

天然資源を利用した環境調和型金属分離材の開発

坂本大輔* 田島 尚* 鈴木義男** 田中幹也***

Development of Environmentally Conscious Metal Adsorbents Using Natural Resources

SAKAMOTO Daisuke*, TAJIMA Takashi*, SUZUKI Yoshio**, TANAKA Mikiya***

抄録

基材に天然資源であるセルロースを用い、液体キレート剤を含浸・架橋させるという簡便な方法で環境調和型の金属分離材を調製した。本分離材を用いて鉛イオン吸着実験を行った結果、初濃度0.1mmol/l、pH6.5以上において吸着率99%以上となり、ほぼ完全に鉛イオンを除去することができた。

キーワード：天然資源，セルロース，鉛イオン，分離，キレート

1. はじめに

従来、工場排水中からの重金属の除去には、石灰等の添加による凝集沈殿法が採用されている。しかし、この方法では厳しい基準値まで処理できないだけでなく、大量のスラッジも発生する。基準値以下まで除去するため、キレート樹脂等も使用されているが、樹脂や装置が高価格なうえ、使用後の樹脂の処分も問題となっている。

こうしたことから、使用後の樹脂の廃棄処分の容易とするため、近年、基材に天然高分子を用いた環境調和型キレート材の研究が進められている¹⁻³⁾。当所でも、基材に天然高分子であるセルロースを用いた金属分離材を調製し、その金属イオン吸着能について報告してきた^{4),5)}。

そこで、本研究では、基材として多孔質セルロースを使用し、液体キレート材を含浸・架橋させた金属分離材を調製し、その鉛イオン吸着性能について検討した。

2. 実験方法

2.1 金属分離材の調製

2.1.1 基材

使用後に分解されやすい天然資源としてセルロースを選定し、金属分離材の基材に適する素材を探索した。必要とされる条件として、バッチ式処理でも取扱いが容易な形状であること、反応性を高めるため表面積が大きいことが挙げられる。

本研究では、市販の多孔質セルロース(ビスコパール、レンゴー(株)製)を金属分離材の基材として選定した(図1)。基材の平均粒径は約2mmであり、内部の細孔は約100 μ mの独立孔が主体となっている⁶⁾。

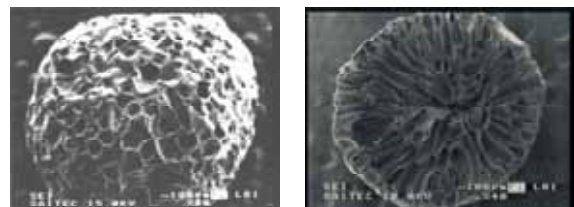


図1 セルロース基材の表面及び断面構造

* 環境技術部

** オリエンタル技研工業株式会社

*** 独立行政法人産業技術総合研究所

2.1.2 液体キレート剤

基材に含浸させる液体キレート剤として、図2に示す3種の試薬(オリエンタル技研工業(株)製)を使用した。いずれの試薬も、ジチオカルバミン酸系のキレート基を持ち、このキレート基は、多種の重金属と瞬時に結合する特徴がある。

なお、これらの試薬は、以下の様な配位結合により重金属類を吸着する⁷⁾。

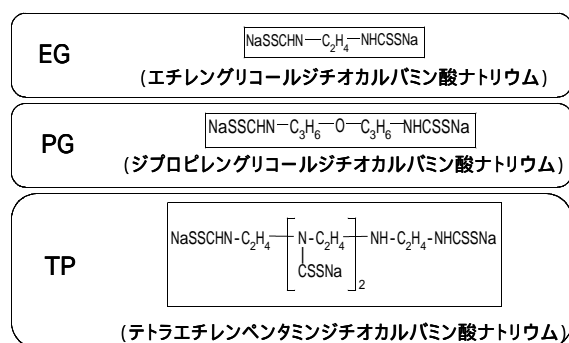


図2 液体キレート剤

2.1.3 金属分離材の調製方法

多孔質セルロースに液体キレート剤を室温で含浸させた。架橋剤として、生分解性材料であるEGD⁸⁾(エチレングリコールジグリシジルエーテル)を添加した。軽く攪拌した後、室温で72時間静置して架橋し、固体化した。試料を多量の超純水で洗浄して未架橋の液体キレート剤を除去した後、60℃で乾燥し、金属分離材(BP-TP)を調整した。

2.2 吸着実験

吸着実験では、1mmol/lの硝酸鉛と0.5mol/lの硝酸ナトリウムを混合した鉛イオン水溶液を使用した。鉛イオン水溶液を三角フラスコに取り、分離材を添加した後、25℃で24時間振とうした。その後、希釈し、常法によりICP発光分析装置(株)日立製作所製、P-4010)で水溶液中に残存する鉛イオン濃度を測定した。

なお、比較として、市販のキレート樹脂(松浦(株)製、Q-10R(粒径約500μm))を使用した。Q-10Rは、アクリル系樹脂の分離材であり、ジチオ

カルバミン酸系のキレート基を持つ⁹⁾。

3. 結果及び考察

3.1 液体キレート剤の吸着実験

金属分離材の調製に先立ち、液体キレート剤を選定するため、3種の液体キレート剤の鉛イオン吸着性能を検討した。実験は、初濃度1mmol/lの鉛イオン水溶液に、超純水で10倍に希釈した液体キレート剤を添加した。25℃で1時間振とうした後、静置し、上澄みの鉛イオン濃度を測定した。

測定結果を図3に示す。この結果より、3種の分離材のうち、1分子中に含まれるキレート基量の最も多いTP(図2参照)が、良好な吸着性能を示した。よって、TPを金属分離材の試薬として選定した。

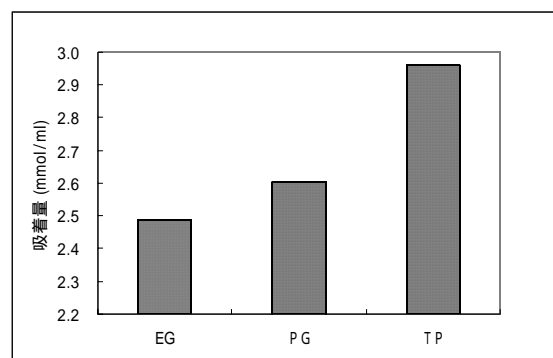
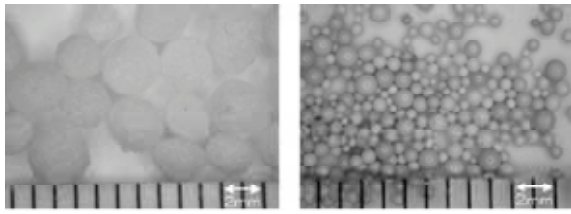


図3 液体キレート剤の鉛イオン吸着量

3.2 金属分離材の調製

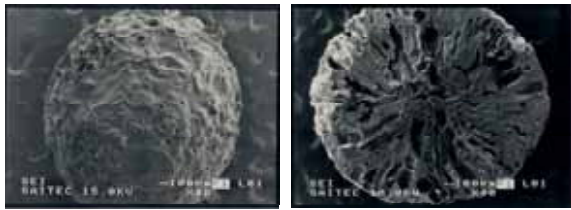
調製したBP-TP及び比較として使用した市販のQ10Rの写真を図4に示す。液体キレート剤をEGDで架橋させたBP-TPは、水中で振とうしても架橋物の剥離は見られず、安定した固体であった。セルロース素材は、水処理担体として使用すると担体同士の衝突等の物理的衝撃に弱いため、EGDと反応させ架橋させて物理的強度を増加させるという報告¹⁰⁾もあるように、本分離材でも架橋により基材強度が増加したと考えられる。

次に、BP-TPの表面及び断面のSEM像を図5に示す。基材に存在していた細孔に、液体キレート剤が架橋されている様子が確認できる。また、架橋物は基材表面だけでなく、内部まで導入されている。



試作品(BP-TP) 市販品(Q-10R)

図4 BP-TP及びQ-10R



表面 断面

図5 BP-TPのSEM像

3.3 鉛イオンの吸着実験

3.3.1 経時変化

調製した金属分離材(BP-TP)及び市販のキレート樹脂(Q10R)による鉛イオン吸着率の経時変化を測定した結果を図6に示す。

BP-TPは24時間で溶液中の鉛イオンをほぼ吸着することができた。一方、市販のQ10Rは6時間でほぼ吸着されている。

この吸着速度の差は、図4に示されているように、BP-TPは市販品と比較して粒径が大きく、単位重量当たりの表面積が小さいためと思われる。

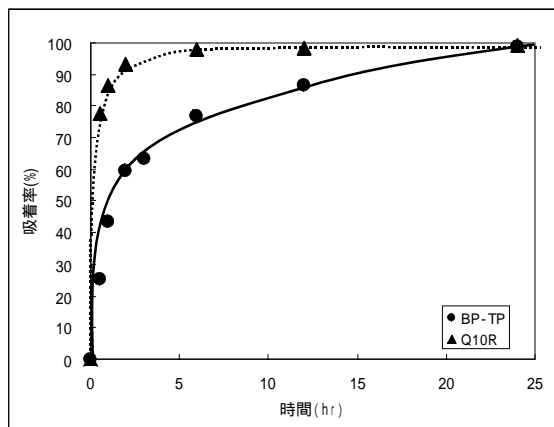


図6 鉛イオン濃度の経時変化

3.3.2 pH依存性

次に、BP-TP、Q10Rを使用して、鉛イオンの吸着除去率と平衡pHの関係を測定した。鉛イオンの初濃度を1mmol/l(約200ppm)、0.1mmol/l(約20ppm)としたときの結果をそれぞれ図7、図8に示す。なお、初濃度1mmol/lの実験では、BP-TPの重量を0.4gと2倍にして実験した結果も併せて示す。

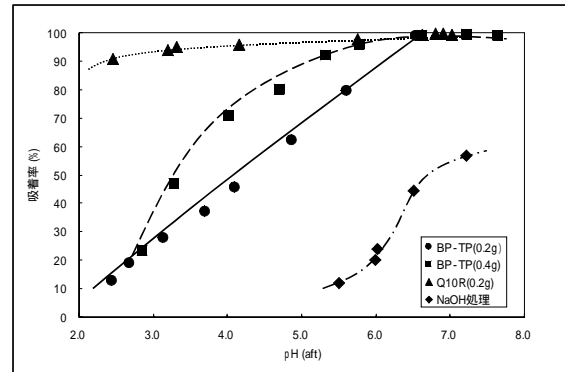


図7 吸着率とpHの関係(初濃度1mmol/l)

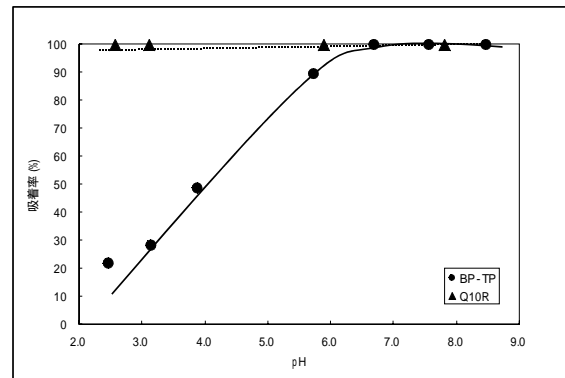


図8 吸着率とpHの関係(初濃度0.1mmol/l)

図7よりBP-TP(0.2g)では、pHが6以上で吸着率が90%以上と良好な吸着特性を示した。BP-TPの重量を2倍にすることにより、pH5以上で吸着率90%以上となった。一方、市販品はpHを変化させても吸着率に変化は見られなかった。

比較として、従来行われているアルカリ処理による除去方法の結果を併せて示した。水酸化ナトリウムの添加により、鉛は水酸化物として沈殿し除去される。この方法では、pHが7以上の領域において、55%程度除去されるにすぎない。

また、図8よりBP-TPは、鉛イオンの初濃度

が0.1mmol/l(約20ppm)と低いときには、pH6.5以上で吸着率99%以上(残存濃度0.05ppm以下)とほぼ完全に鉛イオンを除去可能であった。

いずれの濃度であっても、BP-TPは酸性領域で吸着率は低いが、吸着した鉛イオンの脱離という点まで考慮すると、BP-TPは市販品よりも容易に鉛イオンを回収できるという特徴がある。

3.4 EPMAによるマッピング

鉛イオンを吸着させたBP-TPの吸着状態を観察するため、X線マイクロアナライザ(EPMA)(日本電子(株)製、JXA-8900M)による各種元素のマッピングを行った。なお、観察した試料は、BP-TPを初濃度1mmol/lの鉛イオン水溶液に24時間浸漬させ、60℃で24時間乾燥させた後、切断したものを使用した。マッピング像を図9に示す。

キレート基の主成分である硫黄(S)が分布している箇所には鉛イオンが存在しており、キレート基による吸着が確認された。また、鉛イオンは基材の表面で吸着されるものの、内部までは吸着されていない。このため、図6に示されているように、市販品と比較して単位重量当たりの表面積が小さいBP-TPは、鉛イオンの吸着に時間を要したと推察される。

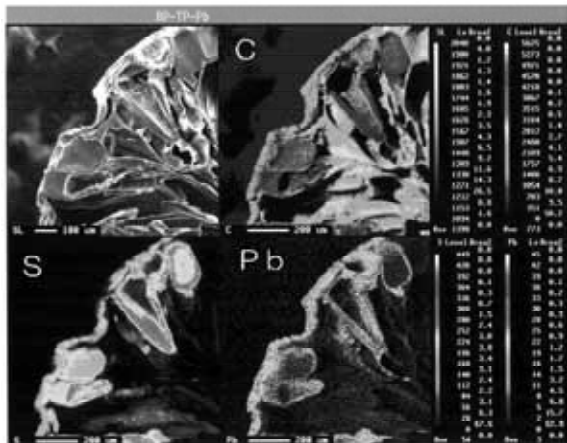


図9 EPMAによるマッピング

4.まとめ

(1) 基材に天然資源であるセルロースを用い、液体キレート剤を含浸・架橋させるという簡便な方法で環境調和型の金属分離材を調製した。

(2) 本分離材を用いて鉛イオン吸着実験を行った結果、初濃度0.1mmol/l、pH6.5以上において吸着率99%以上となり、ほぼ完全に鉛イオンを除去することができた。

(3) キレート基は基材の内部まで導入されているが、鉛イオンは基材の表面で吸着していることが確認された。

謝辞

本研究を進めるにあたり客員研究員として御指導頂きました東洋大学の石井茂助教授に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 犬養吉成：環境にやさしい吸着材, AIST Today, 12, (2001)15
- 2) 三原允武：キレート繊維と吸着材, 機能材料, 22, 4(2002)26
- 3) 井上勝利他：バイオマス廃棄物を有効活用した重金属含有廃水の処理技術, 産業と環境, 31, 9(2002)75
- 4) 坂本大輔, 鈴木義男：有害金属の回収を目的とした生分解性分離材の開発, 埼玉県工業技術センター研究報告, 4, (2002)192
- 5) 坂本大輔, 鈴木義男, 矢嶋龍彦：天然資源を利用した金属分離材の合成と高機能化に関する研究, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 1, (2003)16
- 6) レンゴー(株), テクニカルインフォメーションビスコパール
- 7) 鈴木義男他：飛灰対策, エヌ・ティ・エス(1998)18
- 8) 筏義人編：生分解性高分子, 高分子刊行会(1994)19
- 9) 公害防止の技術と法規編集委員会：公害防止の技術と法規, 丸善(2003)258
- 10) 廣戸三佐雄他：セルロースのエチレングリコールジグリシジルエーテル架橋処理によるセルラーゼに対する安定化, J. Appl. Glycosci., 49, 3(2002)313