

# 吸着剤並びにその使用方法 及び製造方法

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
石油天然ガス事業本部 技術部 施設技術課  
担当調査役 川村 和幸

2022年7月21日

## はじめに

本技術は、JOGMECの平成26年度「技術ソリューション事業（フェーズ1）」にて採択した、技術開発課題「自己組織化ナノ材料を用いた随伴水処理技術の開発」、委託先：国立研究開発法人産業技術総合研究所によるものである。

## 吸着剤開発の背景

- 石油や天然ガスに付随して生産される地層水は、一般的に「随伴水」と呼ばれており、その随伴水には、多種多様の化学成分が含まれている。その中でも、有害な重金属類(鉛等)や水溶性有機物の存在が課題となっている。
- 随伴水の有効利用(例えば、放流、灌漑用水等)を行う場合、化学成分を除去するために何段にもわたる処理設備や化学薬品等を組み合わせて処理を行う必要がある。
- そこで、随伴水に含まれる原油分、塩分、硫化水素等の前処理を必要とせず、選択的に重金属類及び有機化合物を同時に吸着することが可能な**自己組織化ナノ材料**に着目し、研究開発を行った。

# 随伴水含有化学成分の一例

表1 随伴水含有成分の一例

項目	最小含有量 (mg/L)	最大含有量 (mg/L)
総油分	2	565
総固形分	1.2	1,000
塩素	80	200,000
硫酸塩	<2	1,650
フェノール	0.009	23
クロム	0.02	1.1
鉛	0.002	8.8
水銀	<0.005	0.3
カドミウム	<0.005	0.2

(Source: Igunnu E. T. et.al :Int. J. Low-Carbon Tech. Advance  
Access 2012, 0, 1-21を引用しJOGMECにて編集)

# 自己組織化ナノ材料

- 水素結合、疎水相互作用、静電相互作用、配位結合など、共有結合と比較して弱い相互作用により有機分子、高分子が自己組織化し、繊維状、球状、薄膜状、チューブ状(図1)などの特異的なナノ構造を形成した有機(複合)材料

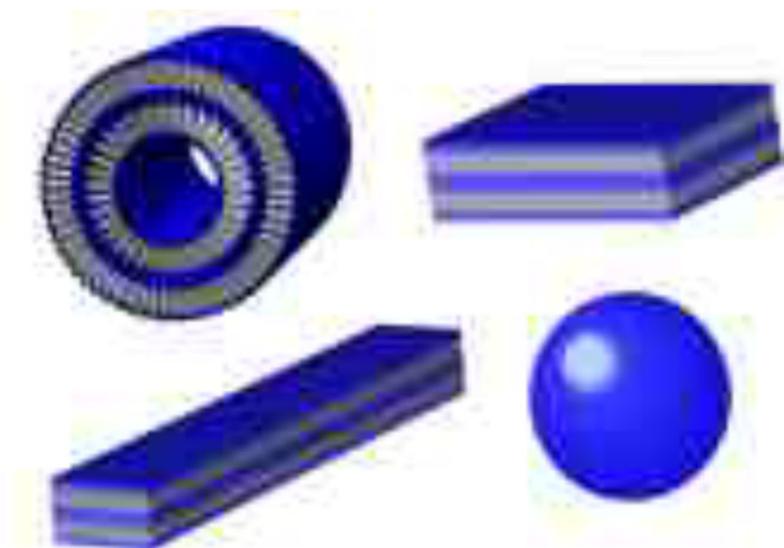


図1 自己組織化ナノ材料の例  
提供:(国研)産業技術総合研究所

# 有機ナノチューブ

- 1984年に初めて発見された、脂質分子(両親倍性分子・界面活性剤)が溶液中で自己組織化により形成する、中空繊維状のナノ構造体(図2)。

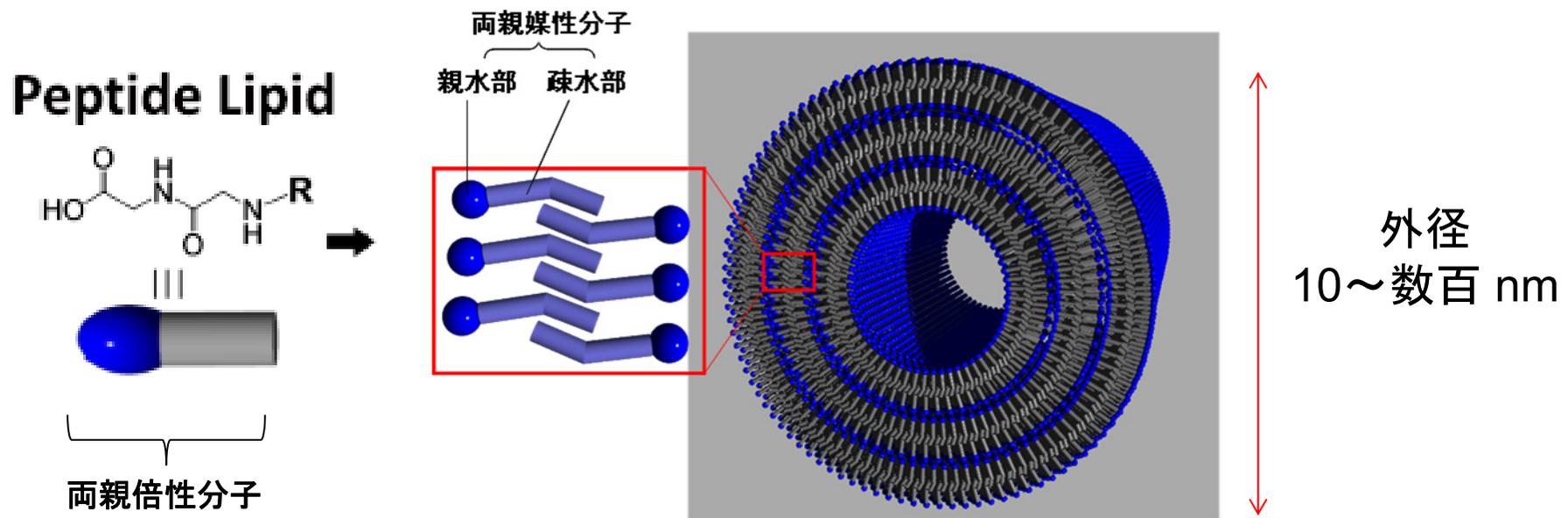


図2 有機ナノチューブの構造  
提供:(国研)産業技術総合研究所

# 有機ナノチューブの特徴

- 随伴水含有重金属及び水溶性有機物を同時に吸着除去
  - 吸着対象重金属:  
陽イオン重金属(例:カドミウム、鉛等)
  - 吸着対象水溶性有機物:  
芳香族系炭化水素類、フェノール、有機酸等  
(吸着イメージを次頁、図3に示す。)
- 随伴水に含まれる油分濃度、塩分濃度に左右されることなく吸着除去可能
- ハイブリッド型:有機ナノチューブの表面に磁性体を付与したタイプを保有(次頁、図4参照)。
- 重金属が吸着サイトを全て埋めるまで、再利用が可能。

# 有機ナノチューブの特徴

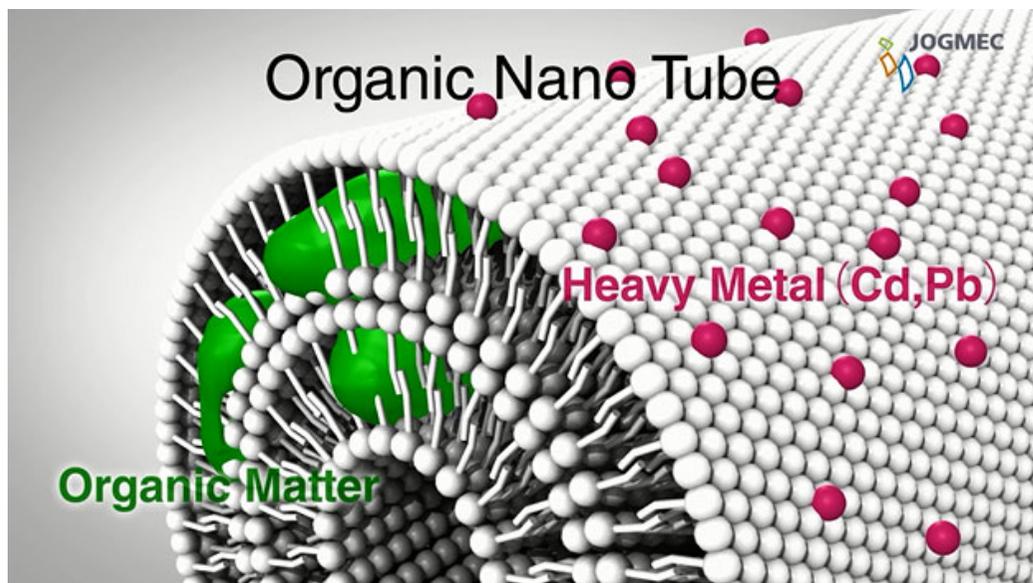


図3 有機ナノチューブによる重金属、水溶性有機物吸着イメージ

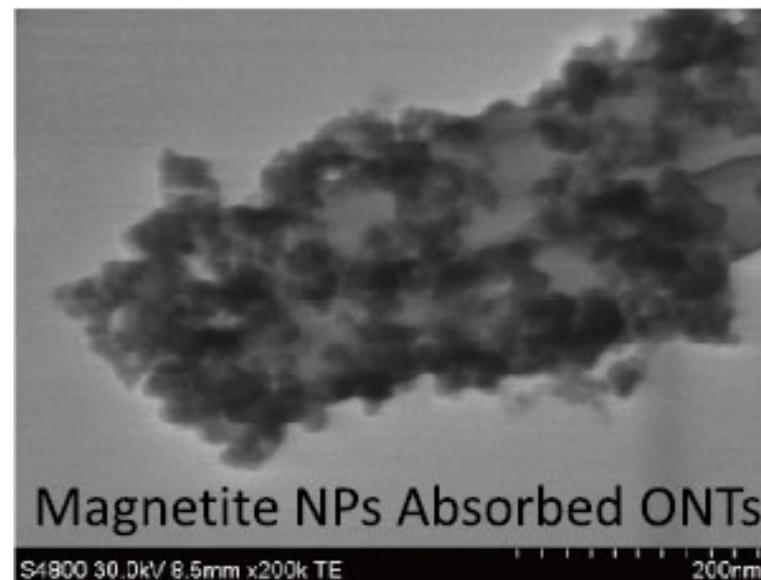


図4 ハイブリッド型有機ナノチューブ  
提供:(国研)産業技術総合研究所

# カドミウム、鉛の吸着実験結果

- 模擬水中のイオン成分比  
金属結合部位 : Mg : Ca : Cd : Pb = 10,000 : 29,000 : 92,000 : 7 : 4
- 有機ナノチューブを分散\*)させた後、金属塩の混合水溶液を加え、1時間攪拌した後No.5Bろ紙を用いて吸引ろ過。
- 模擬水+有機ナノチューブA又は磁性体付与有機ナノチューブ

表2 重金属吸着実験結果

	pH	Cd (ppm)	Pb (ppm)
模擬水	~ 6	0.22	0.84
有機ナノチューブA (10%)	~ 7	0.30	0.04
磁性体付与有機ナノチューブ (12%)	~ 8	0.16	0.04

\*)水酸化ナトリウム水溶液を加え、所定の濃度に水で希釈後、超音波を数分加えて分散。

# 水溶性有機物吸着実験結果

- 模擬随伴水(油分としてオクタンを使用)にフェノール10ppm、プロピオン酸100ppm相当を添加して混合。
- 有機ナノチューブを加えて振とう後、シリンジフィルターでろ過し分析

表2 水溶性有機物吸着実験結果

	pH	フェノール (ppm)	プロピオン酸 (ppm)
模擬随伴水	~ 4.1	12.5	141
有機ナノチューブ A	~ 9	~ 5	80
有機ナノチューブ B	~ 2	<1	114

# 実際の随伴水を使用した吸着実験

随伴水A成分	含有量 (mg/L)
pH	7
フェノール	2
塩素 (CL)	10,000
カルシウム (Ca)	500
マグネシウム (Mg)	20
ナトリウム (Na)	7,000
全石油系炭化水素 (TPH)	200

+

酢酸カドミウム	1ppm
硝酸鉛	1ppm

+

有機ナノチューブ A	10%
------------	-----

随伴水に重金属、有機ナノチューブの順に添加混合し、ろ過を実施し、ろ過水を分析

# 実際の随伴水を使用した吸着実験結果

表3 吸着実験結果

	pH	フェノール (ppm)	カドミウム (ppm)	鉛 (ppm)
随伴水	7	1.4	1.4	1.2
ろ過水	7-8	1.1	0.1	0.1

- フェノールの除去率は、約20%と低かった
- 随伴水中には他の金属イオンも多く存在する中、カドミウム及び鉛ともに0.1ppmまで除去が可能であった。

# 既存吸着剤との比較試験

随伴水B成分	含有量 (mg/L)
pH	8
フェノール	25
ナフタレン	1
カルシウム (Ca)	50
ナトリウム (Na)	7,000
全石油系炭化水素 (TPH)	100

+

酢酸カドミウム	0.9 ppm
硝酸鉛	0.9 ppm

+

有機ナノチューブ A	10%
or	
活性炭	10%
or	
キレート樹脂	10%

随伴水に重金属、各種吸着剤の順に添加混合し、ろ過を実施し  
ろ過水を分析

# 既存吸着剤との比較試験結果

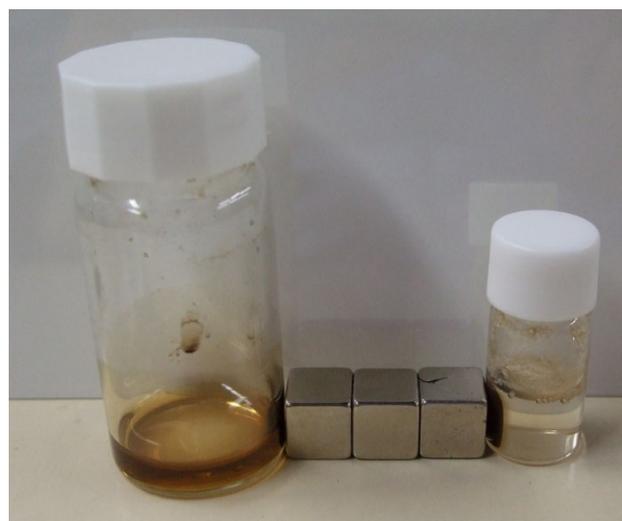
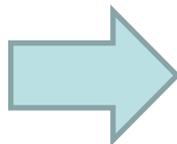
表4 比較実験結果

	カドミウム (ppm)	鉛 (ppm)
随伴水	1.00	0.76
有機ナノチューブ A	< 0.01	< 0.01
活性炭	0.02	0.01
キレート樹脂	0.04	0.03

- 既存吸着剤と比較し、有機ナノチューブは検出限界値以下まで、カドミウム、鉛とも除去可能であった。

# 有機ナノチューブに強磁性を付与

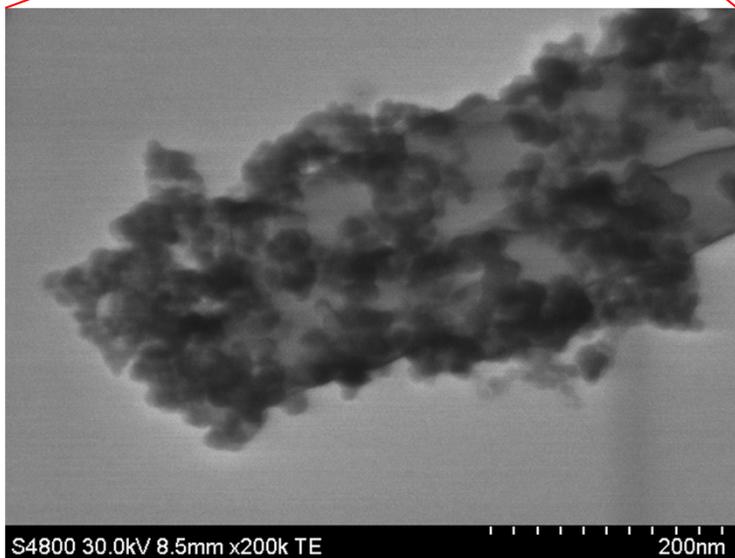
- 重金属等が吸着した有機ナノチューブの回収方法の一つとして、有機ナノチューブに強磁性を付与することによって、磁力で回収する方法を検討した。
- pHの調整により、簡易にマグネタイトナノ粒子を有機ナノチューブに付与できることが判明し特許出願。
- 次頁に磁性体を付与した有機ナノチューブの回収方法について写真で示す。



磁石により分離が可能



ろ過、水洗、乾燥後、再分散して使用可能



特願2016-560316、PCT/JP2015/082799 「ナノ複合材及びその製造方法並びに吸着剤及びその使用方法」

# 有機ナノチューブの再利用

- 有機ナノチューブに吸着した重金属の脱着が困難であることが実験により判明した。
- 一度吸着したアルカリ土類金属と重金属は、pH6以上で交換することが明らかになっていたことから、重金属を微量含有する随伴水では、吸着剤表面が重金属で飽和するまで繰り返し利用できることがわかった。
- また、同時に吸着する油分や有機物は熱水で除去可能であることがわかった。
- これらより、重金属等が吸着した有機ナノチューブを回収して、熱水洗浄することによって、再利用が可能となる。

## 課題等

- 全ての重金属類の吸着及び有機物の吸着は一部の物質に限られており、現状は、用途が限られる。
- 一方で、他材料との併用により、適用範囲は広がる可能性が考えられる。
- 有機ナノチューブの回収方法、再利用方法の実用的方法の確立が必要である。
- 有機ナノチューブの大量製造技術は(国研)産業技術総合研究所にて開発済みであることから、取扱性の向上を考慮した検討が必要。
- 材料自体は、実験室レベルのため高コスト。工業的生産及び利用性が向上すれば安価になると想定している。

## 想定される用途

- 随伴水のみならず、一般廃水等に含まれる重金属及び有機物の同時除去にも適用が期待される。
- 既存の水処理技術では取り除けない微量な重金属類及び有機物の吸着除去に有効であると思われる。

## 企業への期待

- 重金属、有機物、油分等微量含有排水処理において技術的課題がある場合に有効と思われる。
- 水処理技術を保有されている企業で、上述のような課題のある場合に本技術適用に向けた検討が期待される。

# 本技術に関する知的財産権(1)

- 発明の名称: ナノ複合材及びその製造方法並びに吸着剤  
及びその使用方法
- 特許番号: 特許第6528100号
- 出願番号: 特願2016-560316
- 特許権者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)  
(出願人) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
(JOGMEC)
- 発明者: AIST 小木曾真樹、青柳将  
JOGMEC 川村和幸、関野宏之

## 本技術に関する知的財産権(2)

- 発明の名称: 吸着剤並びにその使用方法及び製造方法
- 特許番号: 特許第6528101号
- 出願番号: 特願2016-560317
- 特許権者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(AIST)  
(出願人) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
(JOGMEC)
- 発明者: AIST 小木曾真樹、青柳将  
JOGMEC 川村和幸、関野宏之

## 産学連携の経歴

- 2014年-2015年 技術ソリューション事業として  
AISTとの委託研究

# お問い合わせ先

(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構  
総務部 知的財産推進課

TEL 03-6758-8020

e-mail [patent@jogmec.go.jp](mailto:patent@jogmec.go.jp)