフルオロオクタン酸(PFOA)



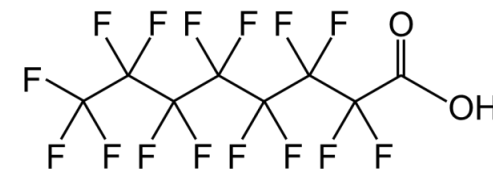
ZIF-8

Zn-イミダゾレート錯体

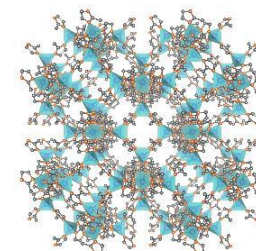


ZIF-8はPFOAに対して高い吸着速度・吸着容量を発揮する
(MOFはその細孔構造に起因して、様々な水中有機汚染物質にも高い吸着性能を示す)

実験データ②: ZIF-8に吸着したPFOAの分解挙動

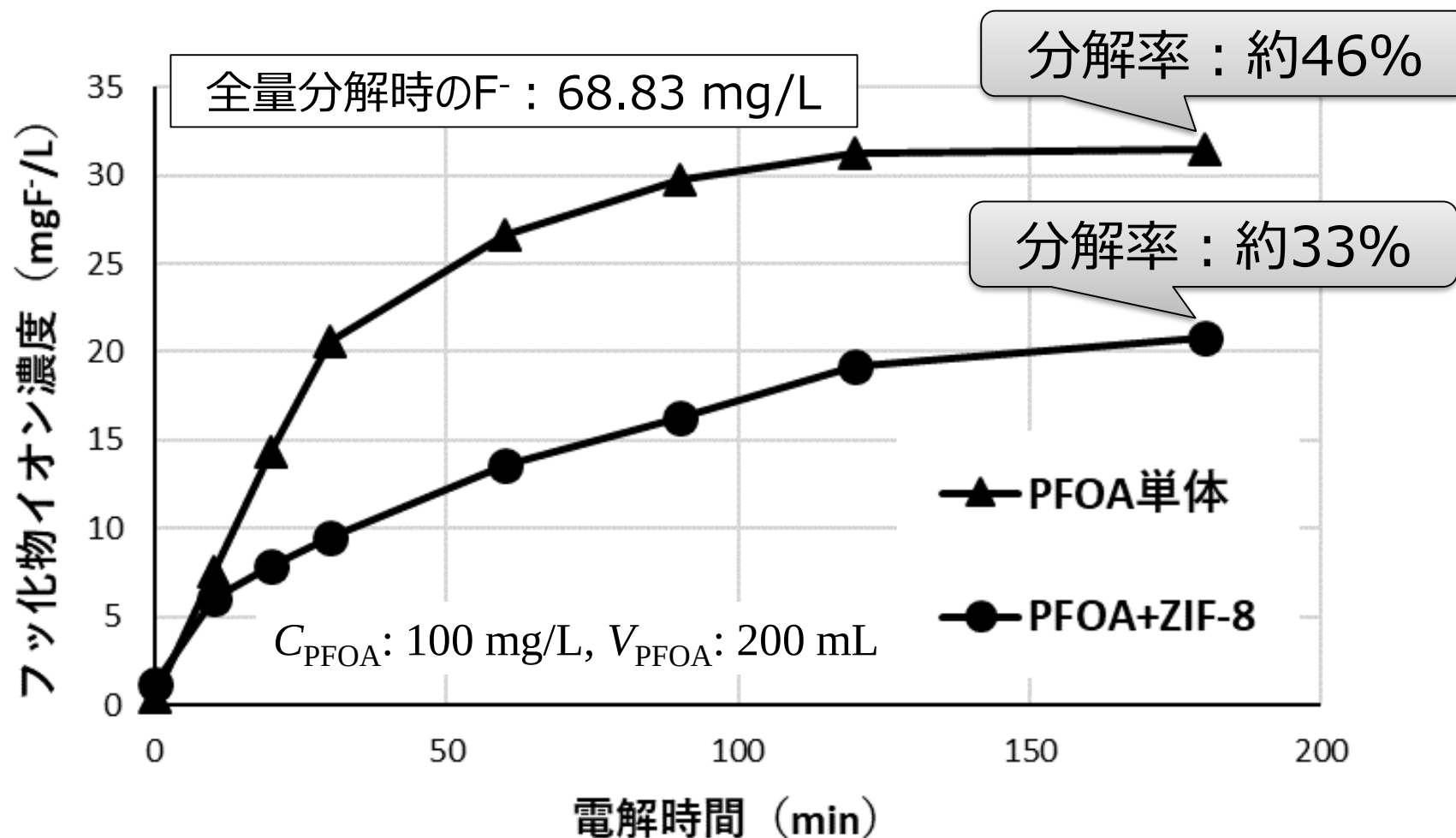


ペルフルオロオクタン酸(PFOA)



ZIF-8

Zn-イミダゾレート錯体



ZIF-8に吸着された状態のPFOAであっても十分に無機化できる
(ただしこの条件だとZIF-8の分解にもエネルギーが使われている)

$$MEE = \frac{\Delta(F^-)_{3h} V_s}{E_c} \quad (\text{mg/Wh})$$

$\Delta(F^-)_{3h}$ = F⁻生成量 (3h)(mg/L)、 V_s = 溶液量 (0.2 L)、 E_c = 消費電力量 (Wh)

実験データ③: 「酸⇒塩基」処理後のZIF-8吸着PFOAの分解挙動

【酸⇒塩基処理】

・1 M H₂SO₄ 1 mL を添加後、1 M NaOH 2 mL を 添加する。

(ZIF-8 は強酸条件下で結晶が壊れる性質を持つ)

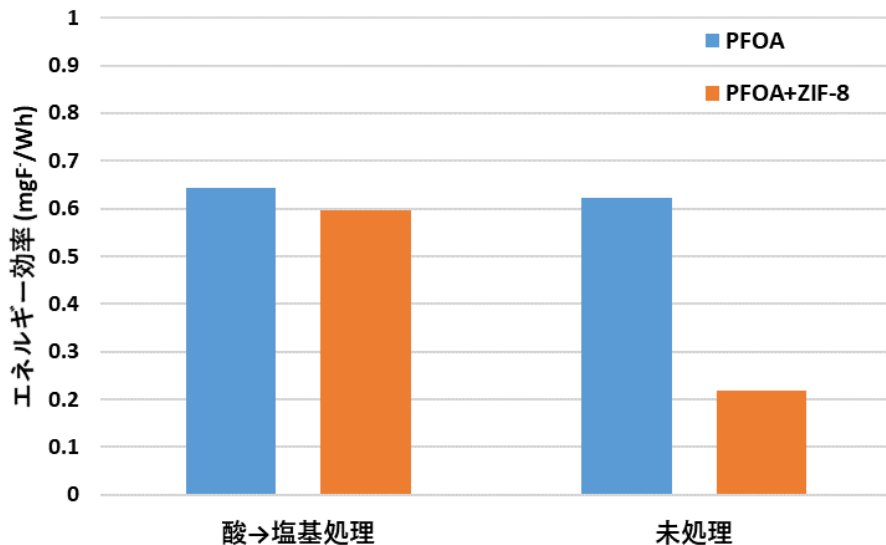
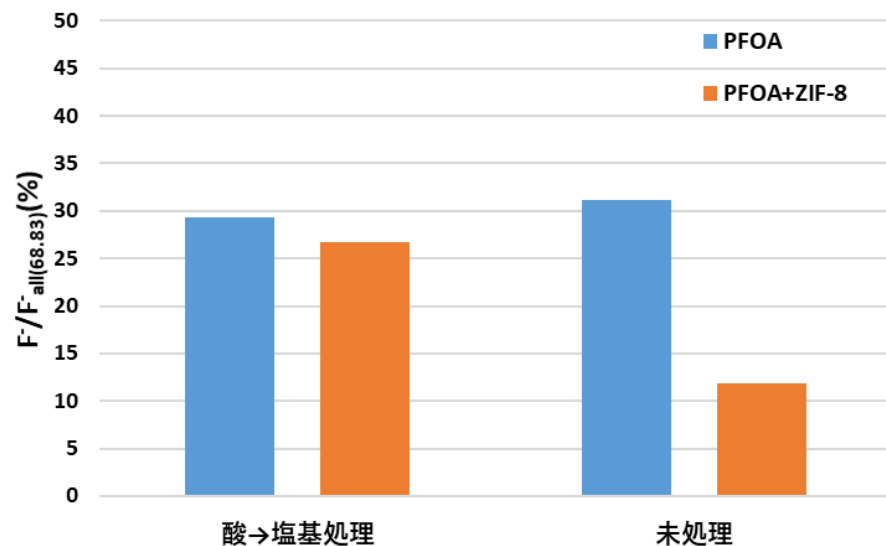
【未処理】

・1 M Na₂SO₄ 1 mL を添加する(導電率を統一するため)。

酸⇒塩基処理によるpHの推移

	元々のpH	H ₂ SO ₄ 添加後	NaOH添加後
PFOA + ZIF-8	8.80	2.05	8.28
PFOA	3.52	1.82	2.94

**ZIF-8結晶の分解に消費される
エネルギーが小さくなることで、
より効率的にPFOA分解が進行した**



想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、まずは比較的付加価値の高い水(上水・純水等)へ適用することで利用者メリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、難分解性物質の工場排水処理への適用も期待される。
- また、最終処分場の浸出水など、発生源が特定される場所の環境水浄化に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、PFOA等をMOF等の吸着剤で効率よく濃縮し、その後の電解処理で、ある程度無機化が可能のところまで開発済み。しかし、無機化率100%には至っていない。またMOFの再生にも課題がある。
- 今後、より効率的な濃縮と分解(無機化)に向けて吸着剤と分解条件それぞれの最適化を図っていくと共に、社会実装に向けた条件設定を行っていく。

企業への期待

- 開発途上の無機化率の向上については、電解技術等の向上（電解促進酸化技術等）により克服できると考えている。
- 有機フッ素化合物等の吸着材を開発中の企業、難分解性物質の工場排水処理分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：
水処理方法および水処理装置
- 出願番号：
特願2020-39400
特願2021-35628(国内優先)
(特開2021-137805)
- 出願人：
東邦大学
- 発明者：
井関正博、今野大輝 他

		JP 2021-137805 A 2021.9.16	
(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 公開特許公報(A)	(11) 特許出願公開番号 特開2021-137805 (P2021-137805A)	
		(43) 公開日 令和3年9月16日(2021.9.16)	
(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード(参考)	
CO2F 1/28 (2006.01)	CO2F 1/28	4D061	
CO2F 1/461 (2006.01)	CO2F 1/461	4D624	
		審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)	
(21) 出願番号 特願2021-35628 (P2021-35628)	(71) 出願人 599055382		
(22) 出願日 令和3年3月5日(2021.3.5)	学校法人東邦大学		
(31) 優先権主張番号 特願2020-39400 (P2020-39400)	東京都大田区大森西5丁目2番16号		
(32) 優先日 令和2年3月6日(2020.3.6)	(74) 代理人 100099759		
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	弁理士 青木 篤		
	(74) 代理人 100123582		
	弁理士 三橋 真二		
	(74) 代理人 100117019		
	弁理士 渡辺 陽一		
	(74) 代理人 100141977		
	弁理士 中島 勝		
	(74) 代理人 100150810		
	弁理士 武居 良太郎		
		最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】 水処理方法および水処理装置			
(57) 【要約】			
【課題】 本発明は、水環境中の難分解性物質を効率的に吸着及び除去するための水処理方法及び該方法に使用するための水処理装置を提供することを目的とする。			
【解決手段】 本発明によれば、(a) 吸着物質によって難分解性物質を吸着及び濃縮する工程；及び (b) 難分解性物質を電気分解する工程を含む、難分解性物質を含む被処理水を水処理する方法、並びに該水処理方法を行うための1つの以上の吸着塔を有する水処理装置が提供される。			
【選択図】 なし			

産学連携の実績



環境材料化学研究室
准教授 今野 大輝

環境浄化研究室
教授 井関 正博

国内企業との共同研究・受託研究:
⇒実績あり(複数)

国内企業との共同特許出願:
⇒実績あり(権利譲渡の実績あり)

国内企業との共同研究・受託研究:
⇒実績あり(複数)

国内企業との共同特許出願:
⇒実績あり(製品化の実績あり)

お問い合わせ先

東邦大学大学 教育・研究支援センター

特任教授 仁木 保

e-mail: edu-support@jim.toho-u.ac.jp